



KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**2-SİYANOĞUANİDİN TEMELLİ METAL
KOMPLEKSLERİ VE BUNLARIN ANTİOKSİDAN
KAPASİTELERİNİN İNCELENMESİ**

SEDA NUR KERTMEN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

KAHRAMANMARAŞ 2017

T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

2-SİYANOĞUANİDİN TEMELLİ METAL
KOMPLEKSLERİ VE BUNLARIN ANTIOKSİDAN
KAPASİTELERİNİN İNCELENMESİ

SEDA NUR KERTMEN

Bu tez
Kimya Anabilim Dalında
YÜKSEK LİSANS
derecesi için hazırlanmıştır.

KAHRAMANMARAŞ 2017

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü öğrencisi Seda Nur KERTMEN tarafından hazırlanan “2-SİYANOĞUANİDİN TEMELLİ METAL KOMPLEKSLERİ VE BUNLARIN ANTİOKSİDAN KAPASİTELERİNİN İNCELENMESİ” adlı bu tez, jürimiz tarafından 24/05/2017 tarihinde oy birliği ile Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Muhammet KÖSE (DANIŞMAN)

Anorganik kimya, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Prof. Dr. Mehmet SÖNMEZ (ÜYE)

Anorganik Kimya, Gaziantep Üniversitesi

Prof. Dr. Mehmet TÜMER (ÜYE)

Anorganik kimya, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. MUSTAFA ŞEKKELİ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

SEDA NUR KERTMEN

Bu çalışma KSÜ Bilimsel Araştırma Birimi tarafından desteklenmiştir BAP Proje No: 2016/6-16 YLS.

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

2-SİYANOĞUANİDİN TEMELLİ METAL KOMPLEKSLERİ VE BUNLARIN ANTIOKSİDAN KAPASİTELERİNİN İNCELENMESİ

SEDA NUR KERTMEN

ÖZET

Bu tez çalışmasında, 2-siyanoguanidinden türetilen yeni Cu(II) ve Ni(II) metal kompleksleri sentezlendi ve yapıları spektroskopik ve analitik yöntemlerle karakterize edildi. Komplekslerin moleküler yapıları tek kristal X-ışını kırınımı çalışmaları ile belirlendi. Tüm komplekslerin yapılarında, Cu(II) veya Ni(II) iyonları dört koordinatlı olup yaklaşık olarak kare düzlem geometrilidir. 2-Siyanoguanidinden türetilen ligandlar, alkol çözücü molekülünün Cu(II) veya Ni(II) iyonlarının nükleofilik katılması ile oluşmuştur. Metal komplekslerinin kristal yapılarının hidrojen bağları ile kararlı hale geldiği görülmüştür. Yapısal olarak karakterize edilen komplekslerin antioksidan aktiviteleri DPPH radikal temizleme ve CUPRAC yöntemleri ile değerlendirildi. Kompleksler antioksidan aktivite sergilemekle birlikte, aktiviteleri standart antioksidanlardan (Vitamin C ve trolox) çok daha düşüktür.

Anahtar Kelimeler: Cu(II) veya Ni(II) kompleksleri, 2-Siyanoguanidin, X-ışını kırınımı, Antioksidan

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı, 24/05/2017

Danışman: Doç. Dr. Muhammet KÖSE

Sayfa Sayısı:79

2-CYANOGUANIDINE BASED METAL COMPLEXES AND THEIR ANTIOXIDANT PROPERTIES

(M.Sc. THESIS)

SEDA NUR KERTMEN

ABSTRACT

In this thesis, new Cu(II) and Ni(II) metal complexes derived from 2-siyanoguanidin were synthesized and their structures were characterised by spectroscopic and analytical methods. Molecular structures of the complexes were determined by single crystal X-ray diffraction studies. In the structures of all complexes, the Cu(II) or Ni(II) ions are four-coordinate with an approximate square planar geometry. The ligands derived from 2-siyanoguanidin formed *via* nucleophilic addition of alcohol solvent molecule in the presence Cu(II) or Ni(II) ions. The structure of the metal complexes were stabilised by hydrogen bond interactions. Antioxidant activity of the structurally characterised complexes were evaluated by DPPH radical scavenging and CUPRAC methods. The complexes exhibit antioxidant activity, however, their activities were much lower than standard antioxidants (Vitamin C and trolox).

Key Words: Cu(II) veya Ni(II) complexes, 2-Siyanoguanidin, X-ray diffraction, Antioksidant

Kahramanmaraş Sütçü Imam University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry, 24/05/2017

Supervisor: Doç. Dr. Muhammet KÖSE

Page number: 79

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimi boyunca ilminden faydalandığım, insani ve ahlaki değerleri ile de örnek edindiğim, yanında çalışmaktan onur duyduğum ve ayrıca tecrübelerinden yararlanırken göstermiş olduğu hoşgörü ve sabırdan dolayı, tez danışmanım sayın hocam **Doç.Dr. Muhammet KÖSE**'ye,

Tez çalışmalarım süresince mesleki deneyimiyle bana her türlü konuda yardımcı olan sayın hocam **Prof.Dr. Ferhan TÜMER**'e (Kimya Bölüm Başkanı) ve sayın hocam **Prof.Dr. Mehmet TÜMER**'e,

Her zaman desteklerini hissettiğim ve yanımda olduklarına inandığım değerli arkadaşlarım **Hülya KÖSE** ve **Hatice Sarıtürk**'e,

Laboratuvar çalışmalarımda kullanılan sarf malzemeler için finansal desteği sağlayan Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi Başkanlığı'na (**BAP**) (Proje No: 2016/6-16 YLS)'ye,

Bu günlere gelmemde büyük pay sahibi olan, her zaman varlıklarını arkamda hissettiğim, maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen çok değerli **AİLEME**,

Sağlamış oldukları destek ve yardımlarından dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Seda Nur KERTMEN

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
TABLolar DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
1.1. Siyanoguanidin.....	2
1.1.1. 1-Siyanoguanidin Kimyası	3
1.1.2. Karbamoyilguanidin Kimyası	5
1.1.3. 1-Amidino-O-Alkilüre Kimyası	8
1.2. Önceki Çalışmalar	8
1.3. Tezin Amacı	20
2. MATERYAL VE METOT	21
2.1. Materyal	21
2.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	21
2.1.2. Kullanılan cihazlar.....	21
2.2. Metot	22
2.2.1. [Cu(L- ⁿ Pen) ₂].2ClO ₄ kompleksinin sentezi	22
2.2.2. [Ni(L- ⁿ Pen) ₂].2ClO ₄ kompleksinin sentezi.....	23
2.2.3. [Cu(L- ⁱ Pen) ₂].2ClO ₄ kompleksinin sentezi	24
2.2.4. [Ni(L- ⁱ Pen) ₂].2ClO ₄ kompleksinin sentezi	25
2.2.5. [Ni(L- ⁿ Pen) ₂] kompleksinin sentezi.....	26
2.2.6. [Ni(L- ⁱ Pen) ₂] kompleksinin sentezi	27
2.2.7. [Cu(L- Naph) ₂].2ClO ₄ kompleksinin sentezi (S7).....	28
2.2.8. [Ni(L- Naph) ₂].2ClO ₄ kompleksinin sentezi	29
2.2.9. DPPH radikal temizleme aktivitesi	29
2.2.10. Antioksidan Kapasitesini Azaltan CUPRAC İyon Çalışması	30
3. BULGULAR VE TARTIŞMALAR	31
3.1. Komplekslerin FT-IR spektral çalışmaları	33
3.2. Cu(L- ⁿ Pen) ₂]2(ClO ₄) kristal yapısı.....	35

3.3.	[Ni(L- ⁿ Pen) ₂] ₂ (ClO ₄) kristal yapısı.....	37
3.4.	[Cu(L- ⁱ Pen) ₂] ₂ (ClO ₄) kristal yapısı.....	40
3.5.	[Ni(L- ⁱ Pen) ₂] ₂ (ClO ₄) kristal Yapısı.....	42
3.6.	[Ni(L- ⁿ Pen) ₂] kristal yapısı.....	45
3.7.	[Ni(L- ⁱ Pen) ₂] kristal yapısı	48
3.8.	[Cu(L-O) ₂] kristal yapısı	50
3.9.	Bileşiklerin antioksidan aktiviteleri	52
3.9.1.	DPPH radikal temizleme aktivitesi	52
3.9.2.	CUPRAC metodu ile metal komplekslerinin antioksidan aktiviteleri.....	55
4.	ŞONUÇLAR VE ÖNERİLER	58
	ÖZGEÇMİŞ.....	62
	EKLER	64

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

°C:	Derece Santigrat
G:	Gram
mL:	Mililitre
mmol:	Milimol
cm:	Santimetre
nm:	Nanometre
% :	Yüzde
EtOH:	Etil alkol
MeOH	Metil alkol
DMF:	Dimetilformamid
E.N. :	Erime noktası
M.A. :	Molekül ağırlığı
FT-IR:	Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
UV-Vis. :	Ultraviyole Görünür Alan Spektroskopisi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1 Siyanoguanidin türevleri.	2
Şekil 2 Biguanidin ve melamin.	3
Şekil 3 1-siyanoguanidinin numaralandırılmış şekli.	3
Şekil 4 Elektron dağılımı gösterilen 1-siyanoguanidin.	4
Şekil 5 1-siyanoguanidinin donör atomları.	5
Şekil 6 1-siyanoguanidinin hidrolizi.	5
Şekil 7 Biguanid ve biuret.	6
Şekil 8 Biguanid türevleri.	7
Şekil 9 1-karbamoyilguanidin formları.	8
Şekil 10 1-amidino-O-alkylureas ve 1-amidino-3-alkylureas.	8
Şekil 11 d orbitallerinin kare düzlem düzenlemede enerji seviyeleri.	9
Şekil 12 Siyanoguanidin, bakır kompleksi ve alkol reaksiyonu.	9
Şekil 13 Ligand Oluşumu.	10
Şekil 14 $[\text{Cu}(\text{cnge-OCH}_3)_2](\text{sac})_2$ 'nin sentrosimetrik görünümü.	11
Şekil 15 $[\text{Ni}(\text{cnge-OCH}_3)_2](\text{sac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'nun moleküler yapısının gösterimi.	11
Şekil 16 (1, 0, 2) düzlemine dik $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2]\text{Cl}_2$ yapısı.	12
Şekil 17 $[\text{Cu}(\text{L}^{1e})_2]^{2+}$ yapısı.	13
Şekil 18 $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2](\text{ClO}_4)_2$ ve $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2](\text{ClO}_4)_2$ komplekslerinin geometrik yapıları.	13
Şekil 19 Hidrojen bağ etkileşimlerini gösteren $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2](\text{ClO}_4)_2\text{MeOH}$ diyagramı.	14
Şekil 20 Kompleksin moleküller yapısı.	14
Şekil 21 $[\text{Cu}(\text{II})(1\text{-phenylamidino-O-i-butylurea})\text{tn}]^{2+}$ 'ın tahmin edilen yapısı.	15
Şekil 22 $[\text{Cu}(\text{II})(1\text{-amidino-O-2-ethoxyethylurea})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$ ' nun yapısı.	16
Şekil 23 $[\text{CuL}^{3m}][\text{MeOSO}_3]_2$ 'nin paralel şekillenmesi.	17
Şekil 24 $[\text{CuL}^e][\text{EtOSO}_3]_2$ 'nin paralel şekillenmesi.	17
Şekil 25 Metformin platinyum (IV) 'ün perspektif görünüşü.	18
Şekil 26 Pd^{11} kompleksinin kristal paket yapısı.	19
Şekil 27 Pd^{11} kompleksinin ORTEP diyagramı.	19
Şekil 28 Komplekslerin sentezi.	20
Şekil 29 $[\text{Cu}(\text{L}^n\text{Pen})_2] \cdot 2\text{ClO}_4$ kompleksinin sentezi.	22
Şekil 30 $[\text{Ni}(\text{L}^n\text{Pen})_2] \cdot 2\text{ClO}_4$ kompleksinin sentezi.	23
Şekil 31 $[\text{Cu}(\text{L}^i\text{Pen})] \cdot 2\text{ClO}_4$ kompleksinin sentezi.	24
Şekil 32 $[\text{Ni}(\text{L}^i\text{Pen})] \cdot 2\text{ClO}_4$ kompleksinin sentezi.	25
Şekil 33 $[\text{Ni}(\text{L}^n\text{Pen})]$ kompleksinin sentezi.	26
Şekil 34 $[\text{Cu}(\text{L-Naph})_2] \cdot 2\text{ClO}_4$ kompleksinin sentezi.	28
Şekil 35 $[\text{Ni}(\text{L-Naph})_2] \cdot 2\text{ClO}_4$ kompleksinin sentezi.	29
Şekil 36 Komplekslerin sentez şeması.	31
Şekil 37 $[\text{Ni}(\text{L}^n\text{Pen})_2]$ ve $[\text{Ni}(\text{L}^i\text{Pen})_2]$ kompleksleri sentezi.	32
Şekil 38 $[\text{Cu}(\text{L-O})_2]_2(\text{ClO}_4)$ kompleksin sentezi.	33
Şekil 39 $[\text{Cu}(\text{L}^n\text{Pen})_2]_2(\text{ClO}_4) \cdot 2\text{DMF}$ 'nin moleküler yapısı.	35
Şekil 40 $[\text{Cu}(\text{L}^n\text{Pen})_2]_2(\text{ClO}_4) \cdot 2\text{DMF}$ 'nin yapı içindeki hidrojen bağlama ağı.	37
Şekil 41 $[\text{Ni}(\text{L}^n\text{Pen})_2]_2(\text{ClO}_4) \cdot 2\text{DMF}$ moleküler yapısı.	38
Şekil 42 $[\text{Ni}(\text{L}^n\text{Pen})_2]_2(\text{ClO}_4) \cdot 2\text{DMF}$ paketleme diyagramı.	39
Şekil 43 $[\text{Cu}(\text{L}^i\text{Pen})_2]_2(\text{ClO}_4) \cdot 2\text{MeOH}$ 'nin moleküler yapısı.	41
Şekil 44 $[\text{Cu}(\text{L}^i\text{Pen})_2]_2(\text{ClO}_4) \cdot 2\text{MeOH}$ kompleksinin paket diyagramı.	42

Şekil 45 $[\text{Ni}(\text{L}^{\text{i}}\text{Pen})_2]_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ moleküler yapısı.....	43
Şekil 46 $[\text{Ni}(\text{L}^{\text{i}}\text{Pen})_2]_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ paket diyagramı.....	45
Şekil 47 $[\text{Ni}(\text{L}^{\text{n}}\text{Pen})_2]$ moleküler yapısı.....	46
Şekil 48 $[\text{Ni}(\text{L}^{\text{n}}\text{Pen})_2]$ 'ün paket diyagramı.....	48
Şekil 49 $[\text{Ni}(\text{L}^{\text{n}}\text{Pen})_2]$ moleküler yapısı.....	49
Şekil 50 Hidrojen bağ etkileşimlerini gösteren $[\text{Ni}(\text{L}^{\text{n}}\text{Pen})_2]$ paket diyagramı.....	50
Şekil 51 $[\text{Cu}(\text{L}-\text{O})_2]_2(\text{ClO}_4)_2$ kompleksinin moleküler yapısı.....	51
Şekil 52 $[\text{Cu}(\text{L}-\text{O})_2]_2(\text{ClO}_4)_2$ kompleksinin istiflenme diyagramı.....	52
Şekil 53 % İnhibisyon değerleri.....	53
Şekil 54 % İnhibisyon değerleri.....	54
Şekil 55 % İnhibisyon değerleri.....	54
Şekil 56 Metal komplekslerinin CUPRAC eğrisi.....	55
Şekil 57 Metal komplekslerinin CUPRAC eğrisi.....	56
Şekil 58 Metal komplekslerinin CUPRAC eğrisi.....	57



TABLULAR DİZİNİ

Tablo 1. Kimyasal Maddeler	21
Tablo 2. Infrared Spektrumu Verileri	34
Tablo 3. [Cu(L- ⁿ Pen) ₂] ₂ (ClO ₄)·2DMF için kristalografik veriler	36
Tablo 4. [Cu(L- ⁿ Pen) ₂] ₂ (ClO ₄)·2DMF için seçilen bağ uzunlukları [Å] ve açılar [°].	36
Tablo 5. [Cu(L- ⁿ Pen) ₂] ₂ (ClO ₄)·2DMF için hidrojen bağ parametreleri.....	37
Tablo 6. [Ni(L- ⁿ Pen) ₂] ₂ (ClO ₄)·2DMF için kristalografik veriler.....	38
Tablo 7. [Cu(L- ⁿ Pen) ₂] ₂ (ClO ₄)·2DMF için seçilen bağ uzunlukları [Å] ve açılar [°].	39
Tablo 8. [Ni(L- ⁿ Pen) ₂] ₂ (ClO ₄)·2DMF için hidrojen bağ parametreleri	40
Tablo 9. [Cu(L- ⁱ Pen) ₂] ₂ (ClO ₄)·2MeOH için kristalografik veriler	41
Tablo 10. [Cu(L- ⁱ Pen) ₂] ₂ (ClO ₄)·2MeOH için seçilen bağ açıları [°] ve uzunlukları [Å]....	42
Tablo 11. [Cu(L- ⁱ Pen) ₂] ₂ (ClO ₄)·2MeOH için hidrojen bağ parametreleri.....	42
Tablo 12. [Ni(L- ⁱ Pen) ₂] ₂ (ClO ₄)·2(CH ₃) ₂ CO için kristalografik veriler.....	44
Tablo 13. [Ni(L- ⁱ Pen) ₂] ₂ (ClO ₄)·2(CH ₃) ₂ CO'ni seçilmiş bağ uzunlukları [Å] ve açıları [°]	44
Tablo 14. [Ni(L- ⁱ Pen) ₂] ₂ (ClO ₄)·2(CH ₃) ₂ CO hidrojen bağ parametreleri	45
Tablo 15. [Ni(L- ⁿ Pen) ₂] için kristalografik veriler	46
Tablo 16. [Ni(L- ⁿ Pen) ₂] için seçilmiş bağ uzunlukları [Å] and açıları [°]	47
Tablo 17. [Ni(L- ⁿ Pen) ₂] için hidrojen bağ parametreleri.....	48
Tablo 18. [Ni(L- ⁱ Pen) ₂] için kristalografik veriler.....	49
Tablo 19. [Ni(L- ⁱ Pen) ₂] için seçilmiş bağ uzunlukları [Å] ve açıları [°]	50
Tablo 20. [Cu(L-O) ₂] ₂ (ClO ₄) kompleksi için kristalografik veriler.....	51
Tablo 21. [Cu(L-O) ₂] ₂ (ClO ₄) için seçilmiş bağ uzunlukları [Å] ve açıları [°].....	52
Tablo 22. Cu(II) ve Ni(II) komplekslerinin DPPH metotları ile IC ₅₀ (mg/mL) değerleri... 53	
Tablo 23. Cu(II) ve Ni(II) komplekslerinin DPPH ile IC ₅₀ (mg/mL) değerleri.	54
Tablo 24. Cu(II) ve Ni(II) komplekslerinin DPPH ile IC ₅₀ (mg/mL) değerleri.	55
Tablo 25. Bileşiklerin TEAC _{CUPRAC} değerleri.....	56
Tablo 26. Metal komplekslerinin TEAC _{CUPRAC} verileri.....	57
Tablo 27. Bileşiklerin TEAC _{CUPRAC} verileri.....	57

1. GİRİŞ

Koordinasyon bileşiği veya metal bileşiği merkez atom olarak bir ya da birden fazla metal atomu veya iyonu ve metale bağlı ligandlardan oluşmuş yapılardır. Ligand (ya da kompleks birimi), metale elektron vererek kompleks oluşturur. Metal içeren bileşiklerin birçoğu, özellikle geçiş metalleri içerenler koordinasyon bileşikleridir. Koordinasyon kimyası, farklı endüstrilerde kullanılan çeşitli kompleks bileşik alternatifini sağlar. Koordinasyon bileşiklerinin malzeme ve metalürji, tıbbi bilimler gibi alanlardaki uygulamaları oldukça önemlidir.

Birçok biyolojik bileşik koordinasyon kompleksidir. Yaygın olarak bilinen ve doğada bulunan bileşiklerden bazıları hemoglobin, klorofil ve B12 vitamindir. Vücudumuzda bir çok biyolojik prosesle üretilen ve tüketilen sayısız koordinasyon bileşiği vardır. Bitkilerde fotosentezin gerçekleşmesi için magnezyum-porifin kompleksi olan klorofile ihtiyaç vardır. Vücudumuzda yaşam proseslerini katalizleyen birçok enzim koordinasyon kompleksidir. Karboksipeptidaz sindirim prosesini katalizleyen ve enzim gibi rol oynayan koordinasyon bileşiklerinin biridir.

Koordinasyon bileşiklerini spesifik renklere sahiptir bu yüzden endüstride yoğun renklendirmelerde kullanılır. Fitalosiyanın boyalarda ve pigment endüstrisinde kumaşlara özel renkler vermek için kullanılan bir koordinasyon kompleksidir. Bazı siyanid bileşiklerini yüzeylerde koruyucu tabakayı elektrokaplama için kullanılır. Fotoğrafçılıkta da koordinasyon bileşiklerinin uygulamaları bulunmaktadır. Polimer endüstrisindeki koordinasyon bileşiklerinin uygulamaları popüler olmaya başlamıştır.

Metallerin kendi filizlerinden ekstraksiyonunda koordinasyon bileşiklerinin uygulamaları son günlerde yaygınlaşmaya başlamıştır. Nikel ve kobaltın ekstraksiyonu bu bileşiklerinin kullanımıyla ilgilidir. Bu metaller hidro metalürjik proseslerle ayrılırken kompleks iyonlarına ihtiyaç vardır.

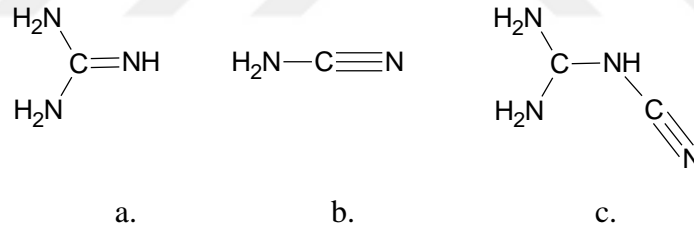
İlaç endüstrisinde de bu bileşiklere çok ihtiyaç vardır. Serbest radikaller canlıda yağlar ve proteinler gibi temel besinlerin oksidatif bozunması sonucu oluşabilmektedir. Bununla birlikte en zararlı radikaller hücrede enerji elde edilme işlemi (oksidatif solunum) oksijenden oluşan süperoksit radikalleridir. Süperoksit radikalleri hidrojen peroksit ve hidroksil radikallerine dönüşüp reaktif oksijen türlerini meydana getirir. Bu reaktif türler hücre bileşenlerine zarar verir. Sağlıklı hücre antioksidan sistemleri ve enzimler sayesinde bu reaktif türleri süpürme özelliği gösterip hücre bileşenlerini korumaktadır. Herhangi bir sebepten dolayı bu dengenin bozulması ve antioksidan

mekanizmasının yetersiz gelmesi durumunda ilaç tedavisi gerektirir. Son yıllarda düşük molekül ağırlıklı ve toksisitesi az olan metal kompleksleri metalo-ilaç olarak kullanımı üzerine çalışmalar gittikçe artmaktadır. Titanosen diklorid ve Ru(III) bileşikleri klinik olarak kullanılmaktadır. Gd(III) kompleksleri ise toksiklerinin azaltılmasıyla birlikte MRI kontrast maddesi olarak kullanılmaktadır. Au antiartritik ve Bi antiülser ilaçları olarak kullanılmaktadır. Biyokimyadaki metallerin rolleri hakkında geniş bilgiye sahip olmak yeni ilaç dizaynlarına olanak sağlayacaktır.

Gün geçtikçe daha çok koordinasyon bileşiği sentezlenmekte ve bilim adamları ve mühendisler metal bileşiği gerektiren prosesler üzerinde durmakta ve çalışmalarını geliştirmektedir. Koordinasyon kimyasındaki ilerleme sadece reaksiyonların termodinamiğini anlamaya bağlı değildir, aynı zamanda biyolojik olarak metal komplekslerinin kinetiğini bilmeyi de gerektirir.

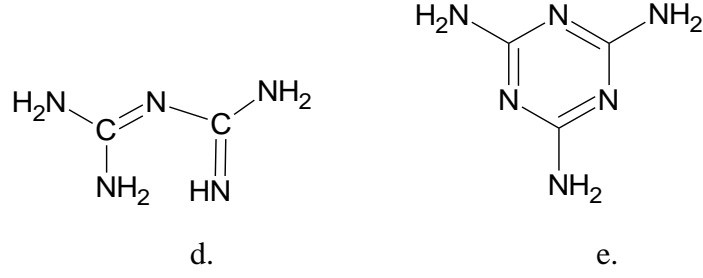
1.1. Siyanoguanidin

Azotun karbona oranının 1:1 olduğu moleküller, dahası siyanoguanidin (a) ve türevlerini içeren bileşikler modern kimya endüstrisinde rol almışlardır. Bu bileşiğin siyanamid (b) ve 1- siyanoguanidin (c) şeklinde formları mevcuttur.



Şekil 1 Siyanoguanidin türevleri.

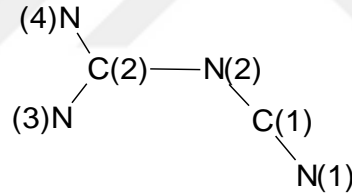
Siyanamid temel olarak 1- siyanoguanidine öncü olarak kullanılsa da gübre olarak ve alkol tedavisinde de kullanımı vardır. 1-Siyanoguanidin çok sayıda polimer ve reçine olarak sentezlenir. Bazen bunların akıcılığını ve yangın geciktirici özelliklerini artırmak için kullanılır. Guanidin tuzlarının diğer uygulamaları biguanidin (d) ve melamindir (e). (Şekil 2).



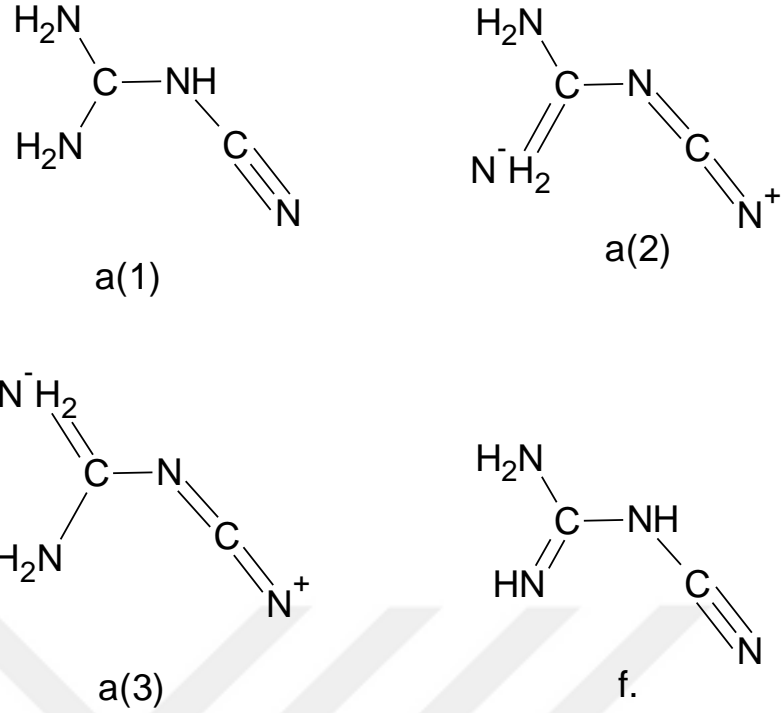
Şekil 2 Biguanidin ve melamin.

