

**ERZİNCAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**N-GRUBU İÇEREN LİGANTLARLA DİKLOFENAK Co(II), Ni(II) ve Cu(II)
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, SPEKTROSKOPİK, TERMİK VE
YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

İsmihan Esra AYDEMİR

**KİMYA
ANABİLİM DALI**

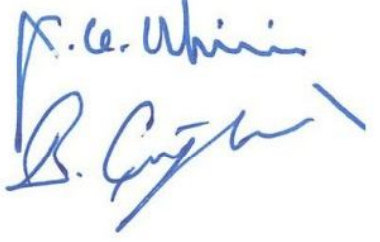
**ERZİNCAN
2014**

Her Hakkı Saklıdır

Yrd. Doç. Dr. Sema ÇAĞLAR'ın danışmanlığında, İsmihan Esra AYDEMİR tarafından hazırlanan bu çalışma 28/01/2014 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Ali Ercan EKİNCİ

İmza:



Üye : Doç. Dr. Bülent ÇAĞLAR

İmza:



Üye : Yrd. Doç. Dr. Sema ÇAĞLAR


İmza:



Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Doç. Dr. Ali SÜLÜN

Enstitü Müdürü



28.1.2014

ÖZET

Yüksek Lisans

**N-GRUBU İÇEREN LİGANTLARLA DİKLOFENAK Co(II), Ni(II) ve Cu(II)
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, SPEKTROSKOPİK, TERMİK VE YAPISAL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

İsmihan E. AYDEMİR

Erzincan Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Sema ÇAĞLAR

Bu çalışmada diklofenak ve N-grubu içeren [2-pikolin, 3-pikolin, 4-pikolin, 2-aminopiridin ve 1-(2-aminoetil) pirrolidin] ligantlar kullanılarak sekiz adet yeni karışık ligantlı Co(II), Ni(II) ve Cu(II) kompleksleri sentezlendi. Elde edilen komplekslerin yapıları elementel analiz, FT-IR ve X-ışınları tek kristal çalışmalarıyla aydınlatıldı. Komplekslerin termik davranışları ise eş zamanlı TG, DTG ve DTA teknikleri ile belirlendi. Diklofenak ligandının metal iyonlarına karboksil grubunun oksijen atomu üzerinden tek ve/veya çift dişli; 2/3/4-pikolin ve 2-aminopiridin ligandının tek dişli; 1-(2-aminoetil) pirrolidin ligandının ise çift dişli metal iyonuna koordine olduğu belirlendi. Sentezlenen sekiz kompleksin de mononükleer olduğu gözlemlendi. X-ışınları kırınımı çalışmaları ile yapıları aydınlatılan ve $[M(dicl)_2(L)_2]$ genel formülüne sahip (M: Co(II), Cu(II), L: 3-pikolin, 4-pikolin ve 1-(2-aminoetil) pirrolidin) komplekslerinin oktahedral geometriye sahip olduğu belirlendi. Sentezlenen komplekslerden $[Ni(dicl)_2(3-pic)_2]$, $[Ni(dicl)_2(2-aepyrr)_2]$, $[Cu(dicl)_2(2-pic)_2]$ ve $[Cu(dicl)_2(2-ampyr)_2]$ kompleksleri toz olarak elde edildi. Kapalı ve açık formülleri elementel ve termik analiz sonuçları ile FT-IR spektral verilere dayanarak önerildi. Komplekslerin FT-IR çalışmalarında, diklofenak ligandının $\nu_{asim}(COO^-)$ ve $\nu_{sim}(COO^-)$ gerilme titreşim frekanslarındaki değişimler koordinasyon şeklini açıklamada kullanılmıştır.

2014, 52 sayfa.**Anahtar Kelimeler:** Diklofenak, Pikolin, 2-aminopiridin, 1-(2-aminoetil) pirrolidin.