1.1.1. 1-Siyanoguanidin Kimyası

1-siyanoguanidin siyanamid türevidir ve ilk olarak Beilstein and Geutner tarafından siyanamidin sulu çözeltisini buharlaştırırken gözlemlenmiştir. Siyanamidin alkalın çözeltisinin (pH 8-9) 80°C’de 2 saat ısıtılmasıyla endüstriyel boyutta üretilmiştir. Siyanamid 48 saat boyunca 48°C’de erimiş duruma ulaştığında madde gereken formu almıştır. 1-siyanoguanidin 208-211°C’de eriyen beyaz katı bir maddedir. %97 Saflıkta ve sudan yeniden kristallendirilmeye uygundur. Orta derecede etanolde, düşük derecede asetonda çözünür. Siyanoguanidin kristal ve moleküler yapısı tek kristal X-ışını kırınım ve nötron kırınım yöntemleriyle belirlenmiştir. Hidrojen atomlarının pozisyonları doğru olarak belirlenmiştir [1] (Şekil 3).



Şekil 3 1-siyanoguanidininin numaralandırılmış şekli.

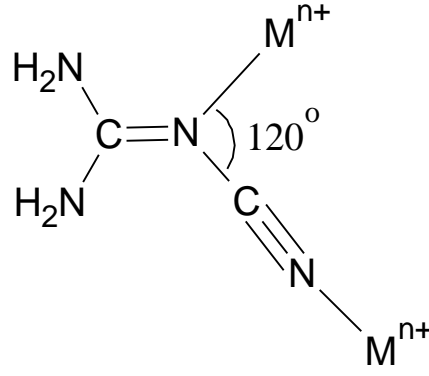


Şekil 4 Elektron dağılımı gösterilen 1-siyanoguanidin.

Hidrojen atomu içeren 1-siyanoguanidin molekülü düzlemseldir ve her iki uzunluğu ve açısı C-N iskeletine doğru geniş elektron dekolizasyonunu ortaya çıkarır. Bunlar 1-siyanoguanidin ile ilgili a(1)'in elektron dağılımını tam olarak göstermediğini, a(2) ve a(3) gibi diğer formların elektron yapısına katkıda bulunduğunu göstermektedir (Şekil 4).

Siyanoguanidinin yapısındaki azot atomları üzerinde geçiş metali ile kompleks oluşturma potansiyeline sahiptir. Nitril ya da imino azotları üzerinde N(1) ve N(2) olmak üzere bir elektron çiftinin katılımıyla bağlanma gerçekleşebilir. Metal iyonlarına bağlanmak her iki azotun sp^2 hibridize olduğu gibi amino azotlarına doğru mümkün değildir. Amino azot atomları C-N iskeleti gibi aynı düzleme uzanmaktadır. Azot atomları üzerindeki elektron çifti delokalize olmuştur ve katılım için uygun değildir [1].

1-Siyanoguanidin N(1) veya N(2) ile metal iyonuna bağlanan bir monodentat ligant gibi fonksiyon gösterir ya da N(1) ve N(2)'nin her ikisini kullanarak iki metal iyonlu köprüleme yapan bidentat gibi davranabilir (Şekil 5).

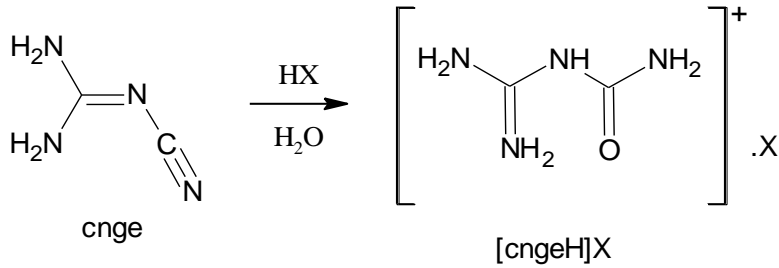


Şekil 5 1-siyanoguanidinin donör atomları.

Azot atomları ve 1-siyanoguanidin arasındaki elektron transferi diğer ligandlar üzerindeki koordinasyonda gözlemlendiği gibi çeşitli tautomerlerin oluşmasını sağlayabilir. Metal-1-siyanoguanidin komplekslerinin çeşitli 1-siyanoguanidin komplekslerinden ayrılmasını sağlayan özelliği onların titreşim spektrumlarıdır. 1-siyanoguanidinin infrared spektrumu Jones ve Orville-Thomas tarafından çalışılmıştır. 1-siyanoguanidinin titreşimlerine metal iyonuna bağlanmayı kanıtlayıcı birçok absorpsiyon bandı tayin edilmiştir [1].

1.1.2. Karbamoyilguanidin Kimyası

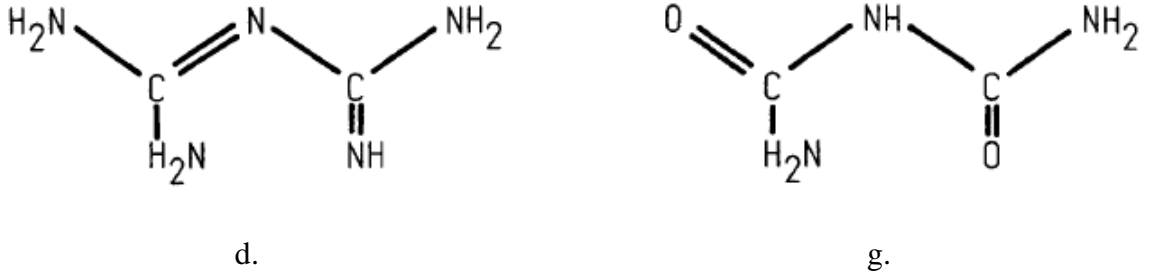
1-siyanoguanidin sulu çözeltilerinde yapısına proton katılmamıştır. Fakat karbamoyil asit tuzlarını vermek için hidrolize olmuştur. Hidroliz tepkimesi Şekil 6'da görülmektedir.



Şekil 6 1-siyanoguanidinin hidrolizi.

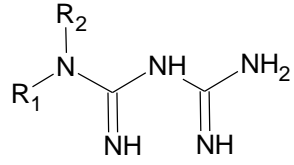
Hidroliz 1862 yılında Haag tarafından çalışılmıştır. [cngcH]⁺'yi protondan arındırıp doğal karbamoyilguanidin molekülü ve diğer protonu da göndererek anyonik karbamoyilguanidin elde etmek mümkündür. Çeşitli iyonik formları ve geniş alana yayılmış adlandırmalarının yanı sıra anyonik ve katyonik formlarına rastlamak çok zordur.

1-karbamoyil guanidin biguanid (d) ve biuretle (g) karşılaştırılabilir (Şekil 7).

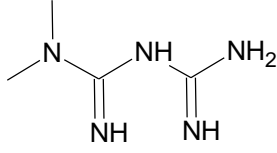


Şekil 7 Biguanid ve biuret.

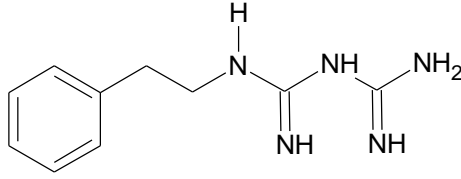
Biguanidin doğal hali (b), katyonik hali ([bH]⁺), anyonik hali ([bH]⁻), dikatyonik hali ([bH₂]²⁺) şeklinde olup, biuret doğal olarak (bu), anyonik olarak ([bu]²⁻) şeklindedir. 1990ların başından beri biguanid ve aktif biguanid parçacıkları içeren biguanid sübstitüleri hiperglesemia, malaria, fleria, influenza tedavisinde kullanılmaktadır. 1950lerde tanıtılan Biguanidler metformin, phenformin, buformin olarak insülin bağımlı (Tip 2 diyabet) olmayan diyabet tedavisinde antihiperglisemik ilaç olarak kullanılmaktadır (Şekil 8). Bunlar pankreas üzerinde aktif değildir fakat bazen oksidatif fosforilasyonu bozarak peripheral glukoz işlevini geliştirir. Biguanidler hiperglisemiye yol açmaz ya da kilo artımını gerçekleştirmez [1].



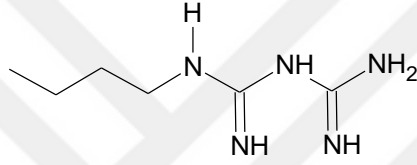
Biguanidin genel formülü



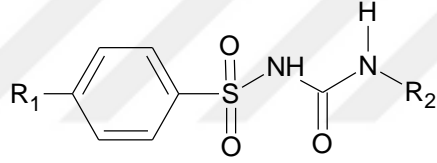
Metmorfin



Phenmorfin

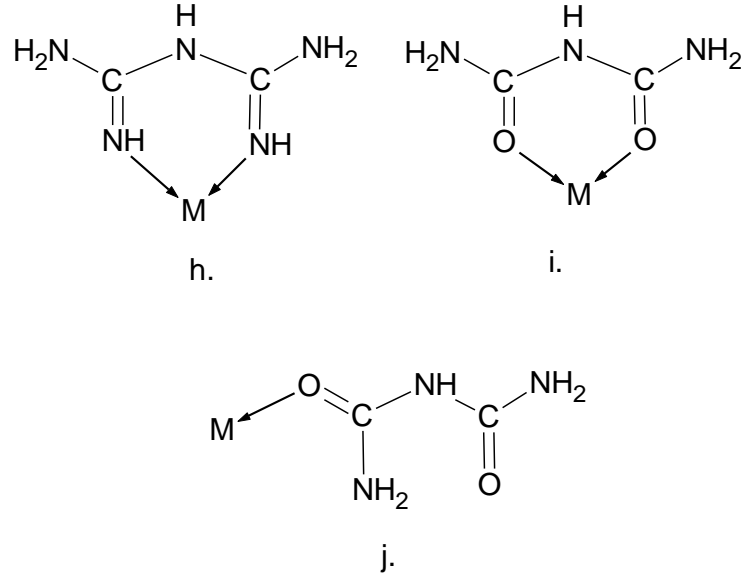


Bumorfin



Sulfonil üre genel formülü

Şekil 8 Biguanid türevleri.

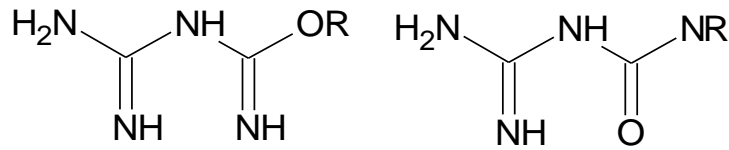


Şekil 9 1-karbamoyilguanidin formları.

1-karbamoyilguanidin molekülünün koordinasyon özellikleri düşünüldüğünde tautomerler ve koordinasyon modları için çeşitli olanaklar planlanabilir. Ayrıca 1-karbamoyilguanidin diğer iyonik formları düşünüldüğünde daha farklı yapılar ortaya çıkabilir [1] (Şekil 9).

1.1.3. 1-Amidino-O-Alkilüre Kimyası

1-siyanoguanidin 1-karbamoyilguanidini üretmek için suyla solvoliz edilebilir. Bunun yanı sıra alkollerle bakır(II) tuzları varlığında da solvoliz edilebilir. 1-Amidino-O-alkilüre ve 1-amidino-3-alkilüre'nin bakır(II) komplekslerinin her ikisi de reaksiyon ürünü olarak önerilebilir (Şekil 10). Son yapılan kimyasal çalışmalar 1-amidino-O-alkilüreyi daha çok desteklemektedir. [1].

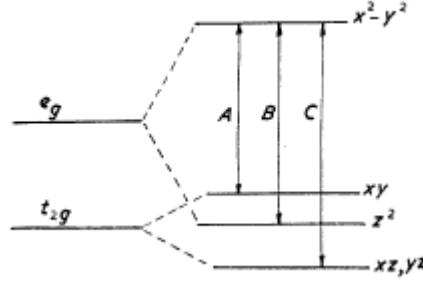


Şekil 10 1-amidino-O-alkilüre ve 1-amidino-3-alkilüre

1.2. Önceki Çalışmalar

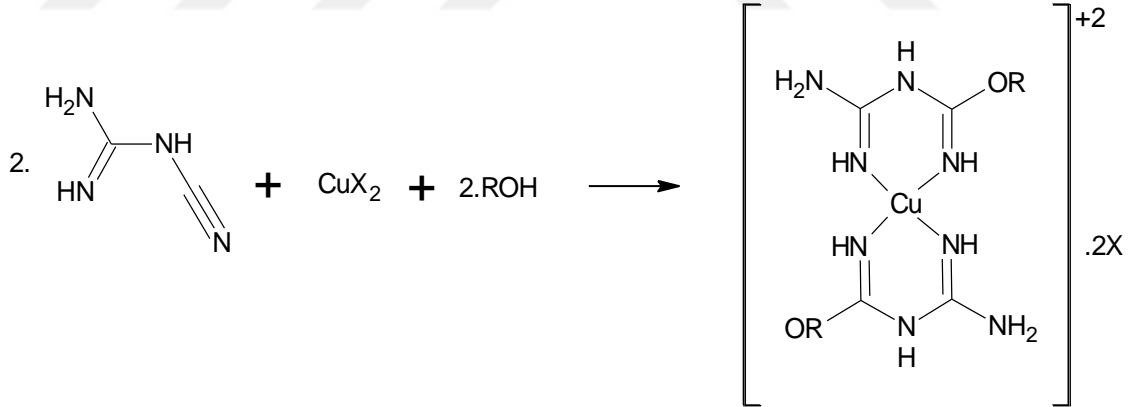
Rasmussen ve arkadaşları (1967) 2-siyanoguanidin ve nikel(II) tuzlarının alkol çözücüsünde bis-O-alkil-1 -amidinoüre (R-au) kompleksleri hazırlamışlardır. Bunlar Ni (R-au)₂X₂ olarak karakterize edilmiştir. Manyetik ve spektral sonuçlar R-au'nun kuvvetli alan ligandı olduğunu göstermiştir. Bütün komplekslerin kare düzlemsel, diamanyetik ve

turuncu-sarı olduğu görülmüştür. İnorganik iyon içeren tüm türlerin absorpsiyon spektrumları yaklaşık $21,000 \text{ cm}^{-1}$ 'de geniş bir band gösterir. 4000 ve $30,000 \text{ cm}^{-1}$ arasında üç tane d-d transferi gösteren başka bant olmadığını belirtmişlerdir [2]. d Orbitallerinin kare düzlem düzenlemedeki enerji seviyeleri Şekil 11'de verilmiştir.



Şekil 11 d orbitallerinin kare düzlem düzenlemede enerji seviyeleri.

Ray ve arkadaşları (1989) I-amidino-O-alkilüre sülfatlarını ve bunların bakır ve nikel komplekslerini sentezlemişlerdir (Şekil 12). Bu bileşiklerin sulu çözeltilerde iki tek değerlikli elektrik iletimi sergilediklerini göstermişlerdir. Bakır ve nikel komplekslerinin elektronik spektrumlarının ve manyetik ölçümler kare düzlem geometrinin karakteristikleri olduğunu ve titreşim spektrumlarının ligand bağlama yerleri için yararlı bilgiler vereceğini belirtmişlerdir.[3]

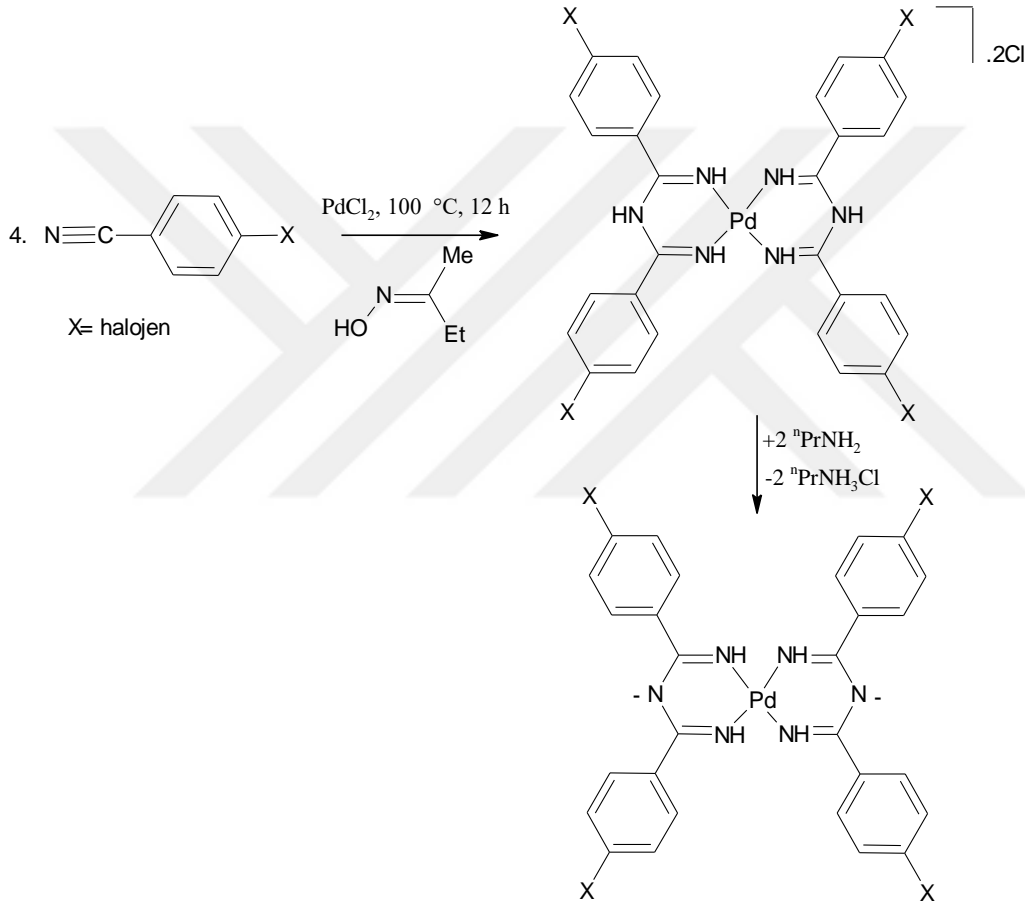


Şekil 12 Siyanoguanidin, bakır kompleksi ve alkol reaksiyonu.

Ray ve arkadaşları (1994) $\text{trans-}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{SSUH})_2]^{3+}$ tuzlarının (SSUH = 1-amidino-O-alkylüre) aminoasitlerle (ABH = glycine, alanine, valine, or histidine) ısıtılmasının amonyak ve $[\text{CO}(\text{AB})(\text{SSUH})_2]^{3+}$ tuzlarına dönüştüğünü ve infrared spektrum gibi spektroskopik metotlarla karakterize etmişlerdir. Transtan cis izomerizasyonuna dönüşüm aminoasitler varlığında gerçekleşmektedir. İnfrared spektrumlarının AAUH ikincil amin azotların donör atomlar olduğunu belirtmişlerdir. 1100 cm^{-1} 'deki kuvvetli

bandı eter grubu (C-O-R) olarak karakterize etmişlerdir ve SSUH ve metal kompleksleri varlığında gözlemlemişlerdir. Sonuç olarak trans-cis izomerizasyonunun yüksek sıcaklıklarda aminoasitlerin varlığında gerçekleştiğini bulmuşlardır [4].

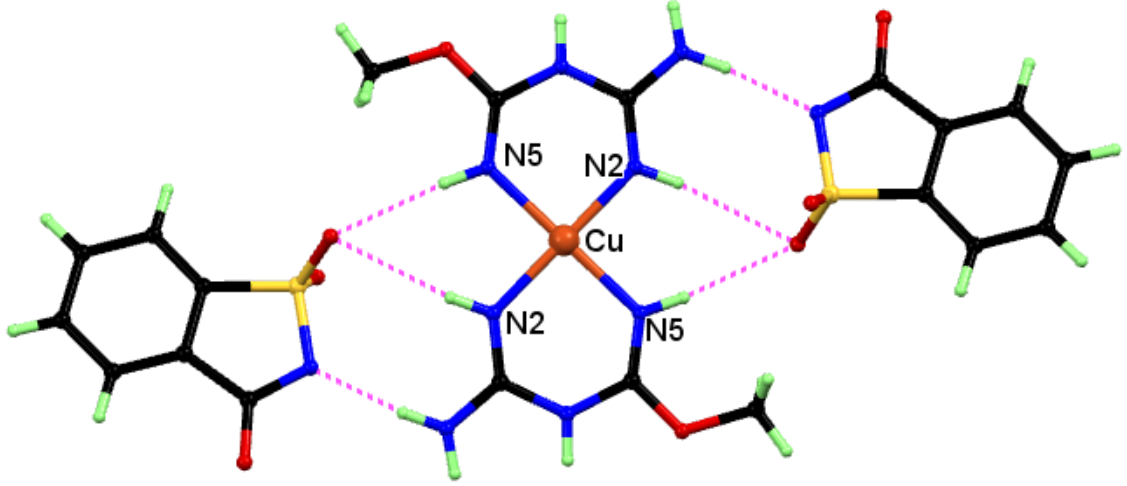
Kopylovich ve arkadaşları (2011) simetrik ve asimetrik palladyum(II) komplekslerinin sentezi konusunu çalışmışlardır. Siyanoguanidin ve sodyum 2-siyanoguanidin birincil alkollerle PdCl₂ varlığında 12 saat ısıtılarak tepkimeye girmesi sonucu simetrik ve asimetrik Pd(II) kompleksleri verdiğini bulmuşlardır (Şekil 13) ve tüm bu kompleksler IR ve NMR spektral ve elementel analizle ile karakterize etmişlerdir [5].



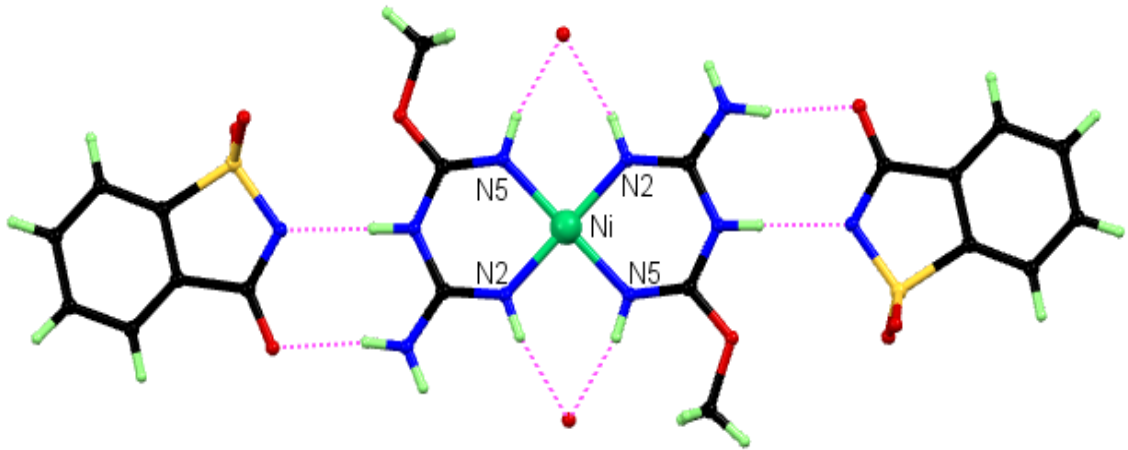
Şekil 13 Ligand Oluşumu.

Jalovy' ve arkadaşları (2012) 1-amidinoisourea ve biguanide nitratlarının bakır komplekslerinin sentezi, kristal yapısı ve özellikleri konusunu çalışmışlardır. Elementel analiz, kütle spektroskopisi, FTIR spektroskopisi yöntemleriyle karakterize edilen komplekslerin hava yastıkları için gaz kaynağı olarak uygun olduklarını belirtmişlerdir. Ayrıca komplekslerin yapısını X-ışını kırınım yöntemiyle aydınlatmışlardır. Termal davranışları diferansiyel termal yöntemle çalışılmıştır [6].

Williams ve arkadaşları (2005) siyanoguanidine metanol eklenmesiyle oluşturulan sakkarinin bakır ve nikel komplekslerinin moleküler yapısını ve özelliklerini incelemiştir. $[Cu(cnge-OCH_3)_2](sac)_2$ ve $[Ni(cnge-OCH_3)_2](sac)_2 \cdot 2H_2O$ ($cnge-OCH_3=1$ -amidino-O-methylurea) komplekslerinin kristal yapılarını tek kristal X-ışını kırınımı ile aydınlatmışlardır (Şekil 14 ve 15). Ayrıca kompleksleri elektronik ve infrared spektroskopisi ile karakterize edip termal davranışlarını incelemiştir [7].

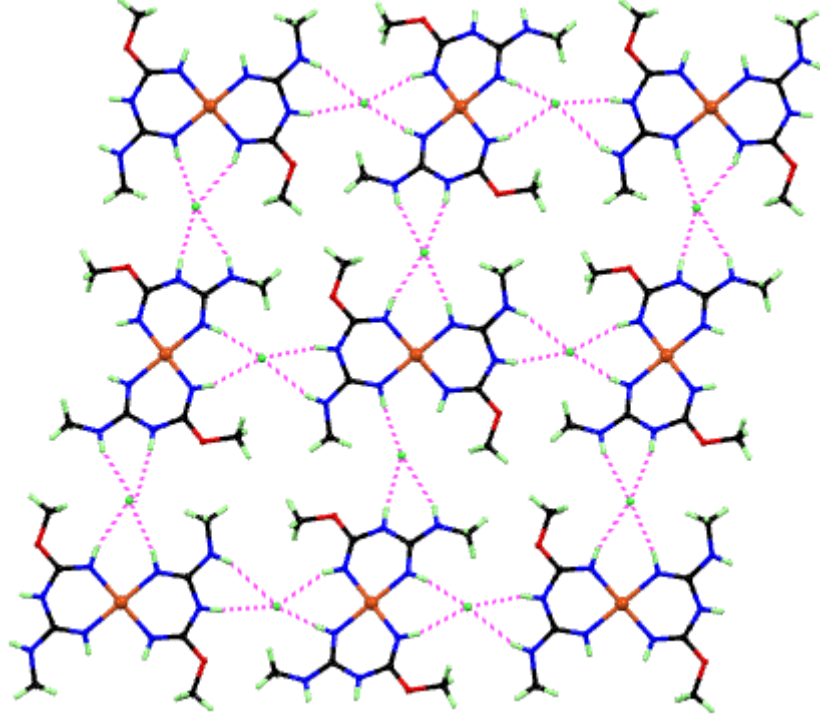


Şekil 14 $[Cu(cnge-OCH_3)_2](sac)_2$ 'nin sentrosimetrik görünümü.