ABSTRACT

Master Thesis

**SYNTHESIS, SPECTROSCOPIC, THERMAL AND STRUCTURAL
PROPERTIES INVESTIGATION OF N-GROUPS LIGANDS INCLUDE
DICLOFENAC Co(II), Ni(II) ve Cu(II) COMPLEXES**

İsmihan E. AYDEMİR

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

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Sema ÇAĞLAR

In this study, eight new Co(II), Ni(II) and Cu(II) diclofenac complexes with N-group containing [2-picoline, 3-picoline, 4-picoline, 2-aminopyridine and 1-(2-aminoethyl) pyrrolidine] ligands were synthesized. The structural and spectroscopic properties of the complexes were investigated by elemental analysis, FT-IR and single crystal X-ray diffraction techniques. The thermal behavior of the complexes were identified simultaneous TG, DTG on DTA techniques. Diclofenac ligands are coordinated to metal(II) ions with oxygen atom or atoms of carboxylate groups. 2/3/4-picoline and 2-aminopyridine ligand act as a monodentate ligand, 1-(2-aminoethyl) pyrrolidine ligand acts as a bidentate ligand. Structural analyses demonstrate that eight complexes are mononuclear. X-ray diffraction studies have indicated that $[M(dicl)_2(L)_2]$ having the general formula (M: Co(II), Cu(II), L: 3-picoline, 4-picoline and 1-(2-aminoethyl) pyrrolidine) complexes exhibit octahedral geometry. Four synthesized complexes $[Ni(dicl)_2(3-pic)_2]$, $[Ni(dicl)_2(2-aepy)_2]$, $[Cu(dicl)_2(2-pic)_2]$ ve $[Cu(dicl)_2(2-ampy)_2]$ were obtained as a powder. Formulas of complexes were suggested that the results of elemental and thermal analysis and FT-IR spectral data. FT-IR studies of complexes, $\nu_{asim}(COO^-)$ and $\nu_{sim}(COO^-)$ stretching vibration frequencies of the diclofenac ligand used to explaining to the form of coordination.

2014, 52 pages.**Keywords:** Diclofenac, Picoline, 2-aminopyridine, 1-(2-aminoethyl) pyrrolidine.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmalarım süresince bilgi ve tecrübeleriyle beni yönlendiren, akademik çalışma azim ve kararlılığı veren, bilimsel çalışma yöntem ve disiplinini öğreten, tezimin başlangıcından sonuçlanmasına kadar katkılarını esirgemeyen değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Sema ÇAĞLAR'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarında akademik deneyimleri ile destek olan Sayın Doç.Dr. Bülent ÇAĞLAR'a ve Arş.Gör. Ekrem ADIGÜZEL'eteşekkür ederim.

Kristallerin X-ışınları tek kristal yöntemi ile yapılarının aydınlatılmasında, kristal verilerinin toplanmasında, değerlendirilmesinde, çözümünde ve yorumlanmasında yardımlarını esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Orhan BÜYÜKGÜNGÖR'e ve Arş Gör. Ersin TEMEL'e teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında, sabır ve anlayışla her zaman yanımda olduklarını hissettiğim sevgili aileme teşekkür ederim.

İsmihan Esra AYDEMİR

Ocak, 2014

İÇİNDEKİLER

| | Sayfa |
|---|-----------|
| ÖZET | i |
| ABSTRACT | ii |
| TEŞEKKÜR | iii |
| İÇİNDEKİLER | iv |
| SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ | vi |
| TABLolar LİSTESİ | vii |
| ŞEKİLLER LİSTESİ | viii |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 1.1. NSAIDs Grubu Bazı İlaçlar ve Özellikleri..... | 3 |
| 1.2. Diklofenak Maddesinin Kullanım Alanları ve Özellikleri..... | 5 |
| 2. KAYNAK ÖZETLERİ | 6 |
| 2.1. [Ni(dicl)(Hdicl)(Hpko) ₂](dicl).CH ₃ OH.0.6H ₂ O Kompleksi | 6 |
| 2.2. [Cu(diclofenac) ₂ (H ₂ O) ₂].2H ₂ O Kompleksi | 7 |
| 2.3. [Cu(dicl) ₂ (py) ₂] Kompleksi | 8 |
| 2.4. 2-Pikolin, 3-Pikolin, 4-Pikolin, 2-Aminopiridin ve 1-(2-aminoetil) pirrolidin Ligantlarının Özellikleri | 9 |
| 3. MATERYAL VE YÖNTEM | 10 |
| 3.1. Materyal..... | 10 |
| 3.1.1. Kullanılan kimyasal malzemeler | 10 |
| 3.1.2. Kullanılan cihazlar | 10 |
| 3.2. Yöntem..... | 11 |
| 3.2.1. [Co(dicl) ₂ (3-pic) ₂] ve [Co(dicl) ₂ (2-aepy ₂) ₂] komplekslerinin hazırlanışı | 11 |
| 3.2.2. [Ni(dicl) ₂ (3-pic) ₂ (H ₂ O) ₂] kompleksinin hazırlanışı | 12 |
| 3.2.3. [Ni(dicl) ₂ (2-aepy ₂) ₂] kompleksinin hazırlanışı | 12 |
| 3.2.4. [Cu(dicl) ₂ (2-pic) ₂], [Cu(dicl) ₂ (3-pic) ₂] ve [Cu(dicl) ₂ (4- pic) ₂] komplekslerinin hazırlanışı..... | 12 |
| 3.2.5. [Cu(dicl) ₂ (2-ampy) ₂] kompleksinin hazırlanışı | 12 |
| 4. BULGULAR VE TARTIŞMA..... | 13 |
| 4.1. Elementel Analiz Verileri..... | 13 |

| | |
|--|-----------|
| 4.2. Komplekslerin FT-IR Spektrumları..... | 14 |
| 4.3. Komplekslerin Termik Analiz Çalışmaları | 20 |
| 4.4. X-Işınları Tek Kristal Çalışmaları | 27 |
| 4.4.1. [Co(dicl) ₂ (3-pic) ₂] kompleksinin kristal yapısı | 28 |
| 4.4.2. [Co(dicl) ₂ (2-aepyr) ₂] kompleksinin kristal yapısı..... | 31 |
| 4.4.3. [Cu(dicl) ₂ (3-pic) ₂] kompleksinin kristal yapısı | 34 |
| 4.4.4. [Cu(dicl) ₂ (4-pic) ₂] kompleksinin kristal yapısı | 38 |
| 4.5. Bazı Kompleksler İçin Önerilen Yapılar..... | 42 |
| 4.5.1. [Ni(dicl) ₂ (3-pic) ₂ (H ₂ O) ₂] kompleksi | 42 |
| 4.5.2. [Ni(dicl) ₂ (2-aepyr) ₂] kompleksi | 43 |
| 4.5.3. [Cu(dicl) ₂ (L) ₂] kompleksi (L: 2-pic, 2-aepyr) | 43 |
| 5. SONUÇ VE ÖNERİLER | 45 |
| 5.1. Sonuçlar..... | 45 |
| 5.2. Öneriler..... | 46 |
| YAYINLAR, KİTAPLAR, MAKALE, TEBLİĞLER..... | 47 |
| KAYNAKLAR..... | 48 |
| EKLER..... | 51 |
| EK-1 Sentezlenen Komplekslerin IR Verileri (cm ⁻¹) | 51 |
| ÖZGEÇMİŞ..... | 52 |

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

SİMGELER

| | |
|-----------|----------------------------|
| Å | Angstrom, (10^{-10} m) |
| λ | Dalga boyu, (m) |
| μ L | Mikrolitre, (10^{-6} L) |
| ν | Frekans, (s^{-1}) |