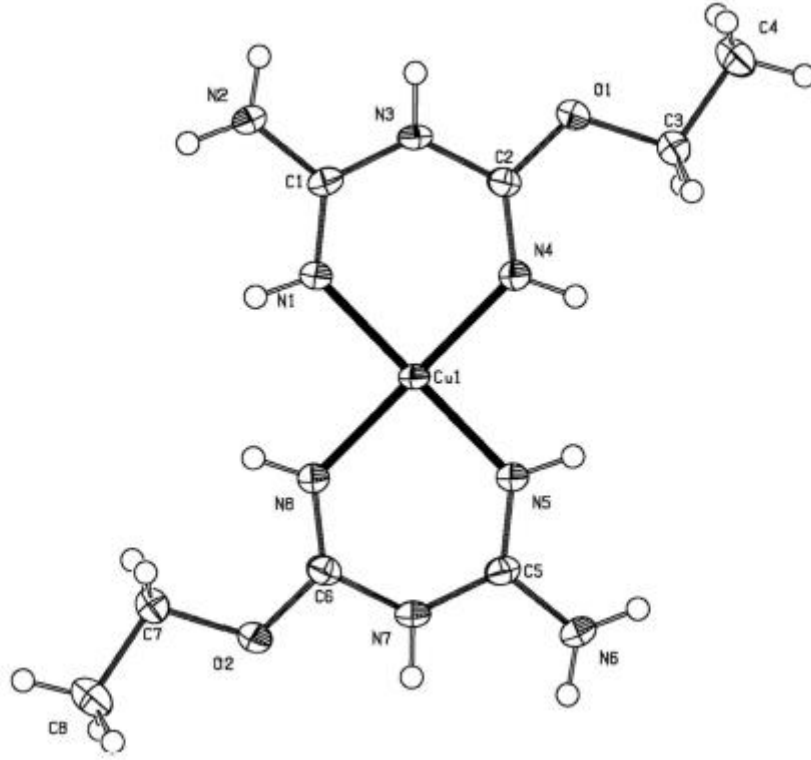
Şekil 15 $[Ni(cnge-OCH_3)_2](sac)_2 \cdot 2H_2O$ 'nun moleküler yapısının gösterimi.

Hubberstey ve arkadaşları (2000) hidrojen-bağlı eşkenar (4, 4) ızgaraları yapımı için düzlemsel bir yapı bloğu olan Bis(*N*-metilamidino-*O*-metilüre)bakır(II) katyonu konusunu çalışmışlardır [8] (Şekil 16).



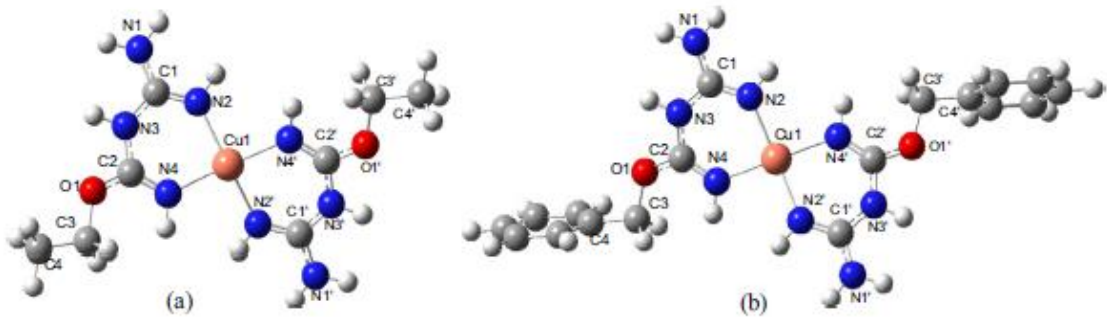
Şekil 16 (1, 0, 2) düzlemine dik $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2]\text{Cl}_2$ yapısı.

Meenongwa ve arkadaşları (2009) Bis(1-karbamimidol-2-etilisoüre)-bakır(II) bis(perklorat) konusunu çalışmışlardır. 2-siyanoguanidin ve bakır(II) perklorat hegzahidratın etanolle reaksiyonundan $[\text{Cu}(\text{L}^{1e})_2](\text{ClO}_4)_2$ kompleksini elde etmişlerdir [9] ($\text{L}^{1e} = 1\text{-karbamimidol-2-etilsoüre}$) (Şekil 17).

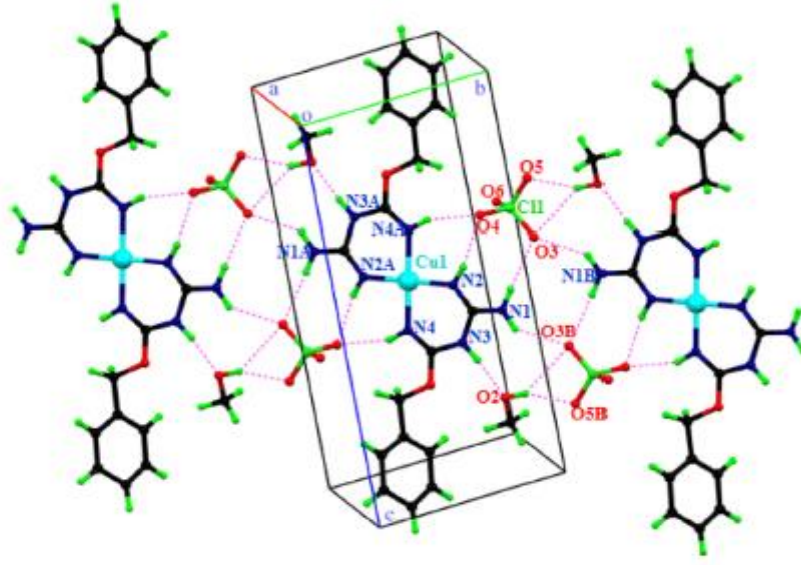


Şekil 17 $[\text{Cu}(\text{L}^e)_2]^{2+}$ yapısı.

Köse ve arkadaşları (2016) siyanoguanidinden türetilmiş kare düzlem bakır(II) komplekslerinin yapısal, sitotoksik ve hesaplama çalışmalarını yapmışlardır. Yaptıkları çalışmada 2-siyanoguanidinden türetilmiş iki yeni bakır(II) kompleksini $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2](\text{ClO}_4)_2$ ve $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2](\text{ClO}_4)_2$ sentezlemişler ve infrared ve kütle spektrumu, elementel analiz gibi analitik ve spektroskopik metotlarla karakterizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Komplekslerin yapılarında bakır(II) imin azot atomuna koordine olmuş kare düzlem yapıya sahiptir [10] (Şekil 18 ve 19).

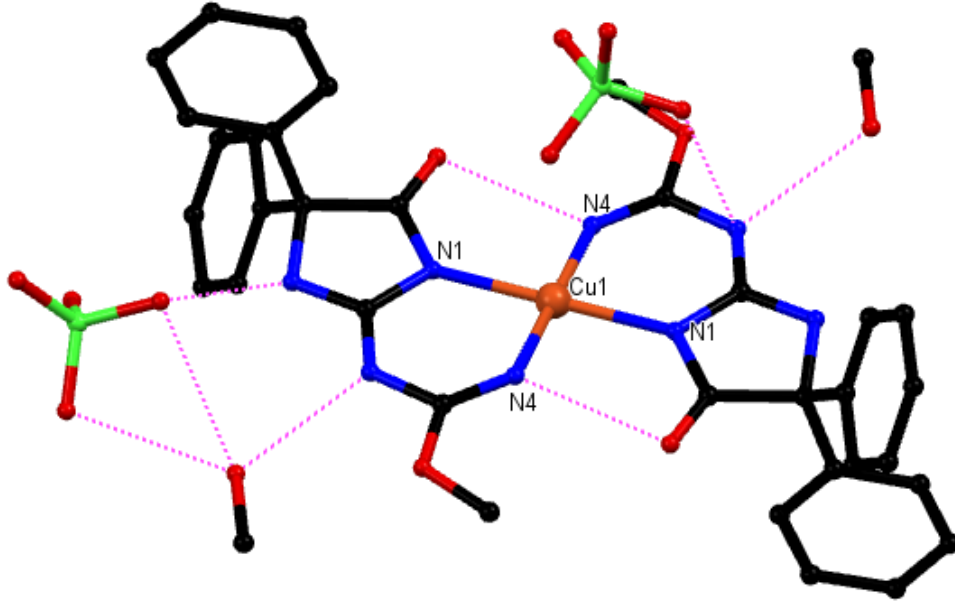


Şekil 18 $[\text{Cu}(\text{L}^1)_2](\text{ClO}_4)_2$ ve $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2](\text{ClO}_4)_2$ komplekslerinin geometrik yapıları.



Şekil 19 Hidrojen bağ etkileşimlerini gösteren $[Cu(L^2)_2](ClO_4)_2 \cdot MeOH$ diyagramı.

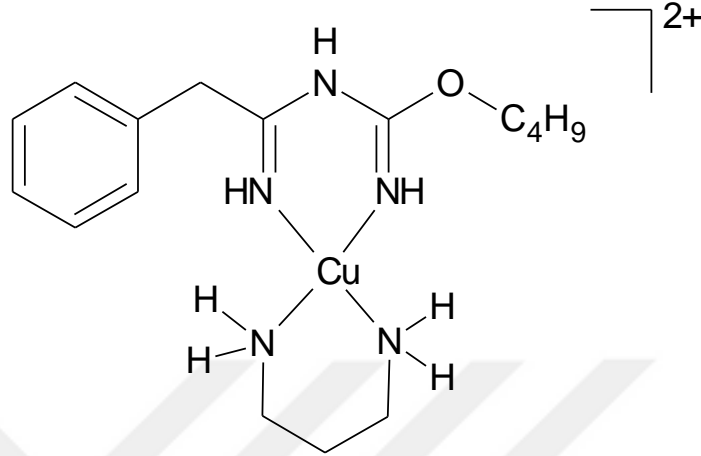
Bishop ve arkadaşları (2010) geçiş metal komplekslerinin kristallerinde moleküller arası etkileşimin sistematik yapısal çalışmasını yapmışlardır (Şekil 20). Bakır(II) ve nikel(II)'nin bir örneğinin pseudo-makrosiklik komplekslerinin çalışmasını yapmışlar ve X-ışını yapılarını karşılaştırmışlardır[11].



Şekil 20 Kompleksin moleküller yapısı.

Devi ve arkadaşları (2006) 1-fenilamidino-O-alkilüre'nin bakır(II) iki çekirdekli komplekslerin diaminopropan ve etilendiaminle sentezi ve spektroskopik çalışmalarını yapmışlardır. Bakır(II) iki çekirdekli kompleksleri $[Cu(II)(1-fenilamidino-O-n-$

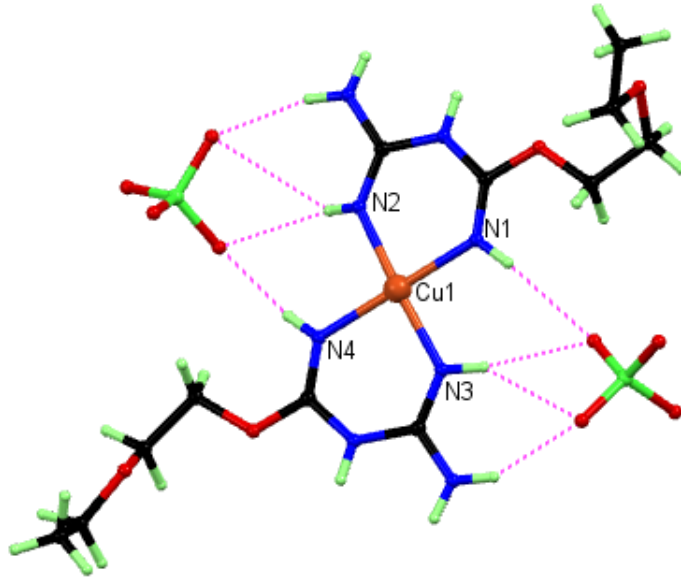
propilüre)tn]₂(H₂O)₂(Cl₂)₂, [Cu(II)(1-fenilamidino-O-n-bütüüre)tn]₂(H₂O)₂(Cl₂)₂,
 [Cu(II)(1-fenilamidino-O-i-bütüüre)tn]₂(H₂O)₂(Cl₂)₂, [Cu(II)(1-fenilamidino-O-i-
 bütüüre)en]₂(H₂O)₂(Cl₂)₂ şeklindedir. Tüm katı komplekslerin oda sıcaklığında EPR
 spektrumları ince yapılı geçişlerden oluşmuştur[12].



Şekil 21 [Cu(II)(1-phenylamidino-O-i-butylurea)tn]²⁺ 'ın tahmin edilen yapısı.

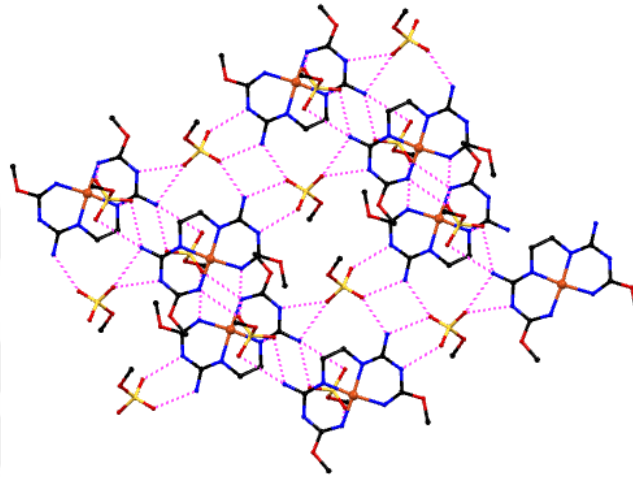
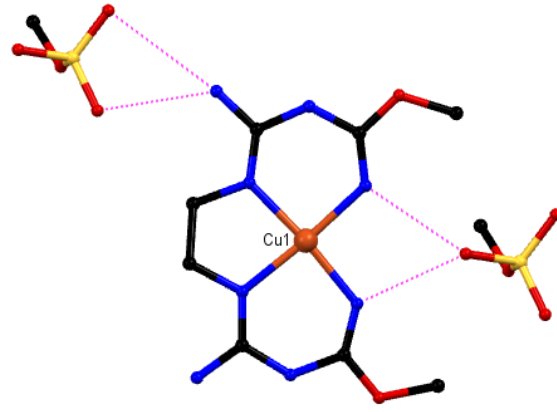
Singh ve arkadaşları (2010) bis(1-amidino-O-alkylurea) bakır(II) sülfat kompleksleri üzerinde spektroskopik çalışmalar yapmışlardır. İki çekirdekli kompleksler için EPR (elektron paramagnetik rezonans)'ı kullanmışlardır. Bu dört yeni bakır kompleksleri [Cu(II)(1-amidino-O-metilüre)₂](SO₄)₂·2H₂O, [Cu(II)(1-amidino-O-
 etilüre)₂](SO₄)₂·2H₂O, [Cu(II)(1-amidino-O-n-propilüre)₂](SO₄)₂·2H₂O, [Cu(II)(1-amidino-
 O-n-bütüüre)₂](SO₄)₂·2H₂O şeklinde sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. EPR sinyal yoğunluğunun sıcaklığa bağlılığından izotropik j sabiti değerlendirilmiştir [13].

Devi ve arkadaşları (2012) bis(1-amidino-O-2-alkoksietilüre) bakır(II) perklorat kompleksleri üzerinde yapısal ve spektroskopik çalışmalar yapmışlardır. 2-siyanoguanidin ve 2-alkoksi etanol tepkimesinden meydana gelen üç yeni bakır kompleksinin [Cu(II)(1-
 amidino-O-2-metilalkoksiüre)₂](ClO₄)₂·H₂O, [Cu(II)(1-amidino-O-2-etoksialkilüre)₂]
 (ClO₄)₂·2/3H₂O, ve [Cu(II)(1-amidino-O-2-bütoksietilüre)₂](ClO₄)₂ sentezini, yapısal karakterizasyonunu ve DNA bağlarını incelemişlerdir [14] (Şekil 22).

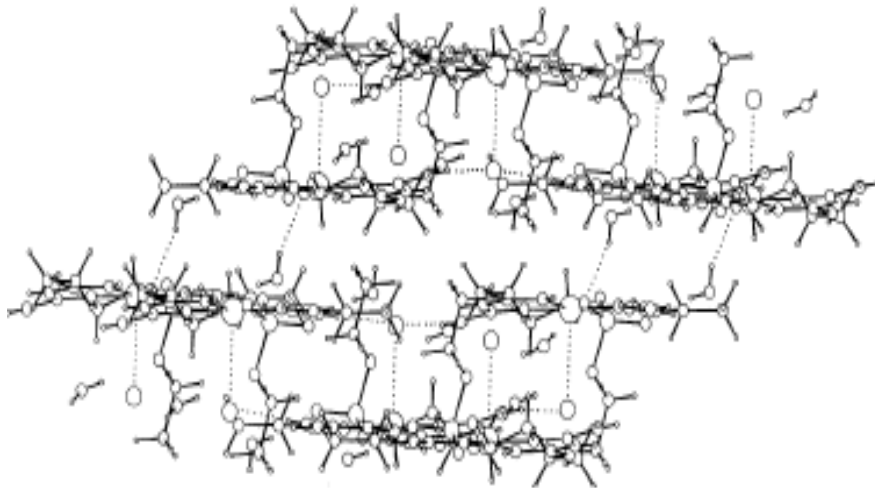


Şekil 22 $[\text{Cu}(\text{II})(1\text{-amidino-O-2-ethoxyethylurea})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2.2/3\text{H}_2\text{O}$ 'nun yapısı.

Blake ve arkadaşları (2000) bis(amidino-O-alkilüre) ligandına koordine olmuş bakır(II) tuzlarında hidrojen bağlarının korunumuyla anyon sensörü olma konusunu çalışmışlardır. Ürünler $[\text{CuL}^{3\text{m}}][\text{MeOSO}_3]_2$ $\{\text{L}^{3\text{m}} = [\text{HN}=\text{C}(\text{OMe})\text{NHC}(\text{NH}_2)=\text{NCH}_2]_2\}$ ve $[\text{CuL}^{\text{e}}][\text{EtOSO}_3]_2$ $\{\text{L}^{3\text{e}} = [\text{HN}=\text{C}(\text{OEt})\text{NHC}(\text{NH}_2)=\text{NCH}_2]_2\}$ şeklindedir [15] (Şekil 23).



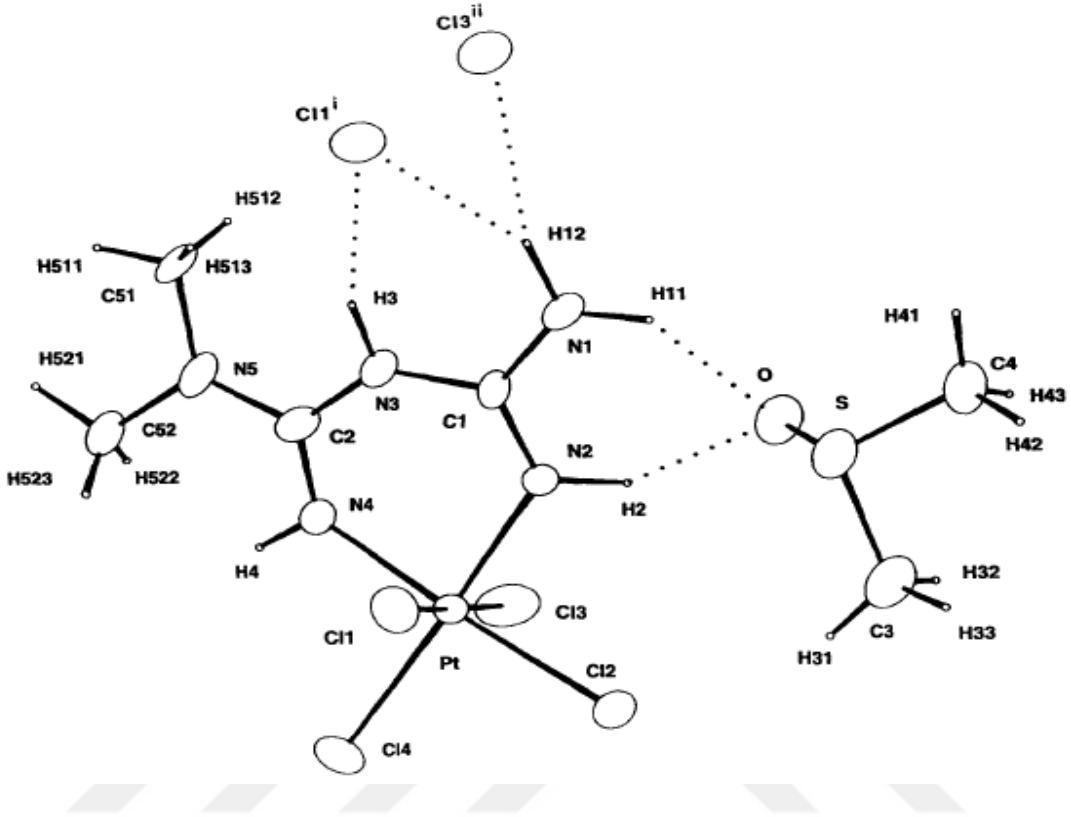
Şekil 23 $[\text{CuL}^{3m}][\text{MeOSO}_3]_2$ 'nin paralel şekillenmesi.



Şekil 24 $[\text{CuL}^e][\text{EtOSO}_3]_2$ 'nin paralel şekillenmesi.

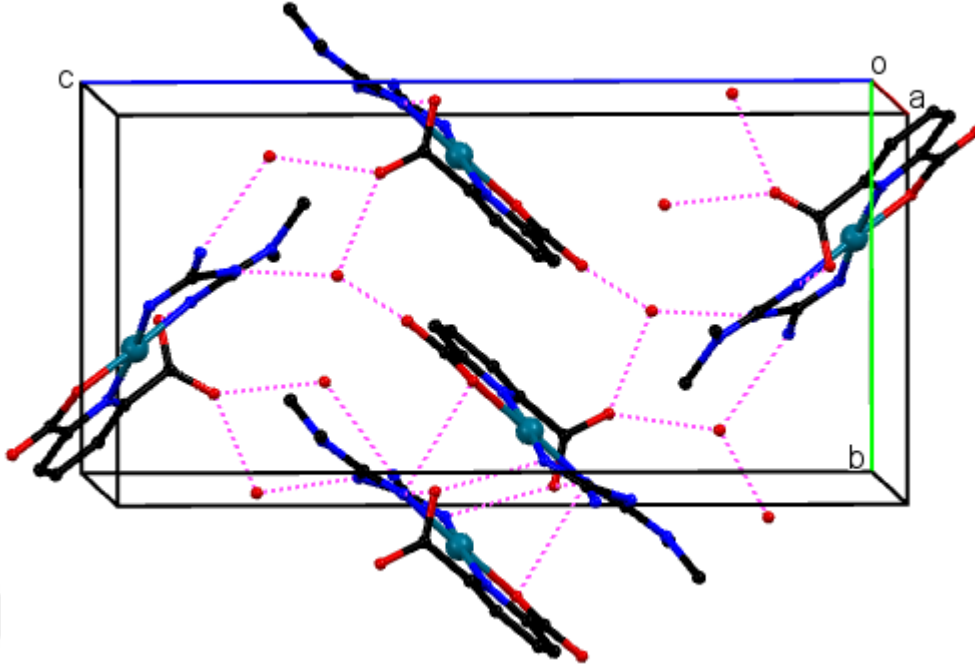
Bentefrit ve arkadaşları (1997) metformin platinyum (IV) komplekslerinin sentezini ve antitümör aktivitesini ve dimetilsülfoksit çözücüsündeki kristal yapısını incelemiştir. Madde yapısını aydınlatmak için X-ışını kırınım yöntemini kullanmışlardır

(Şekil 25). Kompleksin antitümör aktivitesi P388 ve P388/CDDP lösemilerinde değerlendirilmiştir [16].

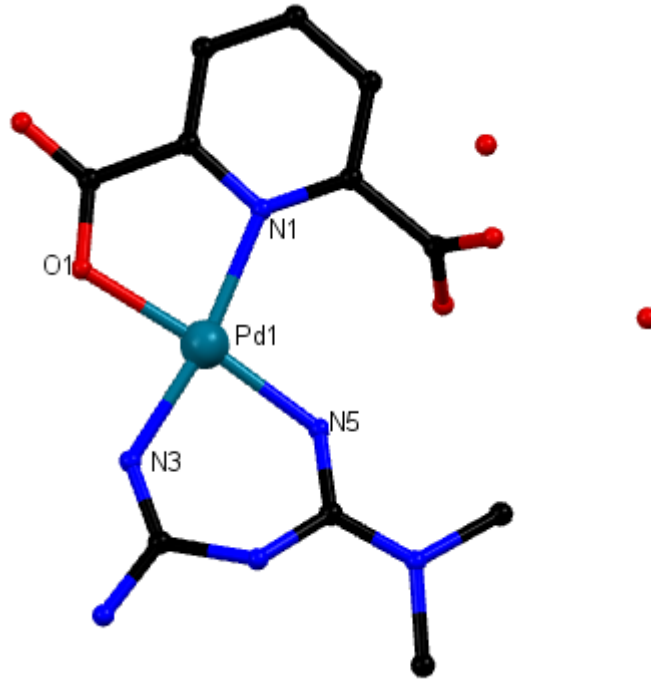


Şekil 25 Metformin platinyum (IV)'ün perspektif görünüşü.

Moghimi ve arkadaşları (2011) dört koordinasyonlu Pd(II) komplekslerinin sentezini, karakterizasyonu ve kristal yapısını çalışmışlardır. Proton transfer kompleksi olan L, (MetH)₂(dipic), (dipicH₂ = 2,6-piridindikarboksilik asit and Met = Metformin (N,N-dimetilbiguanidin) sentezlenmiş (Şekil 26 ve 27) ve IR, ¹H ve ¹³C NMR spektroskopileriyle karakterize edilmiştir. L'nin PdCl₂ ile reaksiyonundan meydana gelen paladyum kompleksi [Pd(dipic)(Met)].2H₂O 'nun yapısı tek kristal X-ışını analizi ile aydınlatılmıştır [17].



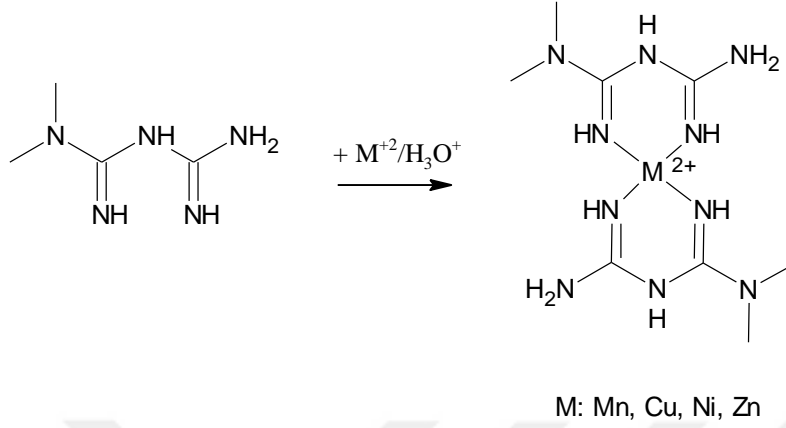
Şekil 26 Pd¹¹ kompleksinin kristal paket yapısı.