KISALTMALAR

| | |
|-----------|--|
| (2-aepyr) | 1-(2-aminoetil)pirrolidin |
| (2-aepy) | 2-aminopiridin |
| DTA | Diferansiyel Termik Analiz |
| Dicl | Diklofenak, 2-[2-(2,6-diklorofenil)aminofenil]etanoik asit |
| DMSO | DimetilSülfoksit |
| DTG | Türevsel Termogravimetri |
| FT-IR | Kızılötesi Absorbsiyon Spektroskopisi |
| Hpko | 2,2'-dipiridilketon oksim |
| NSAIDs | Steroidal Olmayan İltihap Sökücü İlaçlar |
| UV-Vis | Morötesi ve Görünür Işık Absorpsiyon Spektroskopisi |
| (2-pic) | 2-pikolin |
| (3-pic) | 3-pikolin |
| (4-pic) | 4-pikolin |
| Py | Piridin |
| TA | Termal Analiz |
| TG | Termogravimetri |

TABLOLAR LİSTESİ

| | | Sayfa |
|-------------|---|--------------|
| Tablo 2.1. | N-Grubu içeren ligantlar ve özellikleri | 9 |
| Tablo 4.1. | Komplekslerin renkleri, molekül ağırlıkları, elementel analiz ve % verimleri | 13 |
| Tablo 4.2. | [Co(dicl) ₂ (3-pic) ₂] kompleksine ait kristalografik veriler | 30 |
| Tablo 4.3. | [Co(dicl) ₂ (3-pic) ₂] kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları | 30 |
| Tablo 4.4. | [Co(dicl) ₂ (3-pic) ₂] kompleksinin H- bağlarının gösterimi | 31 |
| Tablo 4.5. | [Co(dicl) ₂ (2-aepyr) ₂] kompleksine ait kristalografik veriler | 33 |
| Tablo 4.6. | [Co(dicl) ₂ (2-aepyr) ₂] kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları | 34 |
| Tablo 4.7. | [Co(dicl) ₂ (2-aepyr) ₂] kompleksinin H- bağlarının gösterimi | 34 |
| Tablo 4.8. | [Cu(dicl) ₂ (3-pic) ₂] kompleksine ait kristalografik veriler | 37 |
| Tablo 4.9. | [Cu(dicl) ₂ (3-pic) ₂] kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları | 38 |
| Tablo 4.10. | [Cu(dicl) ₂ (3-pic) ₂] kompleksinin H- bağlarının gösterimi | 38 |
| Tablo 4.11. | [Cu(dicl) ₂ (4-pic) ₂] kompleksine ait kristalografik veriler | 41 |
| Tablo 4.12. | [Cu(dicl) ₂ (4-pic) ₂] kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları | 42 |
| Tablo 4.13. | [Cu(dicl) ₂ (4-pic) ₂] kompleksinin H- bağlarının gösterimi | 42 |

ŞEKİLLER LİSTESİ

| | Sayfa |
|-------------|--|
| Şekil 1.1. | Diklofenak molekülünün molekül şekli5 |
| Şekil 2.1. | [Ni(dicl)(Hdicl)(Hpko) ₂](dicl).CH ₃ OH.0.6H ₂ O kompleksinin açık yapısı.6 |
| Şekil 2.2. | [Cu(diclofenac) ₂ (H ₂ O) ₂].2H ₂ O kompleksinin açık yapısı.....7 |
| Şekil 2.3. | [Cu(dicl) ₂ (py) ₂] Kompleksinin açık yapısı.....8 |
| Şekil 4.1. | [Co(dicl) ₂ (3-pic) ₂] kompleksinin FT-IR spektrumu16 |
| Şekil 4.2. | [Co(dicl) ₂ (2-aepyr) ₂] kompleksinin FT-IR spektrumu.....16 |
| Şekil 4.3. | [Ni(dicl) ₂ (3-pic) ₂ (H ₂ O) ₂] kompleksinin FT-IR spektrumu17 |
| Şekil 4.4. | [Ni(dicl) ₂ (2-aepyr) ₂] kompleksinin FT-IR spektrumu17 |
| Şekil 4.5. | [Cu(dicl) ₂ (2-pic) ₂] kompleksinin FT-IR spektrumu18 |
| Şekil 4.6. | [Cu(dicl) ₂ (3-pic) ₂] kompleksinin FT-IR spektrumu18 |
| Şekil 4.7. | [Cu(dicl) ₂ (4-pic) ₂] kompleksinin FT-IR spektrumu19 |
| Şekil 4.8. | [Cu(dicl) ₂ (2-ampyr) ₂] kompleksinin FT-IR spektrumu.....19 |
| Şekil 4.9. | [Co(dicl) ₂ (3-pic) ₂] kompleksinin termik analiz eğrisi.....20 |
| Şekil 4.10. | [Co(dicl) ₂ (2-aepyr) ₂] kompleksinin termik analiz eğrisi.....21 |
| Şekil 4.11. | [Ni(dicl) ₂ (3-pic) ₂ (H ₂ O) ₂] kompleksinin termik analiz eğrisi.....22 |
| Şekil 4.12. | [Ni(dicl) ₂ (2-aepyr) ₂] kompleksinin termik analiz eğrisi23 |
| Şekil 4.13. | [Cu(dicl) ₂ (2-pic) ₂] kompleksinin termik analiz eğrisi.....24 |
| Şekil 4.14. | [Cu(dicl) ₂ (3-pic) ₂] kompleksinin termik analiz eğrisi.....25 |
| Şekil 4.15. | [Cu(dicl) ₂ (4-pic) ₂] kompleksinin termik analiz eğrisi.....26 |
| Şekil 4.16. | [Cu(dicl) ₂ (2-ampyr) ₂] kompleksinin termik analiz eğrisi.....27 |
| Şekil 4.17. | [Co(dicl) ₂ (3-pic) ₂] kompleksinin %30 olasılıkla çizilen molekül yapısı.....28 |
| Şekil 4.18. | [Co(dicl) ₂ (3-pic) ₂] kompleksinin H- bağlarının gösterimi29 |
| Şekil 4.19. | [Co(dicl) ₂ (2-aepyr) ₂] kompleksinin %30 olasılıkla çizilen molekül yapısı.....31 |
| Şekil 4.20. | [Co(dicl) ₂ (2-aepyr) ₂] kompleksinin H- bağlarının gösterimi32 |
| Şekil 4.21. | [Cu(dicl) ₂ (3-pic) ₂] kompleksinin %30 olasılıkla çizilen molekül yapısı.....35 |
| Şekil 4.22. | [Cu(dicl) ₂ (3-pic) ₂] kompleksinin C-H···π etkileşiminin gösterimi36 |

| | | |
|-------------|---|----|
| Şekil 4.23. | [Cu(dicl) ₂ (4-pic) ₂] kompleksinin %30 olasılıkla çizilen molekül yapısı..... | 39 |
| Şekil 4.24. | [Cu(dicl) ₂ (4-pic) ₂] kompleksinin H- bağının gösterimi | 40 |