Şekil 27 Pd¹¹ kompleksinin ORTEP diyagramı.

Olar ve arkadaşları (2010) planktonik ve yapışmış mikrobiyal soylarda etkin madde olan N,N-dimethylbiguanide kompleksi temelli yeni antimikrobiyallar için olasılıkları çalışmışlardır. N,Ndimethylbiguanidium türevinin ve metal asetatın etanoldeki reaksiyonundan M(DMBG)₂(CH₃COO)₂.nH₂O kompleksi meydana gelmiştir. ((1) M:Mn,

n=1.5; (2) M:Ni, n=0, (3) M:Cu, n=2 ve (4) M:Zn, n=2; DMBG: N,N dimetilbiguanid). İnfared spektrumu, elektronik spektrum ve EPR ile karakterizasyon çalışması yapmışlardır [18] (Şekil 28).



Şekil 28 Komplekslerin sentezi.

1.3. Tezin Amacı

Bu tez çalışmasının amacı, hem tıbbi uygulamada potansiyeli olan hem de bilimsel (özellikle koordinasyon kimyası) açıdan önemli olan 2-siyanoguanidin temelli metal kompleksleri sentezlemektir. Elde edilen ve çeşitli kullanım alanlarına sahip metal komplekslerinin moleküler yapıları spektroskopik ve analitik yöntemlerle karakterize edilmiştir. Moleküler yapıları belirlenen kompleksler için antioksidan özellikleri DPPH ve CUPRAC yöntemleri ile incelenmiştir.

2. MATERYAL VE METOT

2.1. Materyal

2.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Tablo 1. Kimyasal Maddeler

Kimyasal Adı	Kapalı Formülü
Bakır Perklorat Hekzahidrat	$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Nikel Perklorat Hekzahidrat	$\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Nikel Klorür Hekzahidrat	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Sodyum Hidroksit	NaOH
<i>n</i> -pentanol	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{OH}$
İzoamil Alkol	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
Asetonitril	$\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$
2- siyanoguanidin	$\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4$
Dimetilformamid	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$
Methanol	CH_3OH

2.1.2. Kullanılan cihazlar

Infrared (IR) Spektrofotometresi: Perkin Elmer Spectrum 400, K.S.Ü. ÜSKİM.

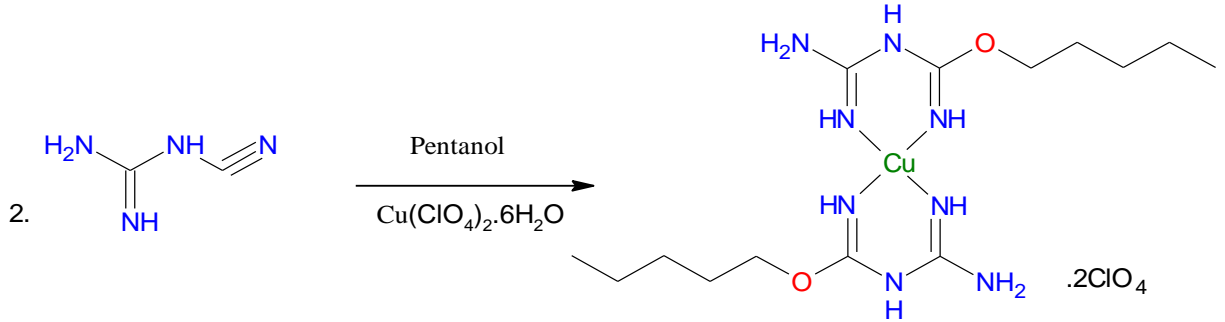
UV-Vis Spektrofotometresi: UV-160A UV-Vis. Spektrophotometer Shimadzu (Japon) K.S.Ü. ÜSKİM.

Erime Noktası Tayin Cihazı: KSÜ Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan Elektrothermal LTD 9200 cihazı kullanılmıştır.

Tek kristal X-ışını kırınım çalışması: Bruker D8 QUEST diffractometer, Sinop Üniversitesi.

2.2. Metot

2.2.1. [Cu(L-ⁿPen)]₂.2ClO₄ kompleksinin sentezi



Şekil 29 [Cu(L-ⁿPen)]₂.2ClO₄ kompleksinin sentezi.

Bir balon içerisinde 2-siyanoguanidin (1 g) n-pentanol'de (20 mL) çözüldü. Çözünmenin tam gerçekleşmesi için çözelti ısıtıcıda ısıtıldı ve 5-10 dk beklendi. Çözeltiye Cu(ClO₄)₂.6H₂O (2.20 g) eklendi. Karışım geri soğutucuda 95 °C sıcaklıkta reflux edildi. Birkaç dakika beklendikten sonra renk değişiminin yeşile doğru olduğu görüldü. Renk değişimi hızlı bir şekilde yeşilden maviye ve en son mor renge doğru dönüşümü gerçekleşti. 1 hafta refluks edildi. 1 hafta sonunda oluşan ürün vakum vasıtasıyla süzülüp kurutuldu.

E.N. : 228-230 °C (bozunma)

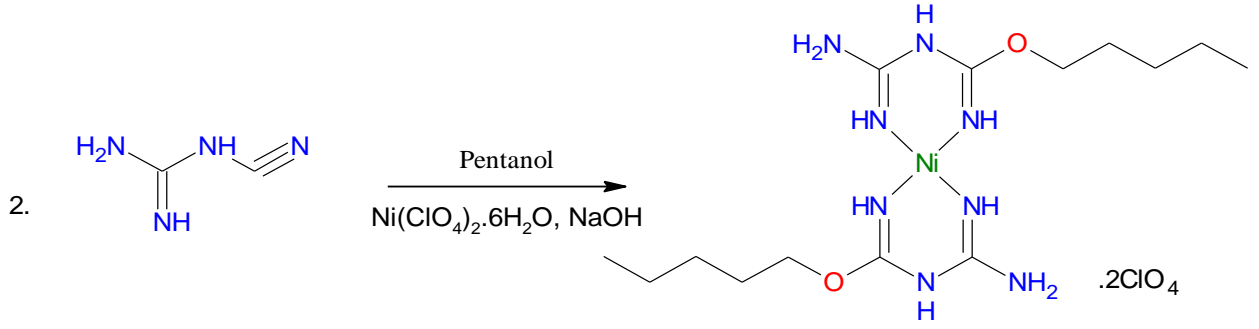
M_A : 690.98 g/mol

Verim : %75 (3.39 g)

Renk : Lila

IR (KBr, cm⁻¹): 626; 736; 792; 885; 955; 1087; 1221; 1273; 1395; 1468; 1488; 1559; 1675; 2873; 2993; 2960; 3351; 3452

2.2.2. [Ni(LⁿPen)₂].2ClO₄ kompleksinin sentezi



Şekil 30 [Ni(LⁿPen)₂].2ClO₄ kompleksinin sentezi.

Bir balon içerisinde 2-siyanoguanidin (1 g) n-pentanol'de (20 mL) çözüldü. Karışım üzerine Ni(ClO₄)₂.6H₂O (2.19 g) eklendi. Karışım geri soğutucuda 75 °C sıcaklıkta reflux edildi. Birkaç dakika beklendikten sonra renk değişiminin yeşile doğru olduğu görüldü. Daha verimli kompleks eldesi için üzerine küçük bir parça baz (NaOH) ilave edilip çözünmesi sağlandı. 1 hafta refluks süresi edildi. Oluşan ürün vakum altında süzüldü ve kurutuldu.

E.N. : 248-250 °C (bozunma)

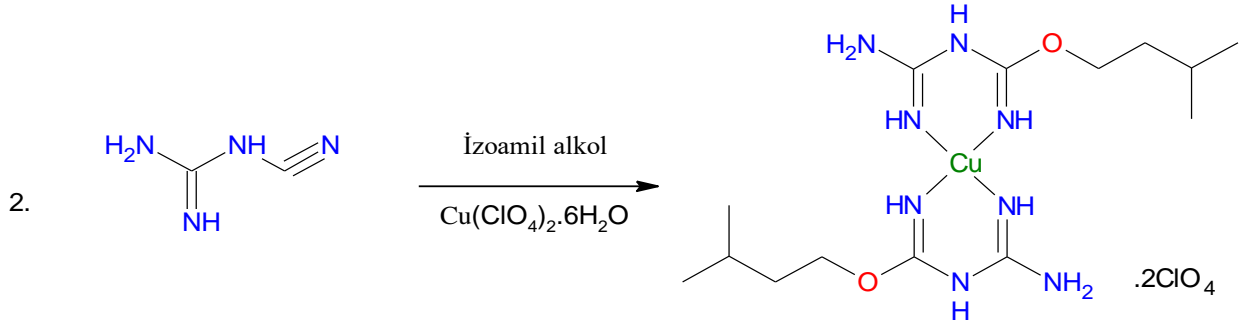
M_A : 686.13 g/mol

Verim : %39 (1.56 g)

Renk : Turuncu

IR (KBr, cm⁻¹): 476; 558; 626; 669; 750; 779; 887;930; 1088; 1249; 1300; 1401; 1468; 1512; 1563; 1647; 2873; 2917; 3229; 3346; 3430

2.2.3. [Cu(LⁱPen)₂].2ClO₄ kompleksinin sentezi



Şekil 31 [Cu(LⁱPen)]₂.2ClO₄ kompleksinin sentezi.

Bir balon içerisinde 2-siyanoguanidin (1 g) ve Cu(ClO₄)₂.6H₂O (2.20 g) izoamil alkol'de (20 mL) çözüldü. Karışım geri soğutucuda 95 °C sıcaklıkta reflux edildi. Birkaç dakika beklendikten sonra renk değişiminin turkuaz-yeşile doğru olduğu görüldü. Renk değişimi hızlı bir şekilde ileti ve yeşilden koyu yeşil daha sonra petrol yeşiline doğru dönüşüm gerçekleşti. 2 gün refluks edildi. Mor renkli çözelti vakum altında süzülüp kurutuldu.

E.N. : 248-250 °C (bozunma)

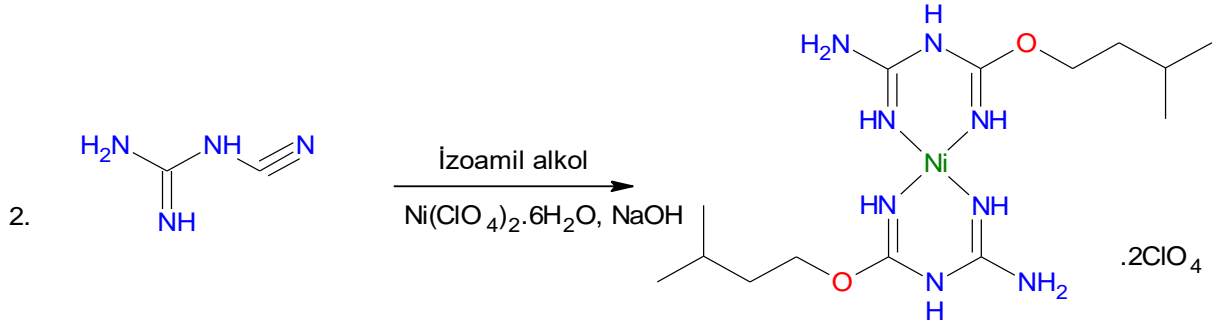
M_A : 690.98 g/mol

Verim : %75 (3.01 g)

Renk : Lila

IR (KBr, cm⁻¹): 667; 734; 752; 778; 816; 853; 939; 961; 994; 1002; 1047; 1140; 1184; 1214; 1233; 1266; 1304; 1386; 1430; 1460; 1505; 1553; 1587; 1665; 1710; 2865; 2955; 3230; 3342; 3394; 3439; 3558

2.2.4. [Ni(LⁱPen)]₂.2ClO₄ kompleksinin sentezi



Şekil 32 [Ni(LⁱPen)]₂.2ClO₄ kompleksinin sentezi.

Bir balon içerisinde 2-siyanoguanidin (1 g) ve Ni(ClO₄)₂.6H₂O (2.19 g) izoamilalkol'de (20 mL) çözüldü. Karışım geri soğutucuda 75 °C sıcaklıkta reflux edildi. Birkaç dakika beklendikten sonra renk değişiminin yeşile doğru olduğu görüldü. Reaksiyon ortamına bir parça NaOH ilave edildi ve oluşan karışım 2 gün refluks edildi. Turuncu renkli çökelti vakum altında süzüldü ve kurutuldu.

E.N. : 258-260 °C (bozunma)

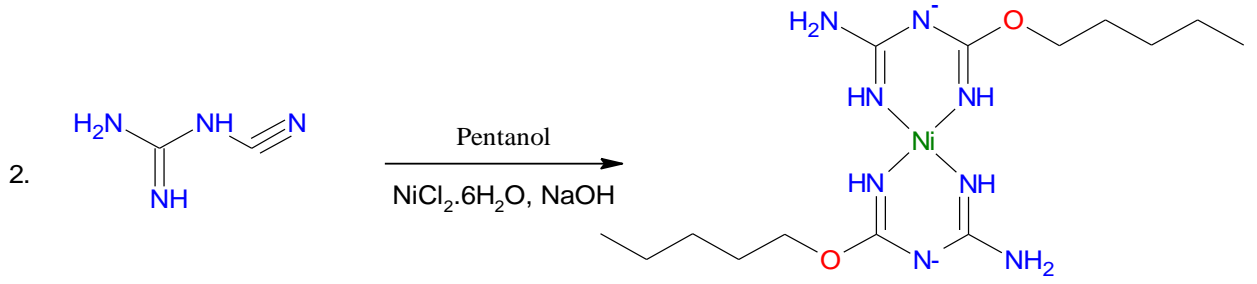
M_A : 686.13 g/mol

Verim : % 47 (1.86 g)

Renk : Turuncu

IR (KBr, cm⁻¹): 678; 734; 745; 771; 853; 931; 961; 1050; 1188; 1244; 1259; 1296; 1319; 1397; 1412; 1460; 1475; 1505; 1520; 1553; 1576; 1661; 2869; 2955; 3223; 3342; 3387; 3450; 3584

2.2.5. [Ni(L-ⁿPen)₂] kompleksinin sentezi



Şekil 33 [Ni(L-ⁿPen)₂] kompleksinin sentezi.

Bir balon içerisinde 2-siyanoguanidin (1 g) ve NiCl₂.6H₂O (2.19 g) n-pentanol'de (20 mL) çözüldü. Reaksiyon ortamına bir parça NaOH ilave edildi. Karışım geri soğutucuda 75 °C sıcaklıkta 3 gün refluks edildi. Daha sonra turuncu-kahverengi ürün vakum altında süzülüp kurutuldu.

E.N. : 258-260 °C (bozunma)

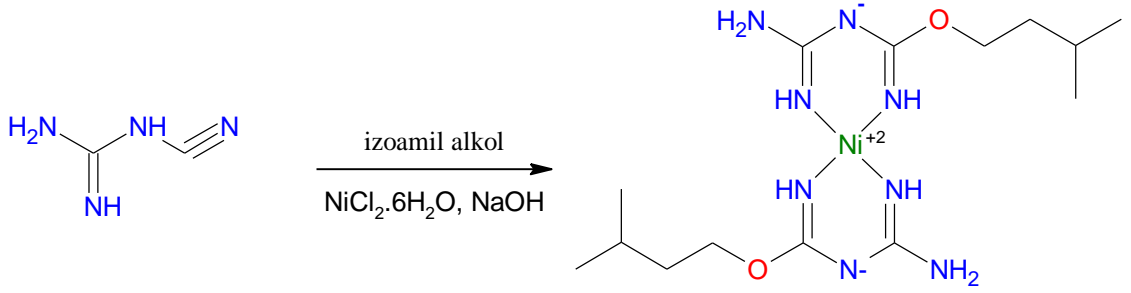
M_A : 485.21 g/mol

Verim : % 28 (1.10 g)

Renk : Açık Kahverengi

IR (KBr, cm⁻¹): 1229; 1285; 1285; 1457; 1542; 1617; 1971; 2854; 2932; 3186; 3443; 3577; 3666

2.2.6. [Ni(LⁱPen)₂] kompleksinin sentezi



Bir balon içerisinde 2-siyanoguanidin (1 g) ve NiCl₂·6H₂O (2.19 g) (20 mL) i-pentanol'de çözülür. Çözünmenin tam gerçekleşmesi için çözelti ısıtıcıda ısıtıldı ve 5-10 dk beklendi. Karışım 75 °C sıcaklıkta 3 gün refluks edildi. Oluşan turuncu-kahverengi ürün vakum altında süzülüp kurutuldu.

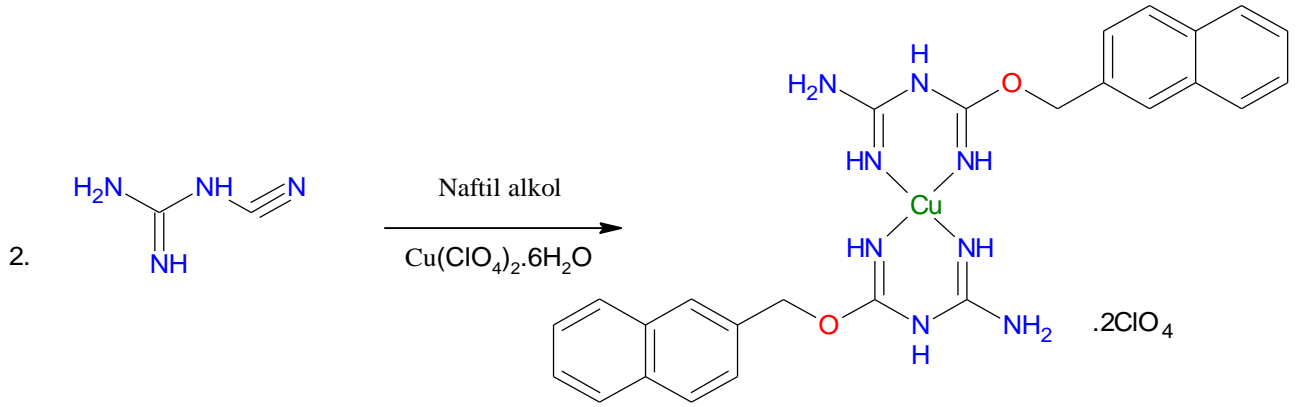
E.N. : 258°-260°

M_A : 485.21 g/mol

Verim : % 28 (1.10 g)

Renk : Açık Kahverengi

2.2.7. [Cu(L-Naph)₂].2ClO₄ kompleksinin sentezi (S7)



Şekil 34 [Cu(L-Naph)₂].2ClO₄ kompleksinin sentezi.

Bir beher içerisinde 2-siyanoguanidin (0.25 g) asetonitril’de (20 mL) çözüldü. Karışıma Cu(ClO₄)₂.6H₂O (0.556 g) eklendi ve daha sonra asetonitrilde (5 mL) çözülen naftil alkol (0.474 g) eklendi. Karışım geri soğutucuda 95 °C sıcaklıkta reflux edildi. Birkaç dakika beklendikten sonra renk değişiminin yeşile doğru olduğu görüldü. Karışım 4 gün refluks edildi ve oluşan ürün vakum altında süzüldü.

E.N. : 239-243 °C (bozunma)

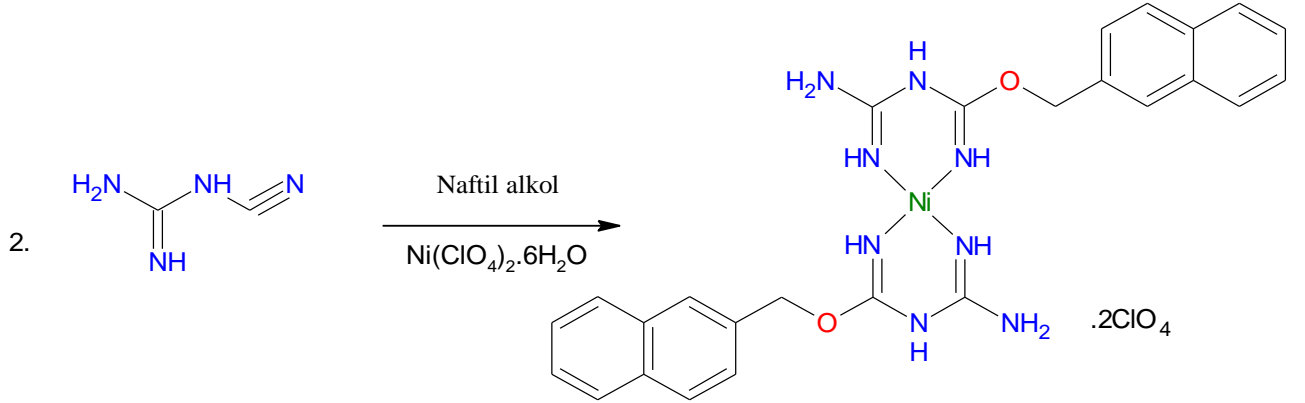
M_A : 830.17 g/mol

Verim : %47 (0.59 g)

Renk : Siyaha yakın, petrol yeşili

IR (KBr, cm⁻¹): 696; 745; 834; 871; 957; 1069; 1158; 1233; 1289; 1371; 1438; 1509; 1565; 1598; 1736; 3234; 3331; 3398; 3506; 3655

2.2.8. [Ni(L-Naph)₂].2ClO₄ kompleksinin sentezi



Şekil 35 [Ni(L-Naph)₂].2ClO₄ kompleksinin sentezi.

Bir balon içerisinde 2-siyanoguanidin (0.25 g) asetonitril’de(20 mL) çözüldü. Daha sonra üzerine Ni(ClO₄)₂.6H₂O (0.549 g) eklendi ve refluks edildi. Karışıma asetonitrilde (5 mL) çözülen naftil alkol (0.474 g) eklendi. Karışım geri soğutucuda 95 °C sıcaklıkta refluks edildi. Karışıma bir parça NaOH ilave edilip 4 gün refluks edildi. Oluşan ürün vakum altında süzöldü ve kurutuldu.

E.N. : 242°-246°

M_A : 825.32 g/mol

Verim : %28

Renk : Yeşil

IR (KBr, cm⁻¹): 700; 782; 871; 950; 1080; 1177; 1255; 1270; 1416; 1475; 1546; 1609; 2254; 3152; 3249; 3331; 3390; 3491; 3625; 3670

2.2.9. DPPH radikal temizleme aktivitesi

Tüm metal komplekslerinin radikal temizleme deneyi, Malinauskas ve diğerleri tarafından bildirilen modifiye edilmiş DPPH yöntemi kullanılarak incelenmiştir [19]. Metoda göre, tüm bileşikler, 0.06 mM DPPH konsantrasyonunda MeOH içinde hazırlanmıştır ve standart olarak vitamin C kullanılmıştır. Işık geçirmez bir test tüpüne, vitamin C den 100 µL veya 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10 mg/mL konsantrasyonlarında tüm kompleks çözeltileri (MeOH içinde) ve 0.06 mM DPPH çözeltiliden 3.9 mL eklenmiştir. Karışım iyice çalkalanmıştır ve 20 dakika boyunca oda sıcaklığında beklemesine izin

verilmiştir. Sonra, örnek absorbans (AS) bir spektrofotometre üzerinde 517 nm'de ölçülmüştür. Buna ek olarak, kontrol absorbansı (AC), bileşik çözeltileri (100 µL) yerine saf su (100 µL) ekleyerek 517 nm'de ölçülmüştür. Radikal temizleme etkinliğinin yüzdesi (RSA%) aşağıdaki denkleme göre hesaplanmıştır [20].

$$\% \text{ İnhibisyon} = \frac{(\text{Kontrol Absorbansı}(A_c) - \text{Numune Absorbansı}(A_s))}{\text{Kontrol Absorbansı}} \times 100$$

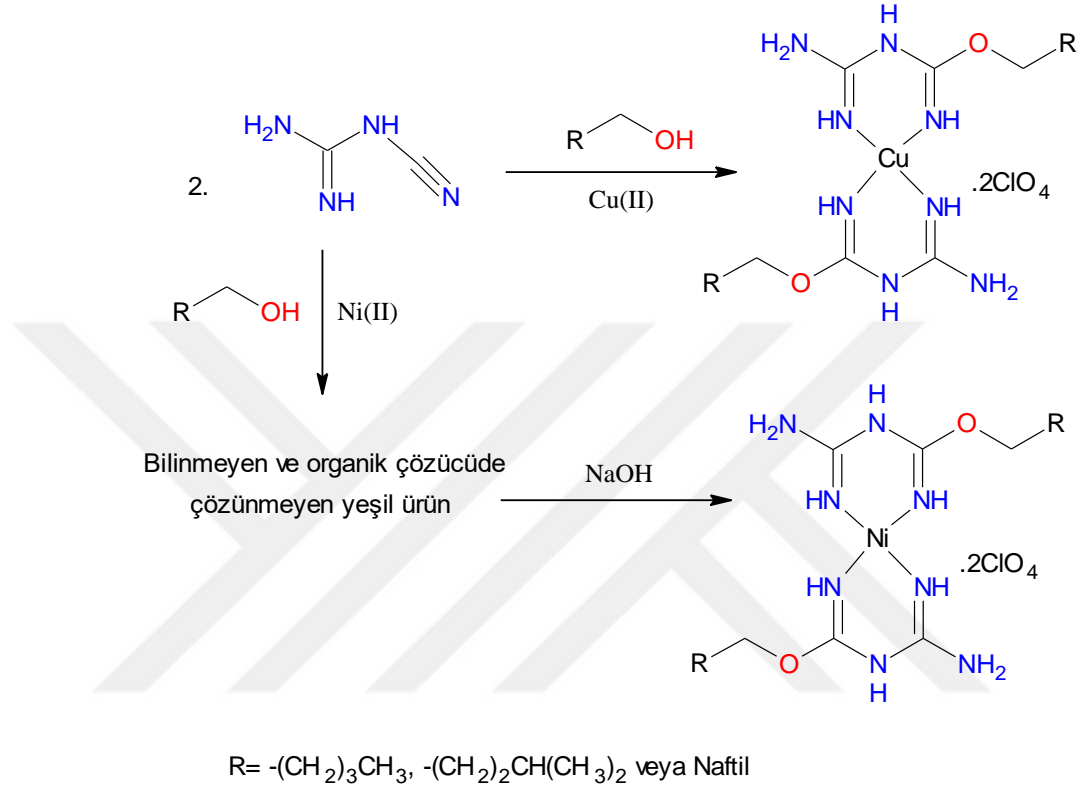
% 50 radikal temizleme aktivitesine (%50 inhibisyon konsantrasyonu) karşılık gelen konsantrasyon IC50 olarak ifade edilmiştir.