1. GİRİŞ

Son yüzyıl içinde hastalıkların artması, bilim insanlarını yeni ilaçlar keşfetmeye yöneltmiştir. Bunun sonucunda ilaç yapımında kimyasal maddelerin kullanılması, kimyacılar tarafından sentezlenen maddelere olan ilgiyi artırmış ve sentezlenen bileşiklerin göstermiş olduğu aktivitelerin incelenmesine sebep olmuştur. 1950’li yıllara kadar birçok ilaç yapımında kullanılan fenilbütazon, mefenamik asit, ibuprofen ve indometazin bileşiklerinin ortak noktaları belirlenerek yeni bileşikler sentezlenmeye çalışılmıştır. Nitekim 1960’lı yıllarda diklofenak da bu çalışmalar sonucunda ortaya çıkarılmıştır. Steroidal olmayan iltihap sökücü ilaçlar (NSAIDs) grubunda yer alan bu etken maddeler analjezik, antipiretik ve antiinflamatuvar etkileri olan ilaçlardır (Latta vd., 1996). NSAIDs grubu ilaçların en önemli etkisi ağrı kesici özelliğine sahip olmasıdır. Bunu da, dokularda araşidonik asitten prostaglandinlerin oluşmasını sağlayan siklooksijenaz (siklooksijenaz 1 ve siklooksijenaz 2) enzimlerini inhibe ederek sağlamaktadırlar (Furst, 1997; Vane 1996).

Narkotik olmayan bu ilaçlar, ilaç bağımlılığı yapmadığından, uyuşukluk ve bilinç bulanıklılığı şeklinde nitelenen narkoz hali oluşturmadıklarından ağrılı hastaların çoğunda kullanılır. Özellikle romatizmal, baş ağrısı, migren, diş ağrısı, ameliyat sonrası ağrılar, böbrek sancısı, iltihaplanma ve doku zedelenmesi yüzünden oluşan hafiften orta dereceye kadar ağrılar ve uzun süre ilaç kullanılması durumunda tercih edilirler. NSAIDs’ların analjezik etkilerini kısmen santral sinir sisteminde ağrıya ilgili sinapslarda prostaglandin etkinliğini azaltarak yaptığı düşünülmektedir.

NSAIDs’lar kimyasal yapılarına göre dokuz gruba ayrılırlar:

1- Salisilatlar: Aspirin ve sodyum salisilat.

2- Para-aminofenol türevleri: Asetaminofen ve fenasetin(bu grubun diğerlerinden farklı olarak antiinflamatuvar etkileri yoktur).

- 3- Pirazolon türevleri: Aminopirin, propifenazon, metamizol sodyum, fenilbutazon, oksifenbutazon
- 4- Profenler: İbuprofen, fenoprofen, ketoprofen, naproksen
- 5- Fenilasetik asid türevleri: Diklofenak sodyum, nabumeton, fenklofenak
- 6- İndol asetik asid türevleri: İndometazin, tolmetin, ketorolak, trometamol, sulindak
- 7- Fenamik asid türevleri: Mefenamik asid, flufenamik asid, etofenamot
- 8- Oksikamlar: Piroksikam, tenoksikam, prokuazon, metotrimoprazin, azapropazon, lornoksikam
- 9- Siklooksijenaz-2 inhibitörleri: Meloksikam, nimesulid, etodolak, selekoksib, rofekoksib (Gerald, 2004).

Çoğu NSAIDs'ler zayıf asidiktirler ve pKa'ları 3-5 aralığındadır. Mide ve bağırsak mukozasından iyi emilirler. Plazma proteinlerine çok yüksek oranda bağlanırlar (tipik olarak >95%). Genellikle albumine bağlanarak taşınırlar, böylece dağılım hacimleri yaklaşık olarak plazma hacmine çok yakın değerdedir. Çoğu NSAIDs'ler karaciğerde oksidasyon ve konjugasyon ile inaktif metabolitlerine metabolize olurlar ve tipik olarak idrarla atılırlar. Hastalık durumlarında metabolizma anormalleşebilir ve normal dozda dahi vücutta birikim oluşabilir. İbuprofen ve diklofenak kısa yarı ömre sahiptir (2-3 saat). Bazı NSAIDs'ler (tipik olarak oksikamlar) çok uzun yarı ömre sahiptirler (örneğin 20-60 saat) (Rostom vd., 2002).

1.1. NSAIDs Grubu Bazı İlaçlar ve Özellikleri

Aspirin

Aspirin asetik asidin salisilat esteridir. Aspirin siklooksijenazı (prostoglandin sentetaz) geri dönüşsüz bir şekilde asetiller ve inaktive eder. Aspirin, nonsteroid antiinflamatuvar ilaçların genel özelliklerine ek olarak, ürik asidin üriner sekresyonunu arttırır ve proksimal renal tübülden reabsorbsiyonunu inhibe ederek serum ürik asit düzeyini düşürür.

Acetominophen (Parasetamol)

Şiddetli baş ağrıları; kas, sinir ve diş ağrıları; nezle, grip ve sinüzite bağlı ağrı ve ateş durumunda, romatizma ve eklem ağrılarında ve ateşte kullanılır.

Diklofenak Sodyum

Bir fenil asetik asit türevi nonsteroid antiinflamatuvar ilaç olan diklofenak, yapısal ve farmakolojik olarak mefenamik asit ve meklofenamat sodyuma benzer. Diklofenağın analjezik potensiyeli indometazin, sulindak veya kodein kadarken, aspirin ve naproksenden 5-15 kat fazladır. Diklofenağın ürikozürük aktivitesi yoktur.

İbuprofen

Propiyonik türevi bir nonsteroid antiinflamatuvar ilaçtır. Analjezik ve antiinflamatuvar etki gücü salisilatlara benzer, indometazin ve fenilbutazondan ise daha zayıf etkilidir. Gastrointestinal yan etkiler bakımından aspirin ve naproksenden daha iyi tolere edilir. İbuprofenin ürikozürük aktivitesi yoktur.

İndometazin

İndolasetik asit türevi bir nonsteroid antiinflamatuvar ajan olan indometazin, yapısal ve farmakolojik olarak sulindağa benzer. İndometazin siklooksijenaz enziminin en potent inhibitörlerinden biridir. İndometazin (ve diğer bazı nonsteroid antiinflamatuvar ilaçlar) inflamatuvar süreçte rol oynayan, prostoglandin etkisiyle oluşan antikorlarla etkileşir. Prematüre ve yeni doğanlarda patent duktusarteriozusun kapanmasında etkilidir, kolsişin gibi gut artritinin tedavisinde antiinflamatuvar ajan olarak kullanılır. Ancak ilacın ürikozürük aktivitesi yoktur ve kronik gut tedavisinde yararlı değildir. Primer dismenore ağrısını gidermede aspirinden daha etkilidir. Aspirinden 20 kat daha güçlü bir ajandır.

Ketoprofen

Propiyonik türevi bir nonsteroid antiinflamatuvar ajan olan ketoprofen, yapısal ve farmakolojik olarak ibuprofen ve naproksene benzer. Analjezik etkinliği indometazininkine yakındır ve ibuprofen ve aspirinden 20 kat güçlüdür. Gastrointestinal olarak aspirinden daha iyi tolere edilir ve eşdeğer dozlarda daha az gastrikmukozal zarara yol açar. Ürikozürük aktivitesi yoktur.