2.2.10. Antioksidan Kapasitesini Azaltan CUPRAC İyon Çalışması

Sentezlenmiş geçiş metal komplekslerinin CUPRAC antioksidan kapasite deneyleri, literatürde verilen metoda göre belirlenmiştir [21]. Test tüpüne 1 mL'lik her bir $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1.0×10^{-2} M, distile suda), neokuproin (7.5×10^{-3} M, EtOH'da), amonyum asetat ($\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$), tampon çözelti (1 M, pH: 7.0) ve standart olarak trolox (100 µL) ve tüm kompleksler 20, 40, 60, 80, 100 µg/mL (EtOH'de) konsantrasyonlarında ve 1 mL su çözeltiye eklenmiştir, böylece hacim 4.1 mL'ye ulaşmıştır. Absorbans, 1 saat sonra 450 nm'de kaydedilmiştir. Standart eğri, farklı Trolox konsantrasyonu kullanılarak hazırlanmıştır. Sonuçlar, g numunesi başına mg TE olarak ifade edilmiştir [22].

3. BULGULAR VE TARTIŞMALAR

Bu tez çalışması kapsamında 2-siyanoguanidin temelli mononükleer Cu(II) ve Ni(II) kompleksleri sentezlenmiştir. Elde edilen bileşikler için genel sentez şeması Şekil 36'da verilmiştir.

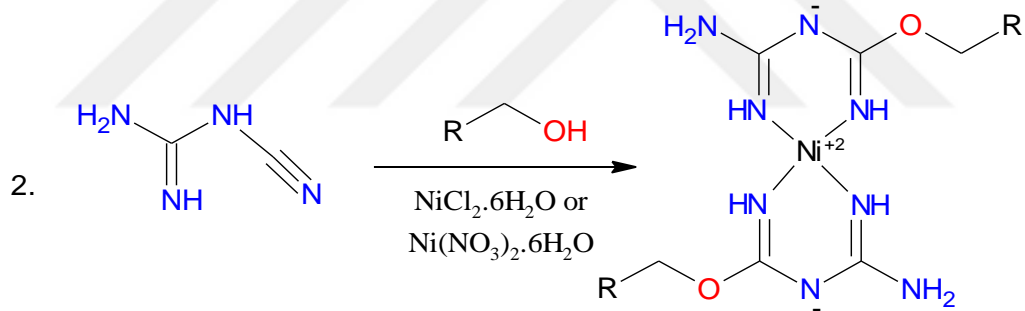


Şekil 36 Komplekslerin sentez şeması.

Sentez reaksiyonunda 2 ekivalent 2-siyanoguanidin bileşiği ve 1 ekivalent $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ tuzu *n*-pentanol, izoamil alkol ve CH_3CN -Naftil alkol içerisinde reflüks edilmesi ile $[Cu(L-^nPen)_2] \cdot 2ClO_4$, $[Cu(L-^iPen)_2] \cdot 2ClO_4$ ve $[Cu(L-Naph)_2] \cdot 2ClO_4$ kompleksleri yüksek verimde ve saflıkta elde edilmiştir. Aynı reaksiyon Ni(II) tuzu varlığında yapıldığında tekrarlandığında organik çözücülerde çözünmeyen yeşil renkli ürün elde edilmiştir. Elde edilen bu yeşil renkli ürünün FT-IR spektrumunda nitril grubunun reaksiyona girmediği tespit edilmiştir. Daha sonra bu yeşil ürün reaksiyon yapılan alkolde baz varlığında uzun süre reflüks edildiğinde sarı-turuncu renkli $[Ni(L-^nPen)_2] \cdot 2ClO_4$, $[Ni(L-^iPen)_2] \cdot 2ClO_4$ ve $[Ni(L-Naph)_2] \cdot 2ClO_4$ kompleksleri elde edilmiştir. Elde edilen ürünün FT-IR spektrumu incelendiğinde nitril grubuna $\nu(C \equiv N)$ ait gerilme titreşiminin (yaklaşık 2200 cm^{-1}) tamamen kaybolduğu gözlenmiştir. Elde edilen komplekslerde çözücü olarak kullanılan alkoller 2-siyanoguanidin molekülünün nitril grubuna nükleofilik

katılma reaksiyonu gerçekleşmiştir. Literatürde alkollerin 2-siyanoguanidin ile tepkime vermediği bilinmektedir. Metal varlığında ise 2-siyanoguanidin üzerinde bulunan nitril grubu azot atomu metal iyonu ile etkileşerek nitril grubu karbon atomunun kısmi pozitif yüklenmesini dolayısıyla nükleofilik katılmayı sağlamaktadır. Yine literatürde Cu(II) iyonu varlığında 2-siyanoguanidin molekülüne nükleofilik katılmanın hızlı bir şekilde ve oda koşullarında yapılan reaksiyonlarda gerçekleştiği ve elde edilen ürünlerin yüksek oranda saf olduğu belirlenmiştir. Ni(II) iyonu varlığında ise katılma reaksiyonu gerçekleşmesi için baz ilavesi ve uzun refluks süresi gerekmektedir. Fakat bu şartlarda bile reaksiyonlarda elde edilen ürün verimi düşüktür.

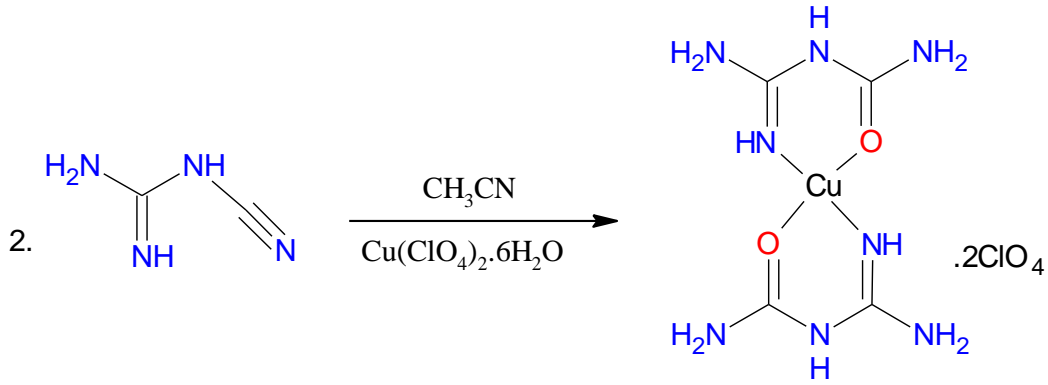
İki ekivalent 2-siyanoguanidin bileşiği ve 1 ekivalent NiCl₂.6H₂O veya Ni(NO₃)₂.6H₂O *n*-pentanol veya izopentil alkol içerisinde reaksiyonundan edilmesi ile [Ni(L⁻ⁿPen)₂] ve [Ni(L⁻ⁱPen)₂] kompleksleri elde edilmiştir. Komplekslerin yapıları X-ışını kırınım yöntemi ile incelendiğinde [Ni(L⁻ⁿPen)₂]2(ClO₄) ve [Ni(L⁻ⁱPen)₂]2(ClO₄) komplekslerinden farklı olarak komplekslerin nötral olduğu bulunmuştur. [Ni(L⁻ⁿPen)₂] ve [Ni(L⁻ⁱPen)₂] kompleksleri için sentez reaksiyonu Şekil 37’de verilmiştir.



R= -(CH₂)₃CH₃, -(CH₂)₂CH(CH₃)₂ veya Naftil

Şekil 37 [Ni(L⁻ⁿPen)₂] ve [Ni(L⁻ⁱPen)₂] kompleksleri sentezi.

Yapılan bir reaksiyonunda iki ekivalent 2-siyanoguanidin bileşiği ve 1 ekivalent Cu(ClO₄).6H₂O asetonitril/naftil alkol içerisinde reaksiyonu ile naftil alkol katılması planlanmıştır. Fakat reaksiyonunda naftil alkol ilavesi unutulmuştur. Bu reaksiyon sonucu elde edilen mavi kristallerin yapısı tek kristal X-ışını kırınım yöntemi ile incelenmiştir. Yapı incelendiğinde nitril grubuna su katılması ile yeni ligand (L-O) elde edilmiştir. Kompleksin [Cu(L-O)₂]2(ClO₄) kapalı formülüne sahip olduğu bulunmuştur. Bu 8 kompleks için sentez reaksiyonu Şekil 38’de verilmiştir.



Şekil 38 $[\text{Cu}(\text{L-O})_2]_2(\text{ClO}_4)$ kompleksin sentezi.

3.1. Komplekslerin FT-IR spektral çalışmaları

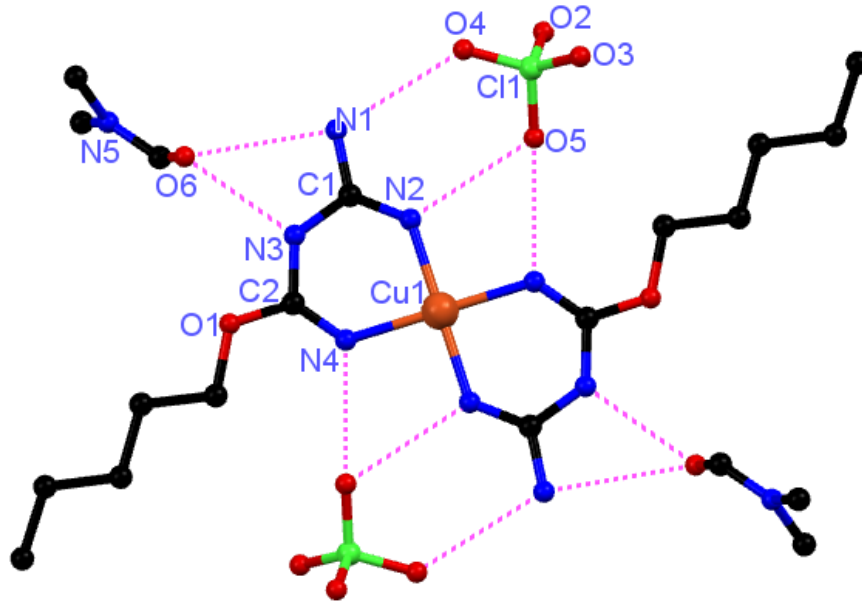
Bu tez kapsamında sentezlediğimiz mononükleer komplekslerin FT-IR spektrumları alınarak IR aktif grupların titreşimleri incelenerek karakterize edilmiştir. Komplekslere ait karakteristik titreşim bandları $\nu(\text{C}=\text{N})$, $\nu(\text{C}-\text{H})$, $\nu(\text{N}-\text{H})$ Tablo 2’de verilmiştir. Sentezlenen komplekslerin FT-IR spektrumlarında gözlenen $3100\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenen gerilme titreşimleri bileşik yapılarında bulunan asimetrik ve simetrik $\nu(\text{N}-\text{H})$ titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 2-Siyanoguanidin başlangıç molekülünde FT-IR spektrumunda gözlenen nitril grubuna ait gerilme titreşimlerinin $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ tamamen kaybolduğu gözlenmiştir. Komplekslerin spektrumlarında nitril grubu titreşiminin kaybolması alkollerin nitril grubuna nükleofilik olarak katılması sonucu molekülde yeni $(\text{R}-\text{O}-\text{C}=\text{N})$ grubu oluşu ile açıklanabilir. Komplekslerde karakteristik $\nu_s(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ ve $\nu_a(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ titreşimleri sırasıyla 1121 ve 955 cm^{-1} ’de gözlemlenmiştir. Komplekslerde bulunan C-H(alifatik) gerilme titreşimleri $2800\text{-}2970\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenmiştir. Komplekslerde karakteristik $\nu(\text{C}=\text{N})$ titreşim bandları $1660\text{-}1675\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenmiştir. $[\text{Cu}(\text{L}^n\text{Pen})_2] \cdot 2\text{ClO}_4$, $[\text{Ni}(\text{L}^n\text{Pen})_2] \cdot 2\text{ClO}_4$, $[\text{Cu}(\text{L-Naph})_2] \cdot 2\text{ClO}_4$, $[\text{Ni}(\text{L-Naph})_2] \cdot 2\text{ClO}_4$, $[\text{Cu}(\text{L}^i\text{Pen})] \cdot 2\text{ClO}_4$, $[\text{Ni}(\text{L}^i\text{Pen})] \cdot 2\text{ClO}_4$, komplekslerin spektrumlarında perklorat anyonlarına ait karakteristik titreşim bandları $\nu(\text{ClO}_4)$ 626 ve 1088 cm^{-1} aralığında şiddetli keskin pikler olarak gözlenmiştir.

Tablo 2. Infrared Spektrumu Verileri.

Bileşik	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C-H})$	$\nu(\text{C-O-C})$	$\nu(\text{ClO}_4)$
$\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4$	2208	1663	3155-3431	-	-	-
$[\text{Cu}(\text{L-}^n\text{Pen})_2].2\text{ClO}_4$	-	1675	3351-3450	2960-2973	1221-955	1087-626
$[\text{Ni}(\text{L-}^n\text{Pen})_2].2\text{ClO}_4$	-	1674	3229-3430	2959-2874	1243-951	1088-626
$[\text{Cu}(\text{L-Naph})_2].2\text{ClO}_4$	-	1609	3346-3439	3051	1233-957	1077-655
$[\text{Ni}(\text{L-Naph})_2].2\text{ClO}_4$	-	1628	3260-3424	3145	1255-927	1084-652
$[\text{Cu}(\text{L-}^i\text{Pen})].2\text{ClO}_4$	-	1665	3346-3439	2925-2955	1214-967	1050-667
$[\text{Ni}(\text{L-}^i\text{Pen})].2\text{ClO}_4$	-	1665	3223-3443	2950-2932	1244-931	1050-659
$[\text{Ni}(\text{L-}^n\text{Pen})]$	-	1617	3323-3353	2955-2925	1229-994	-

3.2. $\text{Cu}(\text{L}^{\text{nPen}})_2]2(\text{ClO}_4)$ kristal yapısı

X-ışını kırınım çalışmaları için uygun tek kristaller, dietilerin kompleksin bir DMF çözeltilisine yavaş difüzyonundan elde edilmiştir. X-ışını kırınım verileri ile kompleks $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{nPen}})_2]2(\text{ClO}_4) \cdot 2\text{DMF}$ kapalı formülü ile kristallendiği bulunmuştur. $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{nPen}})_2]2(\text{ClO}_4) \cdot 2\text{DMF}$ 'nin X-ışını kristalografik verileri Tablo 3'te verilmiştir. Kompleks katyondaki Cu (II) iyonu, bir inversiyon merkezine oturur ve asimetric birim bu nedenle kompleks katyonun yarısını, bir perklorat iyonu ve bir DMF molekülünü içerir. Yapıda, perklorat iyonu düzensizdir ve bu, 0.5: 0.5 doluluk ile iki konum üzerinden modellenmiştir. $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{nPen}})_2]2(\text{ClO}_4) \cdot 2\text{DMF}$ kompleksinin moleküler yapısı Şekil 39'da gösterilmiştir. $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{nPen}})_2]^{2+}$ çekirdeği içerisindeki bağ uzunlukları Tablo 4'te listelenmiştir. Kompleksde, Cu (II) iyonu etrafındaki geometri, düzlemin üstünde veya altında önemli bir etkileşim olmayan iki ligandın (L^{nPen}) dört imin azot atomu ile koordine edilen yaklaşık kare düzlemdir. Eşgüdümlü azot verici atomlar (N2 ve N4) sırasıyla N2-C1 ve N4-C2 için 1.298 (4) ve 1.283 (4) Å'luk bağ mesafelerine sahip olan imin bağı (C = N) verir. Şelat halkası boyunca kısa bağ uzunlukları (N2-C1-N3-C2-N4-Cu1), π elektron delokalizasyonunu önermektedir.



Şekil 39 $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{nPen}})_2]2(\text{ClO}_4) \cdot 2\text{DMF}$ 'nin moleküler yapısı.

Tablo 3. [Cu(L-ⁿPen)₂]₂(ClO₄)·2DMF için kristalografik veriler.

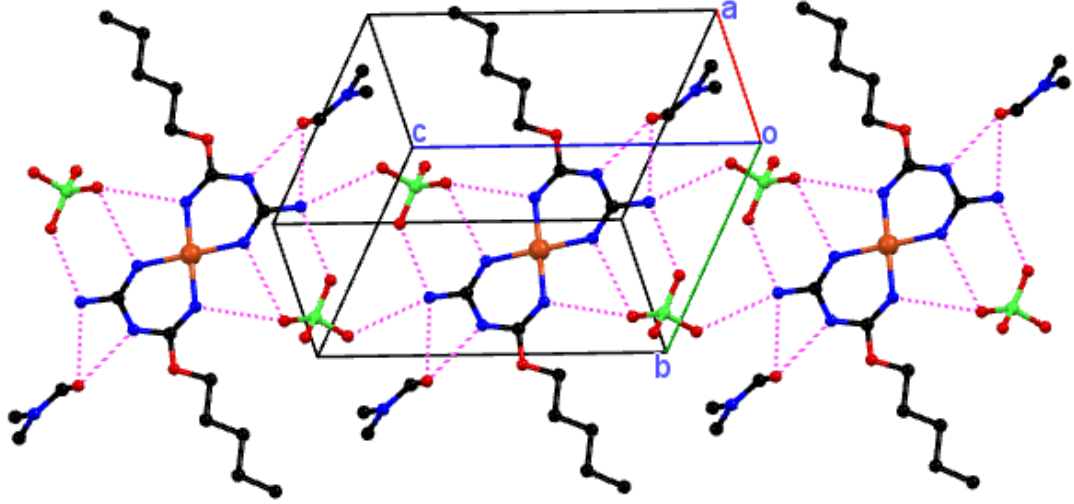
Ampirik formül	C ₂₀ H ₄₆ Cl ₂ CuN ₁₀ O ₁₂	
Formül ağırlığı	753.11	
Sıcaklık	293(2) K	
Dalgaboyu	0.71073 Å	
Kristal sistemi	Triclinic	
Uzay grubu	P-1	
Birim hücre boyutları	a = 8.1859(15) Å	α = 65.308(8)°
	b = 10.310(2) Å	β = 72.683(7)°
	c = 12.150(3) Å	γ = 79.274(8)°
Hacim	887.2(3) Å ³	
Z	1	
Kristal boyutu	0.19 x 0.14 x 0.12 mm ³	
Bağımsız yansımalar	4393 [R(int) = 0.0340]	
Final R endeksleri	R1 = 0.0605, wR2 = 0.1552	
[I>2σ(I)]		
R endeksleri (tüm veriler)	R1 = 0.0745, wR2 = 0.1729	

Tablo 4. [Cu(L-ⁿPen)₂]₂(ClO₄)·2DMF için seçilen bağ uzunlukları [Å] ve açılar [°].

Cu(1)-N(2)	1.930(2)	N(2)-C(1)	1.298(4)
Cu(1)-N(4)	1.962(2)	N(4)-C(2)	1.283(4)
N(2)-Cu(1)-N(2) ⁱ	180.0	N(2)-Cu(1)-N(4)	88.95(10)
N(4)-Cu(1)-N(4) ⁱ	180.0	N(2) ⁱ -Cu(1)-N(4)	91.05(10)

Simetri kodu: *i*: -x,-y+1,-z+1

Yapıda, DMF çözücü molekülleri ve perklorat anyonları, Şekil 40'te gösterildiği gibi hidrojen bağlanması yoluyla kompleks katyonlarla ikincil etkileşime girer. Komplekslerdeki DMF çözücü molekülleri terminal NH₂ grubu ve koordine olmamış NH grubu ile bir çatallı hidrojen bağına (alıcı olarak) dahil edilir. Perklorat oksijenlerin bir oksijen atomu, sahte bir makrosiklik oluşturan bir çift koordine olmuş NH grubu ile çatallı hidrojen bağını yapar. Kompleksin yapısında, kompleks katyonlar hidrojen bağları vasıtasıyla bağlanır. Terminal azot atomunun (N1-H1A) hidrojen atomlarından biri, iki perklorat iyonu ile çatallı hidrojen bağını, 1D hidrojen bağ zinciri oluşturarak yapar. Yapı içindeki hidrojen bağlama ağı Şekil 40'ta gösterilmektedir. Hidrojen bağ parametreleri Tablo 5'te listelenmiştir.



Şekil 40 $[\text{Cu}(\text{L-}^n\text{Pen})_2]2(\text{ClO}_4)\cdot 2\text{DMF}$ 'nin yapı içindeki hidrojen bağlama ağı.

Tablo 5. $[\text{Cu}(\text{L-}^n\text{Pen})_2]2(\text{ClO}_4)\cdot 2\text{DMF}$ için hidrojen bağ parametreleri.

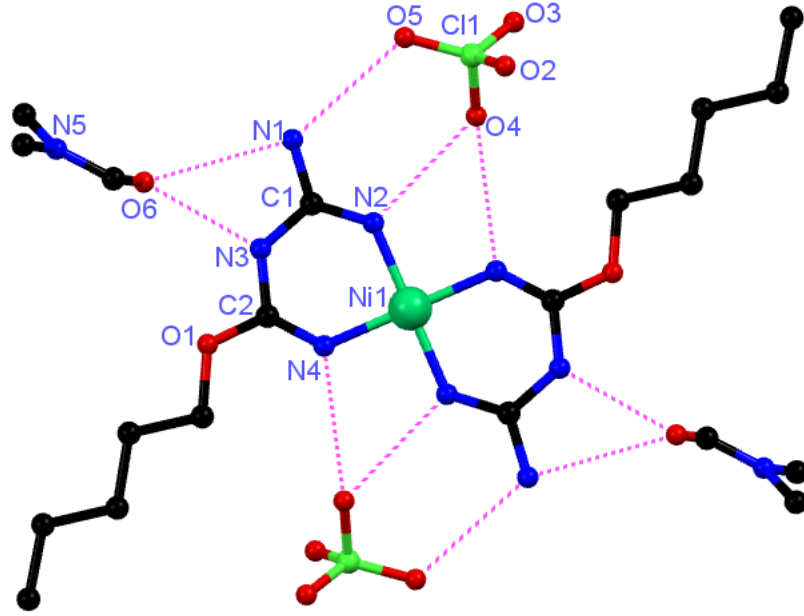
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(2)-H(2)...O(5)	0.85	2.29	3.087(6)	157.4
N(2)-H(2)...O(5')	0.85	2.27	3.050(11)	153.5
N(4)-H(4)...O(5) ⁱ	0.85	2.37	3.114(6)	146.9
N(4)-H(4)...O(5') ⁱ	0.85	2.39	3.150(13)	149.5
N(1)-H(1B)...O(2) ⁱⁱ	0.85	2.41	3.133(8)	143.8
N(1)-H(1B)...O(6) ⁱⁱⁱ	0.85	2.44	3.067(4)	131.6
N(1)-H(1A)...O(4)	0.85	2.18	2.998(5)	161.5

Simetri kodları: ⁱ: -x,-y+1,-z+1 ⁱⁱ: -x,-y+1,-z ⁱⁱⁱ: x+1,y,z

3.3. $[\text{Ni}(\text{L-}^n\text{Pen})_2]2(\text{ClO}_4)$ kristal yapısı

X-ışını kırınım deneyi için kaliteli kristalleri, kompleksin bir DMF çözeltisine dieterlerin yavaş difüzyonundan elde edilmiştir. Kompleks $[\text{Ni}(\text{L-}^n\text{Pen})_2]2(\text{ClO}_4)\cdot 2\text{DMF}$ olarak kristalleşmiştir. $[\text{Ni}(\text{L-}^n\text{Pen})_2]2(\text{ClO}_4)\cdot 2\text{DMF}$ için X ışını kristalografik verileri Tablo 6.'da verilmiştir. X-ışını analizleri $[\text{Ni}(\text{L-}^n\text{Pen})_2]2(\text{ClO}_4)\cdot 2\text{DMF}$ kompleksinin $[\text{Cu}(\text{L-}^n\text{Pen})_2]2(\text{ClO}_4)\cdot 2\text{DMF}$ kompleksine izo-yapısal olduğunu göstermektedir. Kompleks katyondaki Ni (II) iyonu bir ters çevirme merkezinde bulunur. $[\text{Ni}(\text{L-}^n\text{Pen})_2]2(\text{ClO}_4)\cdot 2\text{DMF}$ yapısında perklorat iyonu düzensizdir ve bu 0.5: 0.5 doluluk ile iki konum üzerinden modellenmiştir. $[\text{Ni}(\text{L-}^n\text{Pen})_2]2(\text{ClO}_4)\cdot 2\text{DMF}$ kompleksinin X-ışını yapısı Şekil 41'de gösterilmiştir. $[\text{Ni}(\text{L-}^n\text{Pen})_2]^{2+}$ çekirdeği içerisindeki bağ uzunlukları

Tablo 7’de listelenmiştir. Komplekste, her Ni(II) iyonu dört yaklaşık kare düzlem geometri ile koordine edilmiştir. Ni(II), iki ligandın (L-nPen) dört imin azot atomuna bağlanır ve aksenal konumlarda önemli koordinasyon etkileşimleri yoktur. Koordine olmuş azot donör atomları (N2 ve N4), imin bağı (C = N) karakterini gösterir.



Şekil 41 [Ni(L-nPen)₂]₂(ClO₄)·2DMF moleküler yapısı.

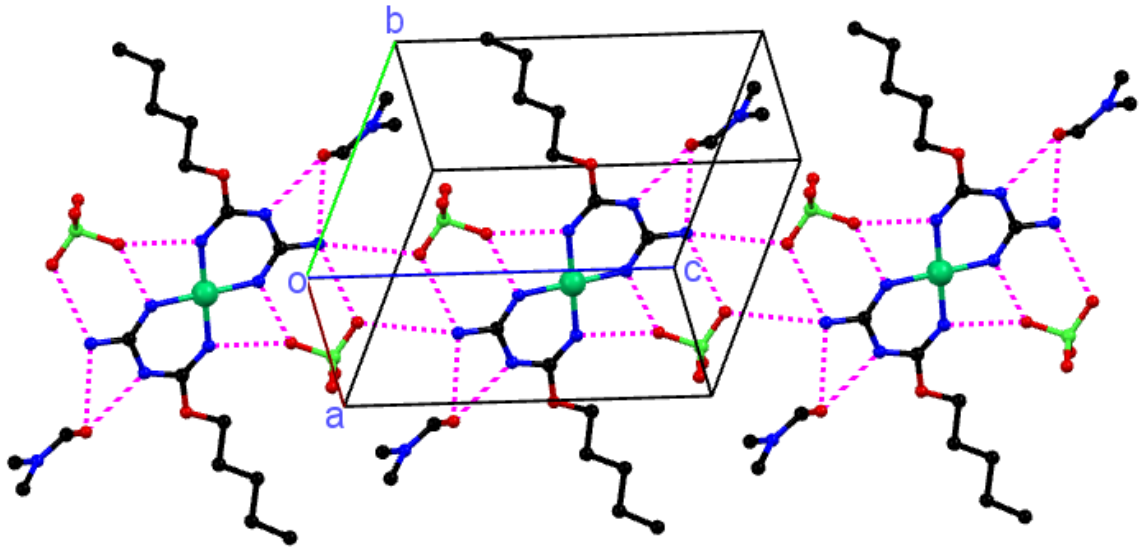
Tablo 6. [Ni(L-nPen)₂]₂(ClO₄)·2DMF için kristalografik veriler.

Ampirik formül	C ₂₀ H ₄₆ Cl ₂ NiN ₁₀ O ₁₂	
Formül ağırlığı	748.28	
Sıcaklık	293(2) K	
Dalgaboyu	0.71073 Å	
Kristal sistemi	Triclinic	
Uzay grubu	P-1	
Birim hücre boyutları	a = 8.1014(12) Å	α = 65.324(6)°
	b = 10.3820(16) Å	β = 72.151(6)°
	c = 12.131(2) Å	γ = 78.971(6)°
Hacim	880.2(2) Å ³	
Z	1	
Kristal boyutu	0.17 x 0.12 x 0.11 mm ³	
Bağımsız yansımalar	4378 [R(int) = 0.0328]	
Final R endeksleri	R1 = 0.0514, wR2 = 0.1330	
[I > 2σ(I)]		
R endeksleri (tüm veriler)	R1 = 0.0635, wR2 = 0.1477	

Tablo 7. $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{-n}}\text{Pen})_2]2(\text{ClO}_4) \cdot 2\text{DMF}$ için seçilen bağ uzunlukları [\AA] ve açılar [$^\circ$].

Ni(1)-N(2)	1.865(2)	N(2)-C(1)	1.297(3)
Ni(1)-N(4)	1.877(2)	N(4)-C(2)	1.285(3)
N(2)-Ni(1)-N(2) ⁱ	180.0	N(2)-Ni(1)-N(4)	90.27(9)
N(4)-Ni(1)-N(4) ⁱ	180.0	N(2) ⁱ -Ni(1)-N(4)	89.73(9)

Simetri kodları: *i*: -x+2,-y+1,-z+1



Şekil 42 $[\text{Ni}(\text{L}^{\text{-n}}\text{Pen})_2]2(\text{ClO}_4) \cdot 2\text{DMF}$ paketleme diyagramı.

$[\text{Ni}(\text{L}^{\text{-n}}\text{Pen})_2]2(\text{ClO}_4) \cdot 2\text{DMF}$ 'nin yapısında, tüm NH grupları, periklorat iyonu ve DMF çözücü molekülleri ile hidrojen bağında yer alır. İki DMF çözücü molekülü hidrojen bağıyla (terminal NH₂ grubu ve koordine olmamış NH grubu ile kabul edici olarak) bir kompleks katyon $[\text{Ni}(\text{L}^{\text{-n}}\text{Pen})_2]^{2+}$ ile bağlıdır. Koordine olmuş NH grupları (N2 ve N4) hidrojen bağı periklorat oksijenlerin oksijen atomuna çatallı hidrojen bağı ile bağlanır. Kompleksin yapısında, $[\text{Ni}(\text{L}^{\text{-n}}\text{Pen})_2]^{2+}$ kompleks katyonları periklorat iyonlarıyla, 1D hidrojen bağı ağı oluşturan hidrojen bağları vasıtasıyla bağlanır. Kristal paket içindeki hidrojen bağları Şekil 42'de gösterilmiştir. Hidrojen bağ parametreleri Tablo 8'de listelenmiştir.

Tablo 8. [Ni(L-ⁿPen)₂]₂(ClO₄)·2DMF için hidrojen bağ parametreleri

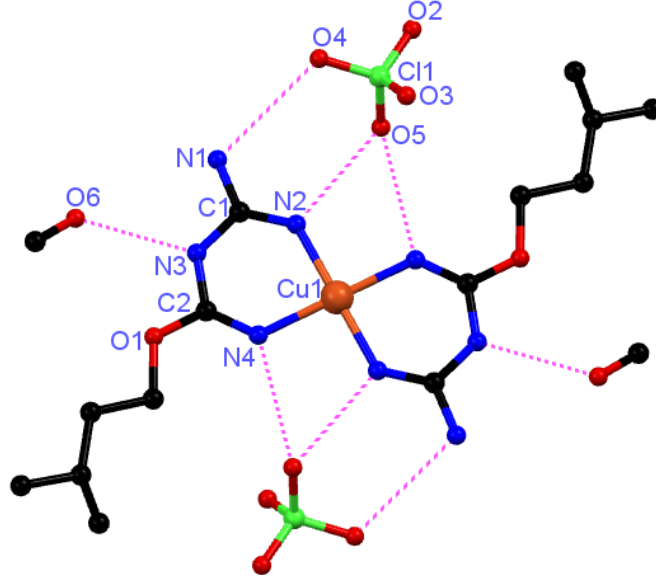
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(2)-H(2)...O(4)	0.85	2.20	3.016(7)	160.8
N(2)-H(2)...O(4')	0.85	2.26	3.040(5)	152.2
N(4)-H(4)...O(4) ⁱ	0.85	2.38	3.191(8)	160.9
N(4)-H(4)...O(4') ⁱ	0.85	2.36	3.125(5)	149.1
N(1)-H(1A)...O(5)	0.85	2.23	3.071(13)	169.5
N(1)-H(1A)...O(5')	0.85	2.10	2.923(12)	163.9
N(1)-H(1B)...O(6)	0.85	2.39	3.092(4)	140.9
N(1)-H(1B)...O(2') ⁱⁱ	0.85	2.55	3.213(8)	135.5
N(3)-H(3)...O(6)	0.85	1.86	2.690(3)	167.1

Simetri kodları: *i*: -x+2,-y+1,-z+1, *ii*: -x+2,-y+1,-z+2

3.4. [Cu(L-ⁱPen)₂]₂(ClO₄) kristal yapısı

[Cu(L-ⁱPen)₂]₂(ClO₄) kompleksi yüksek saflıkta ve verimde elde edilmiştir. Kompleksin tek kristalleri, dietilelerin kompleksin bir metanol çözeltisine yavaş difüzyonundan elde edilmiştir. Kırınım deneyi için 0.20 x 0.17 x 0.15 mm³ boyutlarında bir X-ışını kristali seçilmiştir. Kompleks [Cu(L-ⁱPen)₂]₂(ClO₄)·2MeOH şeklinde kristallenmiştir. [Cu(L-ⁱPen)₂]₂(ClO₄)·2MeOH için kristalografik veriler Tablo 9'da verilmiştir. Cu (II) bir inversiyon merkezdedir ve bu nedenle asimetric birim kompleks kationun yarısını, bir perklorat anyonu ve bir metanol çözücü molekülünü içerir. Cu(II), yaklaşık kare düzlem geometride bulunur. [Cu(L-ⁱPen)₂]₂(ClO₄)·2MeOH kompleksinin X-ışını yapısı Şekil 43'te verilmiştir. Cu-N bağ mesafeleri Cu-N mesafeleri aralığı içindedir. C1-N2 ve C2-N4 bağı mesafeleri 1.292 (3) ve 1.283 (3) Å ve tipik C = N bağ mesafeleri aralığı içindedir. Kompleks [Cu(L-ⁱPen)₂]₂(ClO₄)·2MeOH için seçilen bağ uzunlukları ve açıları Tablo 10'da verilmiştir. [Cu(L-ⁱPen)₂]₂(ClO₄)·2MeOH yapısında, tüm NH grupları, perklorat iyonu ve metanol ile hidrojen bağında yer alır. MeOH çözücü molekülleri, hidrojen bağlanması yoluyla (NH₂ grubu terminal ile alıcı olarak) bir [Cu(L-ⁱPen)₂]₂²⁺ kompleks kationuna bağlıdır. MeOH çözücü molekülleri ayrıca bir perklorat anyonunun oksijen atomundan biri ile ikinci bir hidrojen bağı (donör olarak) yapar ve yapının genel kararlılığına katkıda bulunur. Koordine olmuş NH grupları (N2 ve N4) hidrojen bağı ile perklorat oksijenlerin oksijen atomuna (bifürkat) bağlanır. [Cu(L-ⁱPen)₂]₂²⁺ kompleks kationları 1D hidrojen bağı ağı oluşturan NH ...OCIO₃ hidrojen

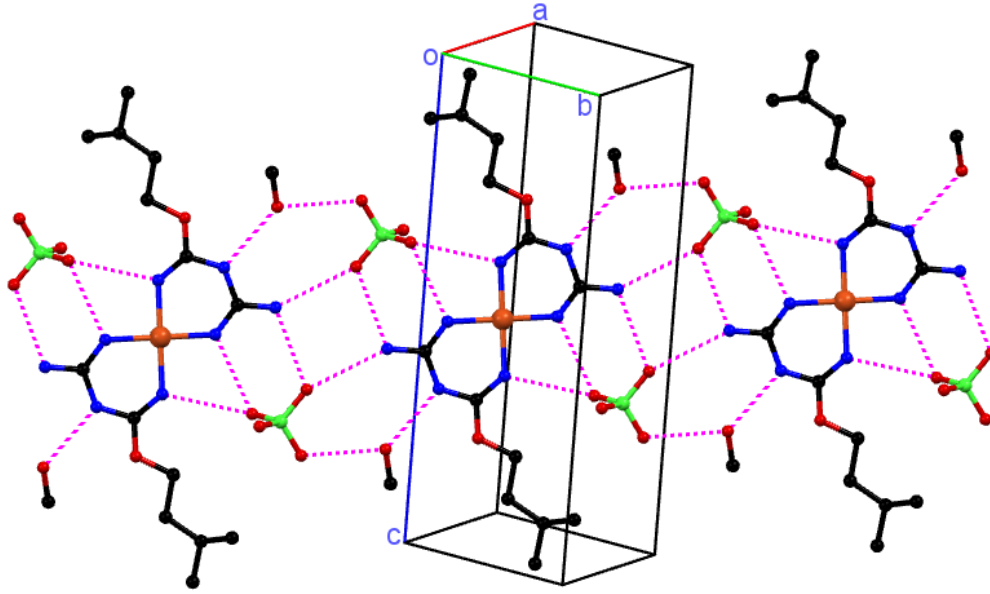
bağı ile bağlıdır. Kristal paket içindeki hidrojen bağları Şekil 44’te verilmiştir. Hidrojen bağ parametreleri Tablo 11’de listelenmiştir.



Şekil 43 [Cu(L-¹Pen)₂]₂(ClO₄)·2MeOH’ nin moleküler yapısı.

Tablo 9. [Cu(L-¹Pen)₂]₂(ClO₄)·2MeOH için kristalografik veriler

Ampirik formül	C ₁₆ H ₄₀ Cl ₂ CuN ₈ O ₁₂	
Formül ağırlığı	671	
Sıcaklık	293(2) K	
Dalgaboyu	0.71073 Å	
Kristal sistemi	Triclinic	
Uzay grubu	P-1	
Birim hücre boyutları	a = 5.2081(13) Å	α = 91.322(11)°
	b = 8.919(3) Å	β = 96.112(10)°
	c = 17.146(5) Å	γ = 104.941(10)°
Hacim	764.1(4) Å ³	
Z	1	
Kristal boyutu	0.20 x 0.17 x 0.15 mm ³	
Bağımsız yansımalar	3791 [R(int) = 0.0380]	
Final R endeksleri	R1 = 0.0454, wR2 = 0.1132	
[I>2sigma(I)]		
R endeksleri (tüm veriler)	R1 = 0.0534, wR2 = 0.1204	



Şekil 44 [Cu(L-ⁱPen)₂]₂(ClO₄)₂·2MeOH kompleksinin paket diyagramı.

Tablo 10. [Cu(L-ⁱPen)₂]₂(ClO₄)₂·2MeOH için seçilen bağ açıları [°] ve uzunlukları [Å].

Cu(1)-N(2)	1.9335(19)	N(2)-C(1)	1.292(3)
Cu(1)-N(4)	1.9627(19)	N(4)-C(2)	1.283(3)
N(2)-Cu(1)-N(2) ⁱ	180.0	N(2)-Cu(1)-N(4)	88.93(8)
N(4)-Cu(1)-N(4) ⁱ	180.0	N(2) ⁱ -Cu(1)-N(4)	91.07(8)

Simetri kodu: *i*: -x,-y+1,-z+1

Tablo 11. [Cu(L-ⁱPen)₂]₂(ClO₄)₂·2MeOH için hidrojen bağ parametreleri.

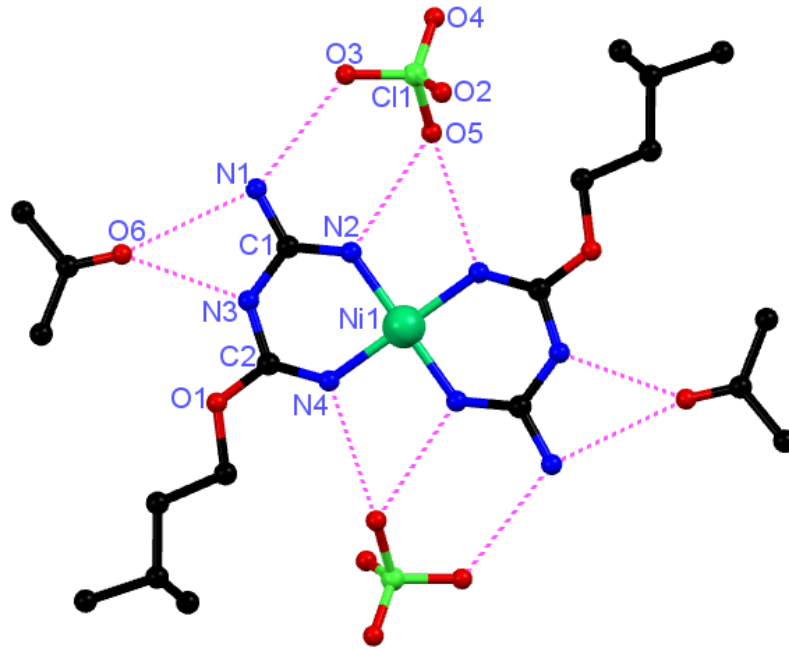
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(2)-H(2)...O(5) ⁱ	0.85	2.20	3.046(3)	170.5
N(4)-H(4)...O(5) ⁱⁱ	0.85	2.49	3.295(4)	159.2
N(1)-H(1A)...O(3) ⁱⁱⁱ	0.85	2.51	3.219(4)	141.8
N(1)-H(1A)...O(4)	0.85	2.57	3.141(3)	125.1
N(1)-H(1B)...O(4) ⁱ	0.85	2.40	3.252(4)	175.8
N(3)-H(3)...O(6)	0.85	1.98	2.824(3)	174.0
O(6)-H(6)...Cl(1)	0.82	2.93	3.744(2)	170.4
O(6)-H(6)...O(2)	0.82	2.17	2.914(4)	151.0

Simetri kodları: *i*: -x+2,-y+2,-z+1 *ii*: x-2,y-1,z *iii*: x-1,y,z

3.5. [Ni(L-ⁱPen)₂]₂(ClO₄) kristal Yapısı

Kompleks kristalleri [Ni(L-ⁱPen)₂]₂(ClO₄)'ün asetonda yavaş buharlaşmasıyla elde edilmiştir. Kompleks için X-ışını kristalografik verileri Tablo 12'de verilmiştir. Kompleks [Ni(L-ⁱPen)₂]₂(ClO₄)₂·2(CH₃)₂CO şeklinde kristalleşmiş ve asimetric birim kompleks

kationun yarısını, bir perklorat iyonu ve bir aseton molekülü içerir. Kompleksin yapısında perklorat iyonu oldukça düzensizdir ve bu 0.5: 0.5 doluluk ile iki konum üzerinden modellenmiştir. Ni(II), bir inversiyon merkezinde konumlanmıştır. Kompleksin moleküler yapısı Şekil 45.'te gösterilmiştir. Her L⁻¹Pen, imin azot atomları (N2 ve N4) yoluyla Ni(II) 'ye bağlanan iki yönlü kenetleme ligandı gibi davranır. Ni(II) iyonunun etrafındaki koordinasyon geometrisi düzlemseldir ve Ni(II) merkezinin aksiyal konumlarında önemli bir etkileşim yoktur. Yapıda Hem C1-N2 hem de C2-N4 mesafeleri karakteristik C = N bağ uzaklıklarını göstermektedir. Seçilmiş uzunlular ve açılar Tablo 13'te verilmiştir. Kompleks kation başına iki aseton çözücü molekülü vardır ve terminal azot atomu (-NH₂) ve (-NH₂·····OC(CH₃)₂ and -NH·····OC(CH₃)₂) ligandının NH grupları ile hidrojen bağı yapmaktadır. Koordine olmuş imin grupları, bir yalancı-makrosiklik oluşturan perklorat oksijen atomundan (= NH OClO₃) biriyle hidrojen bağında yer almaktadır.



Şekil 45 [Ni(L⁻¹Pen)₂]₂(ClO₄)₂·2(CH₃)₂CO moleküler yapısı.

Tablo 12. [Ni(L-ⁱPen)₂]₂(ClO₄)₂·2(CH₃)₂CO için kristalografik veriler.

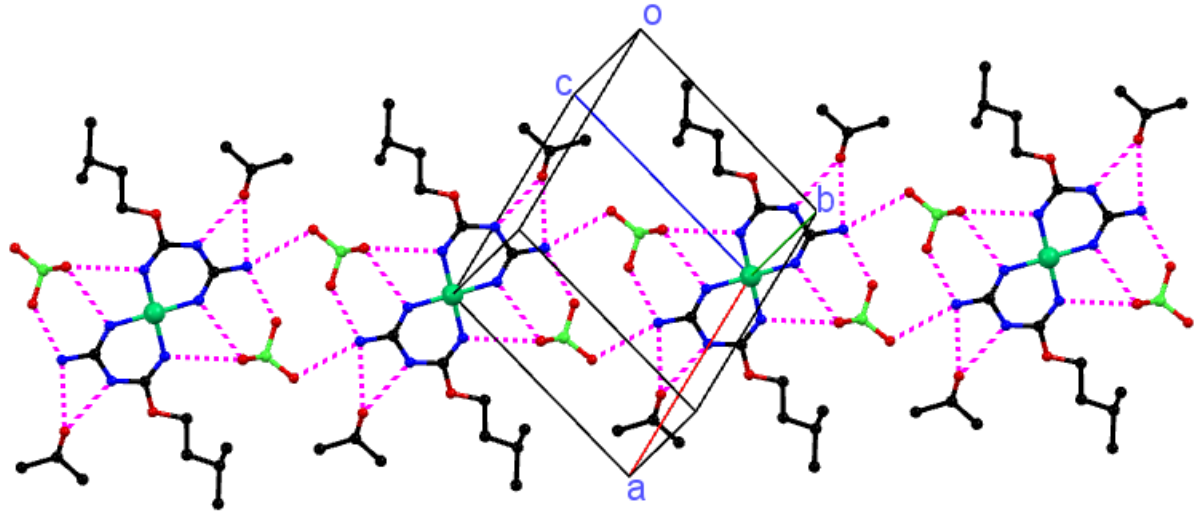
Ampirik formül	C ₂₀ H ₄₄ Cl ₂ NiN ₈ O ₁₂	
Formül ağırlığı	718.24	
Sıcaklık	293(2) K	
Dalgaboyu	0.71073 Å	
Kristal sistemi	Monoclinic	
Uzay grubu	P2 ₁ /c	
Birim hücre boyutları	a = 9.5117(12) Å	α = 90°
	b = 18.365(3) Å	β = 104.236(4)°
	c = 10.0979(14) Å	γ = 90°
Hacim	1709.7(4) Å ³	
Z	2	
Kristal boyutu	0.11 x 0.08 x 0.06 mm ³	
Bağımsız yansımalar	4271 [R(int) = 0.0536]	
Final R endeksleri	R1 = 0.0513, wR2 = 0.1253	
[I > 2σ(I)]		
R endeksleri (tüm veriler)	R1 = 0.0856, wR2 = 0.1424	

Tablo 13. [Ni(L-ⁱPen)₂]₂(ClO₄)₂·2(CH₃)₂CO'ni seçilmiş bağ uzunlukları [Å] ve açıları [°]

Ni(1)-N(2)	1.864(2)	N(2)-C(1)	1.298(3)
Ni(1)-N(4)	1.878(2)	N(4)-C(2)	1.284(3)
N(2)-Ni(1)-N(2) ⁱ	180.0	N(2)-Ni(1)-N(4)	90.18(10)
N(4)-Ni(1)-N(4) ⁱ	180.0	N(2) ⁱ -Ni(1)-N(4)	89.82(10)

Simetri kodları: *i*: -x,-y,-z

Kompleksin yapısı kuvvetli -NH···OCIO₃ hidrojen bağı etkileşimleri ile kararlı hale gelmiştir. Kompleks katyonlar, -NH₂OCIO₃ hidrojen bağı ile bağlanmıştır. Hidrojen bağı parametreleri Tablo 14'te listelenmiştir. Bu moleküller arası hidrojen bağı temasları, düzlemlerin üstünde veya altında hiçbir hidrojen bağlanma etkileşimi olmayan bir 1D hidrojen bağı zinciri üreten ilgili düzlemlerine kadar genişletilir. Hidrojen bağlarını gösteren kompleksin istiflenme diyagramı Şekil 46 'da gösterilmektedir.



Şekil 46 [Ni(L-ⁱPen)₂]₂(ClO₄)₂·2(CH₃)₂CO paket diyagramı.

Tablo 14. [Ni(L-ⁱPen)₂]₂(ClO₄)₂·2(CH₃)₂CO hidrojen bağ parametreleri

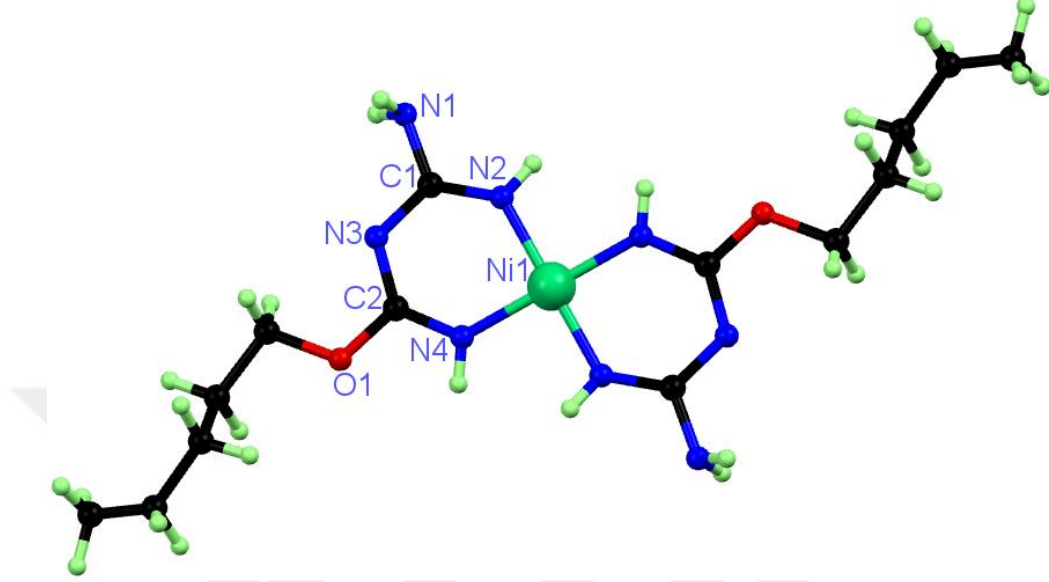
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(2)-H(2)...O(5) ⁱ	0.85	2.20	2.985(9)	153.1
N(2)-H(2)...O(5') ⁱ	0.85	2.23	2.974(12)	146.3
N(4)-H(4)...O(5) ⁱⁱ	0.85	2.30	3.117(8)	160.7
N(4)-H(4)...O(5') ⁱⁱ	0.85	2.20	2.997(11)	157.0
N(1)-H(1A)...O(3) ⁱ	0.85	2.21	3.043(17)	168.5
N(1)-H(1A)...O(3') ⁱ	0.85	2.24	3.037(16)	155.0
N(1)-H(1B)...O(6)	0.85	2.49	3.056(4)	124.5
N(3)-H(3)...O(6)	0.85	1.95	2.777(3)	163.9

Simetri kodları: ⁱ: -x-1,-y,-z-1 ⁱⁱ: x+1,y,z+1

3.6. [Ni(L-ⁿPen)₂] kristal yapısı

N-pentanol içinde baz (NaOH) mevcudiyetinde bir eşdeğer ile 2-siyanoguanidin'in Ni(ClO₄)₂·6H₂O iki eşdeğerinin reaksiyonu [Ni(L-ⁿPen)₂]₂(ClO₄) kompleksini oluşturmuştur. [Ni(L-ⁿPen)₂]₂(ClO₄) yapısında, kompleks katyoniktir ve kompleks katyon yükü [Ni(L-ⁿPen)₂]²⁺ iki perlorat iyonuyla dengelenmiştir. Bununla birlikte, Ni(ClO₄)₂·6H₂O yerine NiCl₂·6H₂O kullanılması [Ni(L-ⁿPen)₂] kompleksini meydana getirmiştir. Kompleksin turuncu renkli kristalleri, kompleksin bir aseton çözeltisinin yavaş yavaş buharlaştırılmasından elde edilmiştir. Kompleksin yapısı, tek kristal X ışını kırınım çalışması ile belirlenmiştir. Kompleksin X-ışını kristalografik verileri [Ni(L-ⁿPen)₂] Tablo 15'te listelenmiştir. X-ışını verileri, her ligandın koordine olmamış NH grubunun deprotono olarak nötr bir kompleks molekül oluşturduğunu ortaya koymuştur. Ni(II) iyonu bir inversiyon merkezine oturmuştur ve asimetrik birim kompleks molekülün yarısını

içermektedir. Yapıda, pentil kolu düzensizdir ve daha iyi arıtma yöntemleri elde etmek için modellenmiştir. $[\text{Ni}(\text{L}^{\text{-n}}\text{Pen})_2]$ kompleksinin moleküler yapısı Şekil 47.'de gösterilmiştir.



Şekil 47 $[\text{Ni}(\text{L}^{\text{-n}}\text{Pen})_2]$ moleküler yapısı.

Tablo 15. $[\text{Ni}(\text{L}^{\text{-n}}\text{Pen})_2]$ için kristalografik veriler

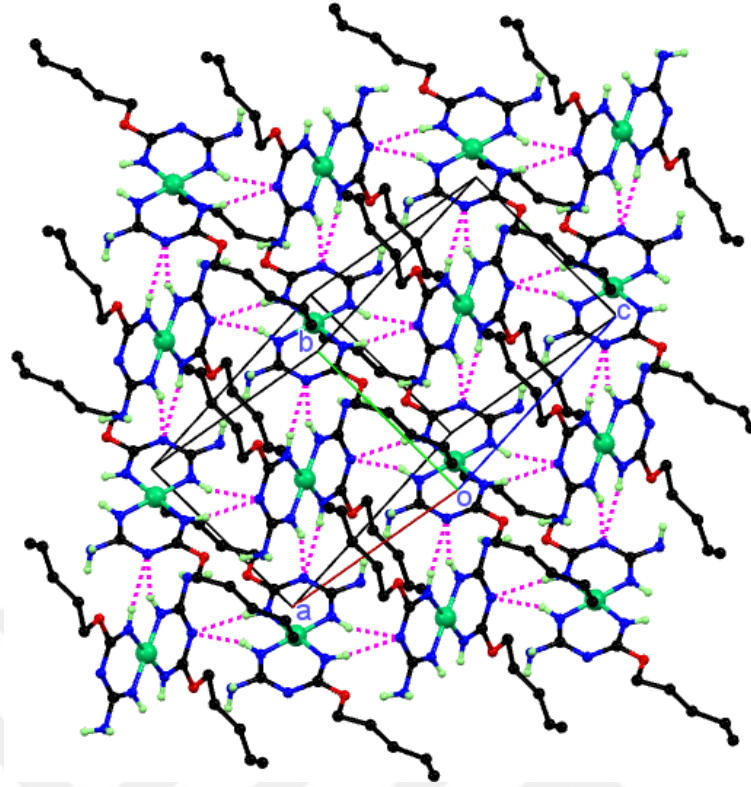
Ampirik formül	$\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{NiN}_8\text{O}_2$	
Formül ağırlığı	401.17	
Sıcaklık	293(2) K	
Dalgaboyu	0.71073 Å	
Kristal sistemi	Monoclinic	
Uzay grubu	$P2_1/c$	
Birim hücre boyutları	$a = 13.787(4)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 8.015(2)$ Å	$\beta = 109.527(9)^\circ$
	$c = 9.870(2)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Hacim	$1027.9(5)$ Å ³	
Z	2	
Kristal boyutu	$0.19 \times 0.15 \times 0.14$ mm ³	
Bağımsız yansımalar	2465 [$R(\text{int}) = 0.0498$]	
Final R endeksleri	$R1 = 0.0448$, $wR2 = 0.1079$	
[$I > 2\sigma(I)$]		
R endeksleri (tüm veriler)	$R1 = 0.0607$, $wR2 = 0.1244$	

Ni-N mesafeleri kompleks $[\text{Ni}(\text{L}^{\text{-n}}\text{Pen})_2]2(\text{ClO}_4)$ 'ın Ni-N mesafelerine çok benzemektedir. İmin bağ mesafeleri C1 = N2 ve C2 = N4 mesafeleri, $[\text{Ni}(\text{L}^{\text{-n}}\text{Pen})_2]2(\text{ClO}_4)$ 'ün kompleksteki aynı bağlarından daha uzun olup şelat halkasındaki π elektron delokalizasyonu göstermektedir. Seçilmiş bağ uzunlukları ve açıları Tablo 16'da listelenmiştir. Kompleksin yapısında, deprotonize olmuş azot atomu (N3) hidrojen bağıyla moleküllere bağlanır. N3 atomu, bir zig-zag zincirleri oluşturan koordine edilmiş imin grupları (N3 \cdots HN2 ve N3 \cdots HN4) ile bir bifurkat hidrojen bağı (alıcı olarak) yapar ve bu zincirler ayrıca 2D hidrojen bağ ağını oluşturan aynı hidrojen bağı etkileşimleri ile bağlıdır. Hidrojen bağ etkileşimlerini gösteren $[\text{Ni}(\text{L}^{\text{-n}}\text{Pen})_2]$ paket diyagramı Şekil 48'de gösterilmiştir. $[\text{Ni}(\text{L}^{\text{-n}}\text{Pen})_2]$ için hidrojen bağ parametreleri Tablo 17'de verilmiştir.

Tablo 16. $[\text{Ni}(\text{L}^{\text{-n}}\text{Pen})_2]$ için seçilmiş bağ uzunlukları [\AA] and açıları [$^\circ$]

Ni(1)-N(2)	1.861(2)	N(2)-C(1)	1.312(3)
Ni(1)-N(4)	1.858(2)	N(4)-C(2)	1.309(3)
N(2)-Ni(1)-N(2) ⁱ	180.0	N(2)-Ni(1)-N(4)	89.36(9)
N(4)-Ni(1)-N(4) ⁱ	180.0	N(2) ⁱ -Ni(1)-N(4)	90.64(9)

Simetri kodları: *i*: -x+1,-y+2,-z+1



Şekil 48 [Ni(L-ⁿPen)₂]'ün paket diyagramı

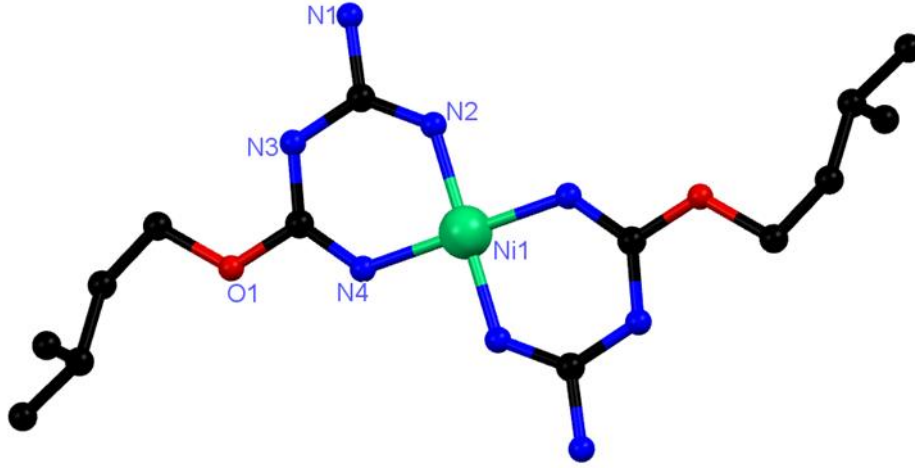
Tablo 17. [Ni(L-ⁿPen)₂] için hidrojen bağ parametreleri

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(2)-H(2)...N(3) ⁱ	0.85	2.59	3.332(3)	146.4
N(4)-H(4)...N(3) ⁱⁱ	0.85	2.32	3.155(3)	165.8

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

3.7. [Ni(L-ⁱPen)₂] kristal yapısı

İki ekivalent 2-siyanoguanidin ile bir ekivalent of NiCl₂·6H₂O NaOH varlığında *i*-pentanol'de [Ni(L-ⁱPen)₂] formunu almıştır. X-ışını kaliteli turuncu kristaller, kompleksin bir metanol çözeltisinin yavaş yavaş buharlaştırılmasından elde edilmiştir. [Ni(L-ⁱPen)₂] kompleksinin X-ışını kristalografik verileri Tablo 18'de listelenmiştir. Ni(II) iyonunun yükünü dengeleyen her bir ligandın koordine olmamış NH grubu deproton olmuştur. Ni(II) iyonu bir inversiyon merkezine oturmuştur ve böylece asimetrik birim kompleks molekülünün yarısını içermektedir. Yapıda, izoamil kolu çok düzensizdir ve bu iki konum üzerinde modellenmiştir. [Ni(L-ⁱPen)₂] kompleksinin moleküler yapısı Şekil 49'da gösterilmiştir.



Şekil 49 [Ni(L-ⁿPen)₂] moleküler yapısı.

Tablo 18. [Ni(L-ⁱPen)₂] için kristalografik veriler.

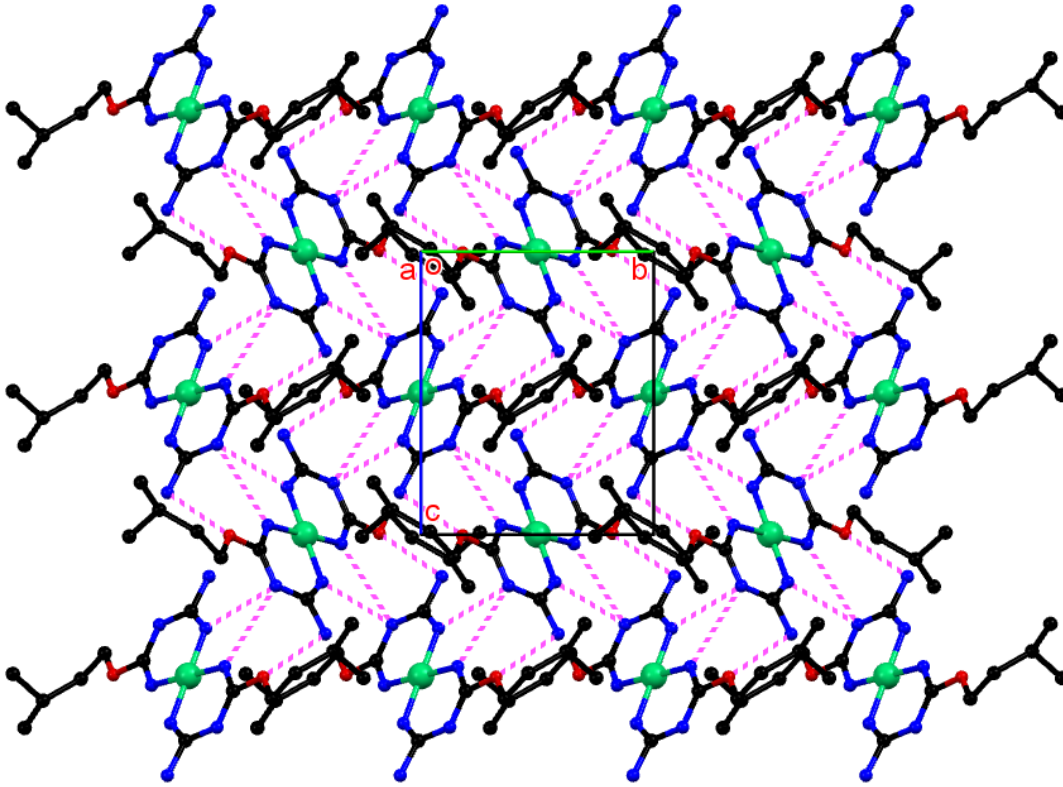
Ampirik formül	C ₁₄ H ₃₀ NiN ₈ O ₂	
Formül ağırlığı	401.17	
Sıcaklık	293(2) K	
Dalgaboyu	0.71073 Å	
Kristal sistemi	Monoclinic	
Uzay grubu	P2 ₁ /c	
Birim hücre boyutları	a = 14.9243(16) Å	α = 90°
	b = 7.6071(8) Å	β = 108.255(4)°
	c = 9.7301(9) Å	γ = 90°
Hacim	1049.07(19) Å ³	
Z	2	
Kristal boyutu	0.15 x 0.11 x 0.10 mm ³	
Bağımsız yansımalar	2479 [R(int) = 0.0557]	
Final R indisleri [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0921, wR2 = 0.1745	
R indisleri (tüm veriler)	R1 = 0.1164, wR2 = 0.1850	

İmin bağ mesafeleri C1=N2 ve C2=N4 [Ni(L-ⁿPen)₂] kompleksinin bağ mesafelerine benzerdir. Seçilmiş bağ uzunlukları Tablo 19'da listelenmiştir. N3 atomu koordine olmuş imin gruplarıyla (N3⋯HN2 ve N3⋯HN4) çatallı hidrojen bağı yapmaktadır. Aynı hidrojen bağ temasları, 2D hidrojen bağ ağını oluşturan ilgili düzlemlerine daha da uzanmaktadır. Uç NH₂ grubu, kompleksin kristal yapısını daha da stabilize eden eterik oksijen (O1) atomu ile moleküler-arası hidrojen bağı içerir (Şekil 50).

Tablo 19. [Ni(L-ⁱPen)₂] için seçilmiş bağ uzunlukları [Å] ve açıları [°]

Ni(1)-N(2)	1.863(4)	N(2)-C(1)	1.314(6)
Ni(1)-N(4)	1.857(4)	N(4)-C(2)	1.304(6)
N(2)-Ni(1)-N(2) ⁱ	180.0	N(2)-Ni(1)-N(4)	89.37(19)
N(4)-Ni(1)-N(4) ⁱ	180.0	N(2) ⁱ -Ni(1)-N(4)	90.63(19)

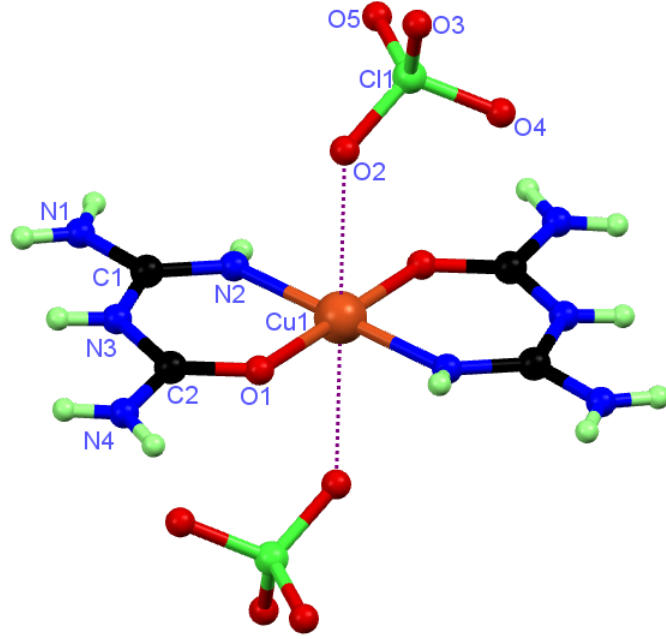
Simetri kodu: *i*: -x+1,-y+2,-z+1



Şekil 50 Hidrojen bağ etkileşimlerini gösteren [Ni(L-ⁿPen)₂] paket diyagramı.

3.8. [Cu(L-O)₂] kristal yapısı

Elde edilen [Cu(L-O)₂] kompleksin moleküler yapısı Şekil 51’de gösterilmiştir. Komplekse ait X-ışını kırınım verileri Tablo 20’de verilmiştir. Kompleks katyondaki Cu(II) iyonu, bir inversiyon merkezine oturur ve asimetric birim bu nedenle kompleks katyonun yarısını ve bir perklorat iyonu içermektedir. [Cu(L-O)₂]²⁺ çekirdeği içerisindeki bağ uzunlukları Tablo 21’de listelenmiştir. Kompleksde, Cu(II) iyonu etrafındaki geometri, iki ligandın (L-O) iki imin azot atomu ve iki karbonil oksijen atomları ile koordine olarak yaklaşık kare düzlem geometri oluşturmuştur. Buna ilaveten perklorat oksijen atom aksiyel konumdan Cu(II) merkezi ile etkileşime girmiştir. Ligand yapısındaki C1-N2 ve C2-O1 için 1.274(5) ve 1.260(5) Å’luk bağ mesafeleri sırasıyla C=N ve C=O çift bağ karakteri taşımaktadır.



Şekil 51 [Cu(L-O)₂]₂(ClO₄) kompleksinin moleküler yapısı.

Tablo 20. [Cu(L-O)₂]₂(ClO₄) kompleksi için kristalografik veriler.

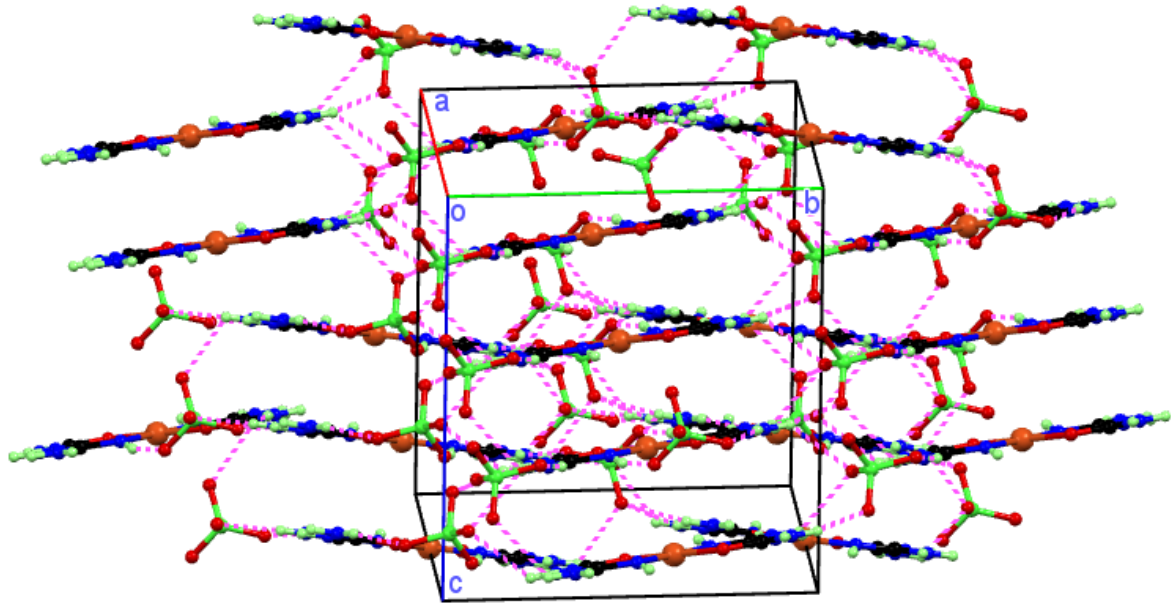
Ampirik formül	C ₄ H ₁₂ Cl ₂ CuN ₈ O ₁₀	
Formül ağırlığı	466.66	
Sıcaklık	293(2) K	
Dalgaboyu	0.71073 Å	
Kristal sistemi	Monoclinic	
Uzay grubu	P2 ₁ /c	
Birim hücre boyutları	a = 5.5397(15) Å	α = 90°
	b = 11.850(4) Å	β = 115.64°
	c = 12.802(4) Å	γ = 90°
Hacim	757.6(4) Å ³	
Z	2	
Kristal boyutu	0.15 x 0.13 x 0.10 mm ³	
Bağımsız yansımalar	1548 [R(int) = 0.0887]	
Final R endeksleri	R1 = 0.0461, wR2 =	
[I > 2σ(I)]	0.1045	
R endeksleri (tüm veriler)	R1 = 0.0692, wR2 =	
	0.1152	

Tablo 21. [Cu(L-O)₂]₂(ClO₄) için seçilmiş bağ uzunlukları [Å] ve açıları [°].

Cu(1)-N(2)	1.910(3)	N(2)-C(1)	1.274(5)
Cu(1)-O(1)	1.931(3)	O(1)-C(2)	1.260(5)
N(2)-Ni(1)-N(2) ⁱ	180.0	N(2)-Ni(1)-O(1)	90.32(13)
O(1)-Ni(1)-O(1) ⁱ	180.0	N(2) ⁱ -Ni(1)-O(1) ⁱ	89.67(13)

Simetri kodu: *i*: -x+1,-y+1,-z+1

Kompleks katyonları ClO₄···HN hidrojen bağları 3 boyutlu supramoleküler yapı oluşturmuştur. Kompleksin istiflenme diyagramı Şekil 52’de verilmiştir.



Şekil 52 [Cu(L-O)₂]₂(ClO₄) kompleksinin istiflenme diyagramı.

3.9. Bileşiklerin antioksidan aktiviteleri

Molekülün elektron transferine dayanan antioksidan analiz metotları kullanılmıştır [23]. Geçiş metal komplekslerinin antioksidan özellikleri dikkatleri üzerine çekmekte ve temel olarak “*in vitro*” sistemlerde incelenmektedir. Ni(II) ve Cu(II) geçiş metal komplekslerinin antioksidan aktiviteleri DPPH ve CUPRAC metotlarıyla antioksidan aktivite ilişkilerini karşılaştırmak amacıyla “*in vitro*” metotları kullanılarak değerlendirilmiştir.

3.9.1. DPPH radikal temizleme aktivitesi

DPPH metoduna göre, Ni(II) ve Cu(II) geçiş metal komplekslerinin yüzde radikal temizleme aktivitesi çalışılmıştır ve farklı konsantrasyonlarda karşılaştırılmıştır. Antioksidan sonuçlarına göre metal kompleksleri düşük antioksidan aktivite

göstermektedir. $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{nPen}})_2].2\text{ClO}_4$ ve $[\text{Ni}(\text{L}^{\text{nPen}})_2].2\text{ClO}_4$ metal kompleksleri $[\text{Cu}(\text{L-Naph})_2].2\text{ClO}_4$ metal kompleksine göre daha yüksek DPPH aktivitesi gösterir. Bileşiklerin DPPH inhibisyon değerleri vitamin C ile karşılaştırılmıştır. Metal komplekslerinin % inhibisyon değerleri standarda göre [24]; vitamin C > $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{nPen}})_2].2\text{ClO}_4$ > $[\text{Ni}(\text{L}^{\text{nPen}})_2].2\text{ClO}_4$ > $[\text{Cu}(\text{L-Naph})_2].2\text{ClO}_4$ şeklindedir. Sentezlenen bileşiklerin antioksidan aktiviteleri Şekil 53 and Tablo 22’de gösterilmiştir.

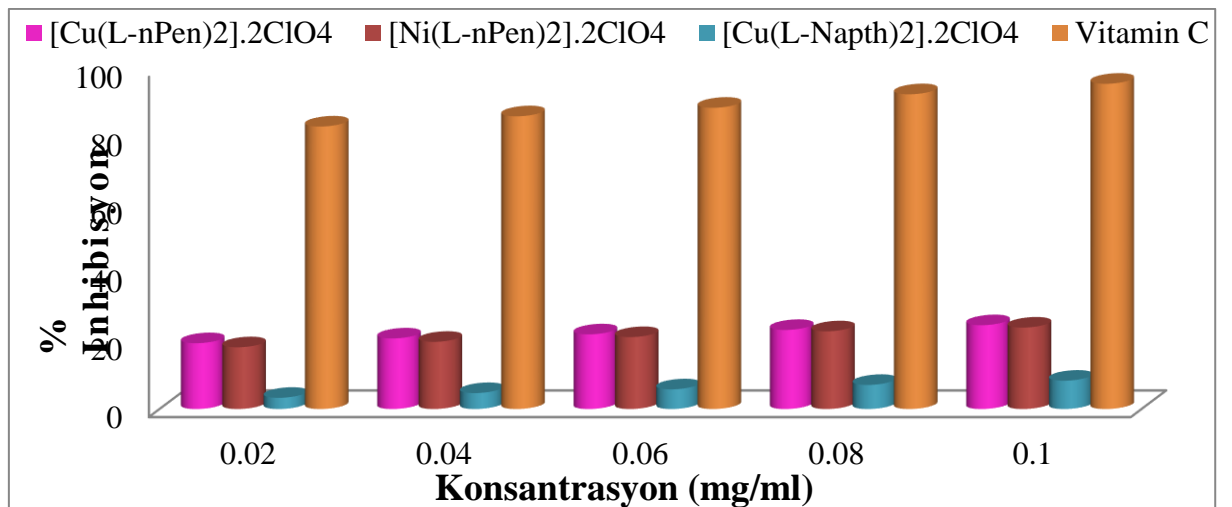
Vitamin C > $[\text{Ni}(\text{L-Naph})_2].2\text{ClO}_4$ şeklinde olduğu Şekil 54’te (Tablo 23.)’de ve vitamin C > $[\text{Ni}(\text{L}^{\text{iPen}})_2].2\text{ClO}_4$ > $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{iPen}})_2].2\text{ClO}_4$ > $[\text{Ni}(\text{L}^{\text{nPen}})_2]$ şeklinde olduğu Şekil 55 (Tablo 24)’te görüldüğü gibi elde edilmiş bileşiklerin DPPH radikal süpürme aktivitesi belirlenmiştir. Sentezlenmiş olan tüm bileşiklerin artan konsantrasyona göre DPPH aktivitelerinin arttığı görülmektedir.

Mekanizma alilik çift bağ ve indüktif etkilerden etkilenen ligandlarda birincil ve ikincil aminlerin moleküler yapısındaki hidrojen atomlarına bağlıdır. Metale koordine olmuş ligandlardaki amin gruplarının özellikleri birincil ve ikincil aminlerin proton transferi üzerindeki etkilerini görmek için teorik ve ampirik literatürde kayıt altına alınmıştır [25].

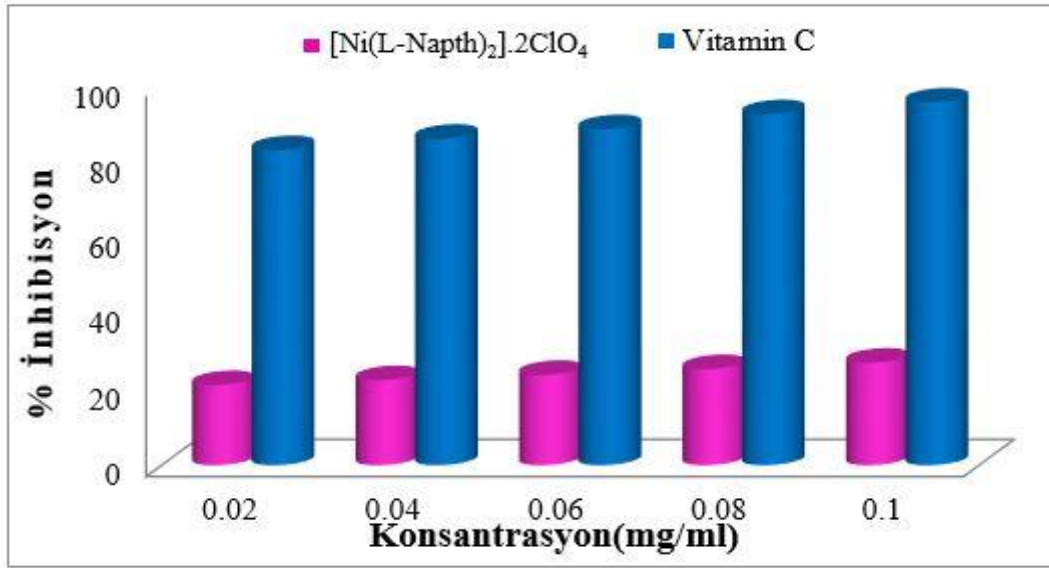
Tablo 22. Cu(II) ve Ni(II) komplekslerinin DPPH metotları ile IC_{50} (mg/mL) değerleri.

Bileşikler	IC_{50} (mg/mL)±SD*
$[\text{Cu}(\text{L}^{\text{nPen}})_2].2\text{ClO}_4$	0.205 ± 0.0021
$[\text{Ni}(\text{L}^{\text{nPen}})_2].2\text{ClO}_4$	0.207 ± 0.0120
$[\text{Cu}(\text{L-Naph})_2].2\text{ClO}_4$	0.273 ± 0.0054

3 Deney için SD* (n: 3).



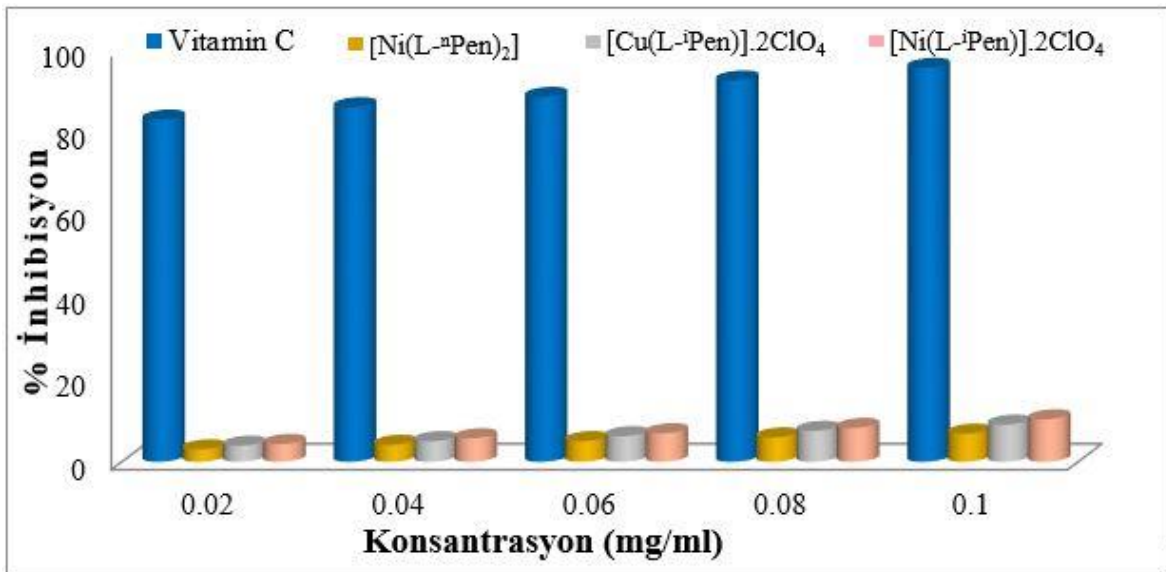
Şekil 53 % İnhibisyon değerleri.



Şekil 54 % İnhibisyon değerleri.

Tablo 23. Cu(II) ve Ni(II) komplekslerinin DPPH ile IC₅₀ (mg/mL) değerleri.

Bileşikler	IC ₅₀ (mg/mL)±SD*
[Ni(L-Naph) ₂].2ClO ₄	0.415 ± 0.01900
Pentanol	0.400 ± 0.00260
İzoamil Alkol	0.387 ± 0.00253
Vitamin C	0.012 ± 0.00014



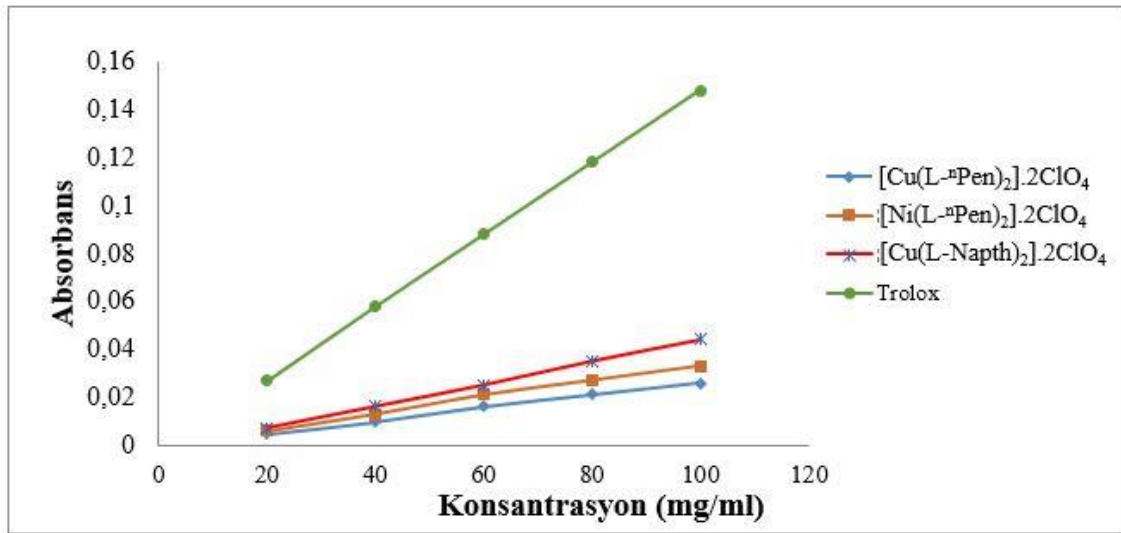
Şekil 55 % İnhibisyon değerleri.

Tablo 24. Cu(II) ve Ni(II) komplekslerinin DPPH ile IC₅₀ (mg/mL) değerleri.

Bileşikler	IC ₅₀ (mg/mL)±SD*
[Cu(L- ⁱ Pen) ₂].2ClO ₄	0.748 ± 0.03400
[Ni(L- ⁱ Pen) ₂].2ClO ₄	0.652 ± 0.01250
SNiCl ₂	1.020 ± 0.00430
Vitamin C	0.012 ± 0.00014

3.9.2. CUPRAC metodu ile metal komplekslerinin antioksidan aktiviteleri

CUPRAC metoduna göre, sentezlenen metal komplekslerinin toplam antioksidan kapasiteleri (TAC), bileşiklerin 20, 40, 60, 80, 100 µg/mL konsantrasyonlarında analiz edilmiştir (standart bileşik olarak trolox içeren) oda sıcaklığında 1 saat inkübe edilmiştir [26,27]. Sonuçlara göre, [Cu(L- Naph)₂].2ClO₄ kompleksi diğer komplekslere göre daha iyi antioksidan aktivite göstermektedir. Bu durumun [Cu(L-Naph)₂].2ClO₄ kompleksindeki naftalin halkasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bununla birlikte trolox, bileşiklerin trolox eş değer antioksidan kapasitesinden (TEAC) daha yüksek olduğu bulunmuştur. Tüm bileşikler için CUPRAC Şekil 56 ve TEAC değerleri Tablo 25'te verilmiştir.

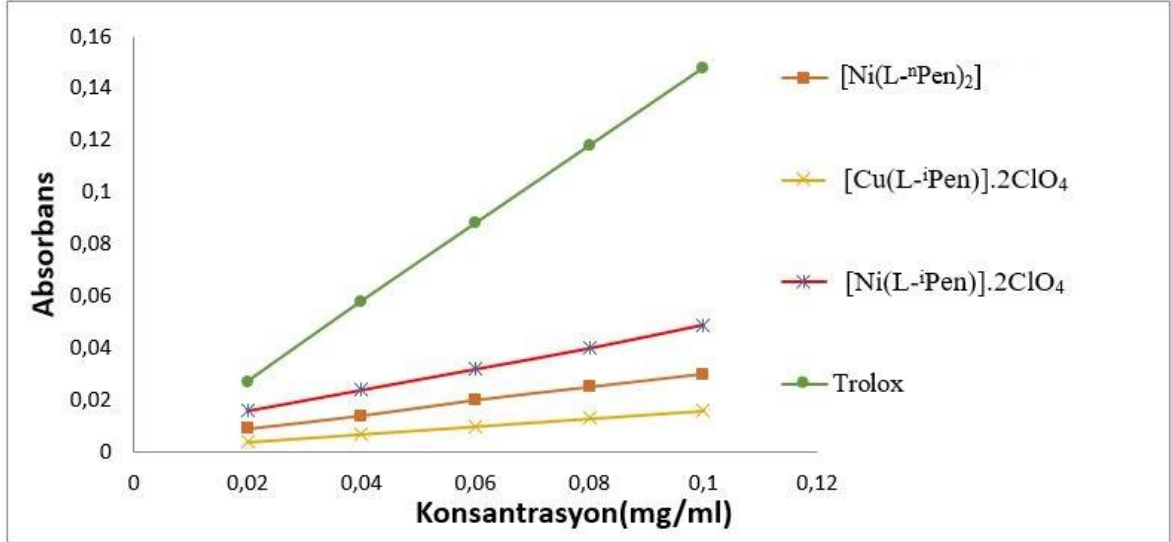


Şekil 56 Metal komplekslerinin CUPRAC eğrisi.

Tablo 25. Bileşiklerin TEAC_{CUPRAC} değerleri

Bileşikler	TEAC _{CUPRAC} ± SD
[Cu(L- ⁿ Pen) ₂].2ClO ₄	0.205 ± 0.0021
[Ni(L- ⁿ Pen) ₂].2ClO ₄	0.207 ± 0.0120
[Cu(L-Naph) ₂].2ClO ₄	0.273 ± 0.0054
Trolox (standard)	1.000 ± 0.0210

3 Deney için SD* (n: 3)

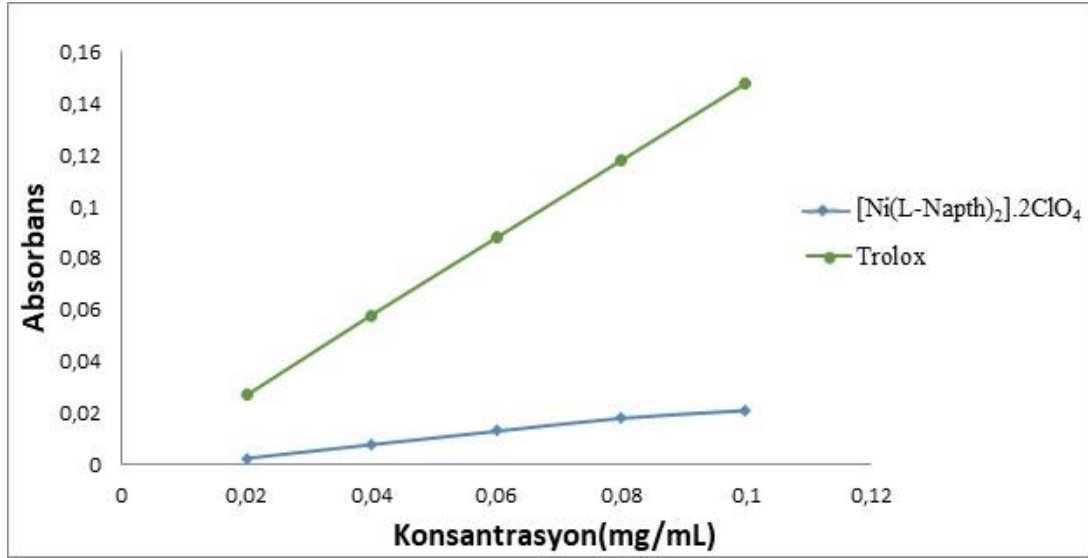


Şekil 57 Metal komplekslerinin CUPRAC eğrisi.

Tablo 26. Metal komplekslerinin TEAC_{CUPRAC} verileri

Compounds	TEAC _{CUPRAC} ± SD
[Cu(L- ⁱ Pen) ₂].2ClO ₄	0.278 ± 0.0141
[Ni(L- ⁱ Pen) ₂].2ClO ₄	0.269 ± 0.0036
[Ni(L- ⁿ Pen) ₂]	0.430 ± 0.0031
Trolox (standard)	1.000 ± 0.0210

3 deney için SD* (n: 3)



Şekil 58 Metal komplekslerinin CUPRAC eğrisi.

Tablo 27. Bileşiklerin TEAC_{CUPRAC} verileri

Compounds	TEAC _{CUPRAC} ± SD
[Ni(L-Naph) ₂].2ClO ₄	0.210 ± 0.0071
Propanol	0.203 ± 0.0055
İzoamilalkol	0.251 ± 0.0024
Trolox (standard)	1.000 ± 0.0210

3 deney için SD* (n: 3).

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışması kapsamında 2-siyanoguanidin temelli mononükleer Cu(II) ve Ni(II) kompleksleri sentezlenmiştir. 2-siyanoguanidin ve $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tuzu *n*-pentanol, izoamil alkol ve naftil alkol içerisinde reflüks edilmesi ile $[\text{CuL}_2]_2\text{ClO}_4$ genel formülüne sahip kompleksler yüksek verimde ve saflıkta elde edilmiştir. $[\text{NiL}_2]_2\text{ClO}_4$ genel formülüne sahip Ni(II) kompleksleri eldesinde bakır kompleksleri eldesi yöntemine ilaveten bazik ortamda gerçekleştirilmiştir. Elde edilen komplekslerin FTIR spektrumları incelendiğinde, metal varlığında çözücü molekülü (alkol) 2-siyanoguanidin üzerinde bulunan nitril grubu azot atomu metal iyonu ile etkileşerek nitril grubu karbon atomunun kısmi pozitif yüklenmesini dolayısıyla nükleofilik katılmayı sağlamıştır. Cu(II) iyonu varlığında 2-siyano guanidin molekülüne nükleofilik katılmanın hızlı bir şekilde ve oda koşullarında yapılan reaksiyonlarda gerçekleşirken Ni(II) iyonu varlığında ise katılma reaksiyonu gerçekleşmesi için baz ilavesi ve uzun reflüks süresi gerektirmiştir.

Bu tez kapsamında sentezlenen $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{n}}\text{Pen})_2]_2(\text{ClO}_4)$, $[\text{Ni}(\text{L}^{\text{n}}\text{Pen})_2]_2(\text{ClO}_4)$, $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{i}}\text{Pen})_2]_2(\text{ClO}_4)$ ve $[\text{Ni}(\text{L}^{\text{i}}\text{Pen})_2]_2(\text{ClO}_4)$ komplekslerin molekül yapıları X-ışını kırınım yöntemi ile belirlenmiştir. Sentezlenen komplekslerin X-ışını yapıları i ncelendiğinde Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının kare düzlem geometride olduğu bulunmuştur. Ayrıca moleküllerde gözlenen hidrojen bağı etkileşimleri detaylı olarak incelenmiştir.

N-pentanol ve izoamil alkolde içinde baz (NaOH) mevcudiyetinde bir eşdeğer ile 2-siyanoguanidin'in $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ iki eşdeğerinin reaksiyonu $[\text{Ni}(\text{L}^{\text{n}}\text{Pen})_2]_2(\text{ClO}_4)$ kompleksini oluşturmuştur. $[\text{Ni}(\text{L}^{\text{n}}\text{Pen})_2]_2(\text{ClO}_4)$ yapısında, kompleks katyoniktir ve kompleks katyon yükü $[\text{Ni}(\text{L}^{\text{n}}\text{Pen})_2]^{2+}$ iki perklorat iyonuyla dengelenmiştir. Bununla birlikte, $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ yerine $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ veya $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kullanılması $[\text{Ni}(\text{L}^{\text{n}}\text{Pen})_2]$ ve $[\text{Ni}(\text{L}^{\text{i}}\text{Pen})_2]$ komplekslerini oluşturmuştur. X-ışını verileri, her ligandın koordine edilmemiş NH grubunun deprotone olarak nötr bir kompleks molekül oluşturduğunu ortaya koymuştur.

Antioksidan sonuçlarına göre metal kompleksleri düşük antioksidan aktivite göstermektedir. Kompleksler antioksidan aktivite sergilemekle birlikte, aktiviteleri standart antioksidanlardan (Vitamin C ve trolox) çok daha düşüktür. Sentezlenmiş olan tüm bileşiklerin artan konsantrasyona göre DPPH aktivitelerinin arttığı görülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Moore, C.H.M. Coordination chemistry of guanidine derivatives, University of Nottingham, 1987.
- [2] Virginia, R., Baker, W.A. Metal Complexes of O-Alkyl-I -amidinooureas, J. Chem. SOC. (1967) 580–582.
- [3] RAY, M.K.B. R. K., Kauffman, B, Metal-mediated addition of alcohols dicyandiamide, Polyhedron. 8 (1989) 757–762.
- [4] RAY, G.B. K., Kauffman, MIXED LIGAND COMPLEXES-V. (AMINOACIDATO)BIS- (1-AMIDINO-0-ALKYLUREA)COBALT(III) SALTS, Polyhedron. 13 (1994) 2591–2598.
- [5] Kopylovich, M.N., Lasri, J., Fátima, M., Guedes, C., Pombeiro, A.J.L. Pd II - Promoted Single-Pot Template Transformations of Benzonitriles , Cyanoguanidine and Sodium Dicyanamide with the Formation of Symmetrical and Asymmetrical (1 , 3 , 5-Triazapentadienate) palladium (II) Complexes, Eur. J. Inorg. Chem. (2011) 377–383.
- [6] Jalovy, Z., Padelkova, Z., Jirásko, R., Matyáš, R., Holc, M., Novotná, M., Mišková, L. Syntheses , crystal structures and properties of copper (II) complexes of 1-amidinoisourea and biguanide nitrates, Polyhedron. 44 (2012) 88–100.
- [7] Williams, P.A.M., Ferrer, E.G., Baeza, N., Piro, O.E., Castellano, E.E., Baran, E.J. Transition Metal Promoted Addition of Methanol to Cyanoguanidine . Molecular Structure and Properties of the Generated Copper (II) and Nickel (II) Complexes, Z. Anorg. Allg. Chem. 2005. (2005) 1502–1506.
- [8] Hubberstey, P.U., Suksangpanya, Wilson, C.L. Bis (N -methylamidino- O -methylurea) copper (II) cation : a planar building block for the construction of hydrogen-bonded rhombic (4 , 4) grids, CrystEngComm. (2000) 2–5.
- [9] Meenongwa, A., Chaveerach, U., Blake, A.J. Bis(1-carbamimidoyl-2-ethylisourea)-copper(II) bis(perchlorate), Acta Crystallogr. Sect. E. (2009) m1171.
- [10] Kose, M., Hepokur, C., Karakas, D., McKee, V., Kurtoglu, M. Structural, computational and cytotoxic studies of square planar copper(II) complexes derived from dicyandiamide, Polyhedron. 117 (2016) 652–660. doi:10.1016/j.poly.2016.07.007.

- [11] Bishop, M.M., Lindoy, L.F., Turner, P. Towards a system for the systematic structural study of intermolecular interactions in crystals of transition metal complexes, *DaltonTrans.* (2010) 2563–2571.
- [12] Devi, S.P., Singh, R.K.H., Kadam, R.M. Synthesis and Spectroscopic Studies on Copper (II) Binuclear iso-butyl) with 1 , 3-Diaminopropane or Ethylenediamine, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 2193–2198.
- [13] Singh, L.J., Devi, N.S., Devi, S.P., Devi, W.B., Singh, R.K.H., Rajeswari, B., Kadam, R.M. Spectroscopic studies on bis (1-amidino- O -alkylurea) copper (II) sulfate complexes where alkyl = methyl , ethyl , n -propyl or n -butyl: EPR evidence for binuclear complexes, *Inorg. Chem. Commun.* 13 (2010) 365–368.
- [14] Devi, S.P., Devi, R.K.B., Devi, N.S., Singh, L.J., Singh, R.K.H. Structural and spectroscopic investigations on bis (1-amidino-O-2-alkoxyethylurea) copper (II) perchlorate complexes (alkoxy = methoxy , ethoxy or butoxy), *Polyhedron.* 47 (2012) 1–8.
- [15] Blake, A.J., Hubberstey, P., Suksangpanya, U., Wilson, C.L. Anion recognition by conservation of hydrogen-bonding patterns in salts of copper, *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* (2000) 3873–3880. doi:10.1039/b003427o.
- [16] Bentefrit, F., Morgant, G., Viossat, B., Leouce, S., Guilbaud, N., Pierre, A., Atassi, G., Dung, N.H. Synthesis and Antitumor Activity of the Metformin Platinum (IV) Complex. Crystal Structure of the Tetrachloro(metformin)platinum (IV) dimethylsulfoxide Solvate, *J. Inorg. Biochem.* 2 (1997) 53–59.
- [17] Moghimi, A., Khavassi H.R., Dashtestani, F., Kordestani, D., Jafari, A.E., Maddah, B., Moosavi, S.M. A ternary tetracoordinated Pd II complex with metformin and dipicolinate : Synthesis , characterization and crystal structure, *J. Mol. Struct.* 996 (2011) 38–41.
- [18] Olar, R., Badea, M., Marinescu, D., Chi, C., Bleotu, C., Nicoleta, M., Elena, E., Bucur, M., Lazar, V., Finaru, A. Chemistry Prospects for new antimicrobials based on N , N-dimethylbiguanide complexes as effective agents on both planktonic and adhered microbial strains, *Eur. J. Med. Chem.* 45 (2010) 2868–2875.
- [19] Miliauskas, G., Venskutonis, P.R., Van Beek, T.A. Screening of radical scavenging activity of some medicinal and aromatic plant extracts, *Food Chem.* 85 (2004) 231–

- [20] Booyesen, I.N., Adebisi, A., Akerman, M.P. Formation , electrochemical and radical scavenging properties of novel ruthenium compounds with N , X-donor (X = O , N) heterocyclic chelators, *Inorganica Chim. Acta.* 433 (2015) 13–20.
- [21] Resat Apak, K.G., S.E.C. clu, Mustafa Orek, Original Paper Mechanism of antioxidant capacity assays and the CUPRAC (cupric ion reducing antioxidant capacity) assay, *Mech. Antioxid. Capacit. Assays CUPRAC (Cupric Ion Reducing Antioxid. Capacit. Assay.* (2008) 413–419.
- [22] Kaya, Y., Ercag, A., Koca, A. Synthesis , structures , electrochemical studies and antioxidant activities of cis -dioxomolybdenum (VI) complexes of the new bithiocarbohydrazones, *J. Mol. Struct. J.* 1102 (2015) 117–126.
- [23] Okan, O.T., Varlıbaş, H., Öz, M., Deniz, İ. Antioksidan Analiz Y öntemleri ve Doğu Karadeniz B ölgesinde Antioksidan K aynağı Olarak K ullanılabilecek Odun Dışı Bazı Bitkisel Ürünler, *Kastamonu Univ., J. For. Fac.* 13 (2013) 48–59.
- [24] Shekhar, G.A. T.C. Antioxidant Activity by DPPH Radical Scavenging Method of *Ageratum conyzoides* Linn. Leaves, *Am. J. Ethnomed.* 1 (2014) 244–249.
- [25] Al-amiry, A.A., Kadhum, A.A.H., Mohamad, A.B. Antifungal and Antioxidant Activities of Pyrrolidone Thiosemicarbazone Complexes, *Hindawi Publ. Corp. Bioinorg. Chem. Appl.* 2012 (2012).
- [26] Luis, M., Luisa, B., Maia, M.A., Reis, S., Segundo, M.A. Rapid assessment of endpoint antioxidant capacity of red wines through microchemical methods using a kinetic matching approach, *Talanta.* 97 (2012) 473–483. doi:10.1016/j.talanta.2012.05.002.
- [27] C, S.D., Bas, K.S., Tütem, E. Modified cupric reducing antioxidant capacity (CUPRAC) assay for measuring the antioxidant capacities of thiol-containing proteins in admixture with polyphenols, *Talanta.* 79 (2009) 344–351.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Seda Nur KERTMEN
Yabancı Dil : İngilizce
Telefon : 0506 866 30 66
E posta : s-pavel-@hotmail.com

Eğitim Durumu:

Önlisans : Anadolu Üniversitesi, Açıköğretim Fakültesi,
Dış Ticaret Bölümü (2012-2014)
Lisans : Anadolu Üniversitesi, Mühendislik - Mimarlık Fakültesi,
Kimya Mühendisliği Bölümü (2009-2014)
Yüksek Lisans : Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı,
Anorganik Kimya Bilim Dalı (2015-2017)

Yayınlar

Uluslararası hakemli dergilerde yayınlanan makaleler (SCI, SSCI, Arts and Humanities)

1. S.N. Kertmen, I. Gönül, M. Köse, Structural Characterization and antioxidant properties of Cu(II) and Ni(II) complexes derived from dicyandiamide, Journal of coordination chemistry, incelemede.

Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında basılan bildiriler

2. S.N. Kertmen, M. Köse, 2-Cyanoguanidine based metal complexes and their antioxidant properties, 3. Uluslararası İlaç ve Eczacılık Kongresi, İstanbul, 26-29 Nisan 2017, sayfa 281.

Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında basılan bildiriler

Projeler

1. “2-Siyanoguanidin Temelli Metal Kompleksleri ve Bunların Antioksidan Kapasitelerinin İncelenmesi ” **KSU BAP Proje, 2016/6-16 YLS, (2016-2017)**

Faaliyetler:

Laboratuvar Stajı: DSİ 20. Bölge Müdürlüğü (2012)

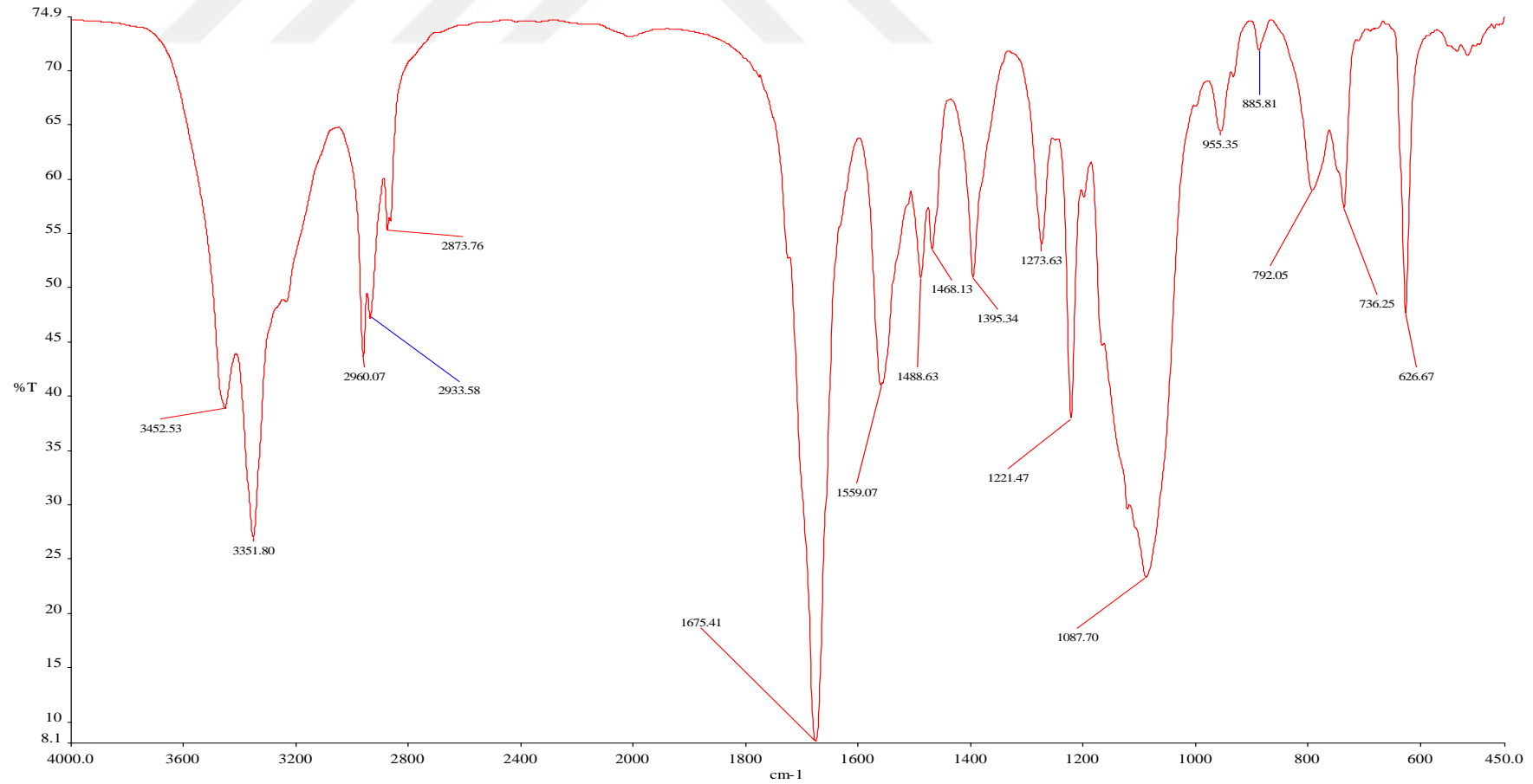
İşletme Stajı:KÇS Kahramanmaraş Çimento



EKLER

Komplekslerin FT-IR spektrumları.

$\text{Cu}(\text{L-}^n\text{Pen})_2 \cdot 2\text{ClO}_4$



Ni(L-ⁿPen)₂·2ClO₄