Naproksen

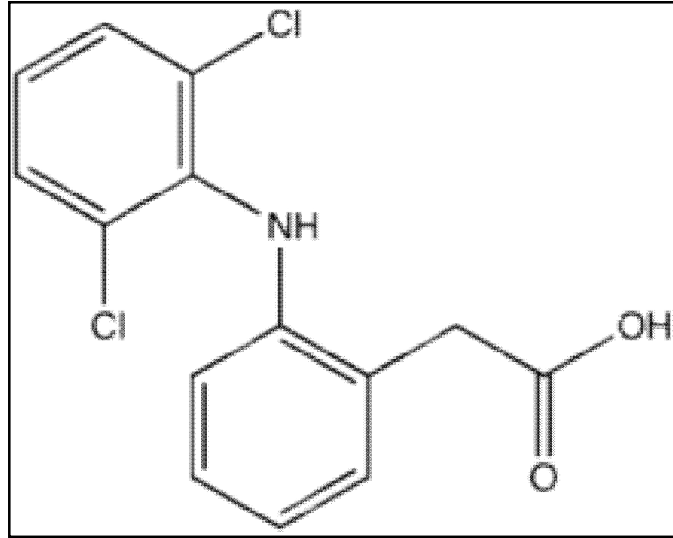
Propionik türevi bir nonsteroid antiinflamatuvar ajan olan naproksen, yapısal ve farmakolojik olarak ibuprofen ve ketopropene benzer. Yarı ömrü uzun olup, günde iki kez kullanımı efektif olan tek nonsteroid antiinflamatuvar ajandır. Ticari olarak asit formu (naproksen) veya sodyum tuzu formu (naproksen sodyum) bulunur. Sodyum tuzu oral alımı takiben daha hızlı emilir ve daha yüksek plazma düzeylerine ulaşır (275 mg naproksen sodyum 250 mg naproksene eşdeğerdir). Analjezik etki açısından ketoprofen veya piroksikama benzer. İbuprofen veya aspirinden üç kat daha güçlüdür. Gastrointestinal olarak aspirinden daha iyi tolere edilir. Eşdeğer dozları

daha az gastrik mukoza zararına yol açar. Naprokseninürikozerik aktivitesi yoktur (Erdine, 2007).

1.2. Diklofenak Maddesinin Kullanım Alanları ve Özellikleri

Romatizmanın enflamatuvar ve dejeneratif şekilleri; eklem ağrılarında, vertebral kolonun ağrılı sendromları, eklem-dışı romatizma ağrılarında kullanılmaktadır. Travma sonrası ve postoperatif ağrı, enflamasyon ve şişlik; örneğin dental veya ortopedik ameliyatı takiben, jinekolojide ağrılı ve/veya enflamatuvar durumlarda diklofenak etken maddesini içeren ilaçlar tercih edilmektedir.

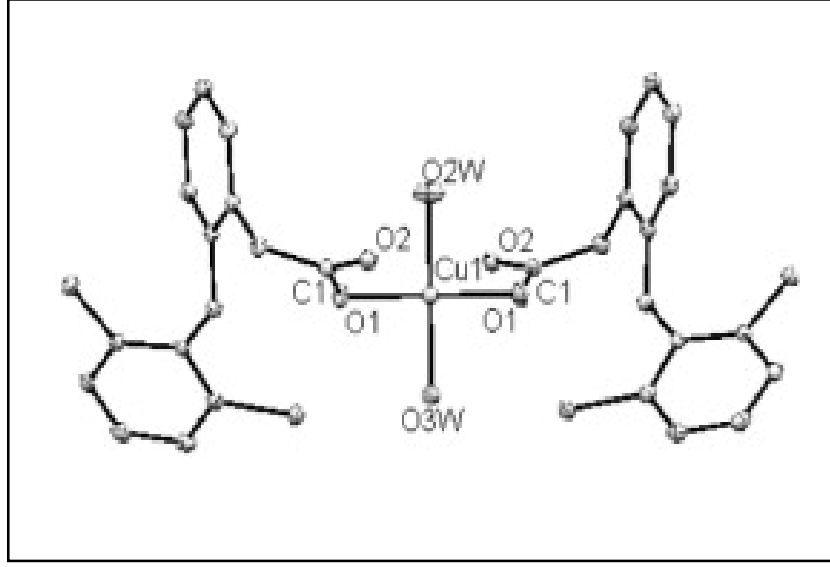
Kapalı formülü ($C_{14}H_{11}Cl_2N_1O_2$) olan ve 2-[2-(2,6-diklorofenil)aminofenil] etanoik asit olarak da bilinen diklofenakın molekül ağırlığı $296,148 \text{ g mol}^{-1}$ dır. Diklofenak suda ve alkollerde çözünmektedir (Demertzi, 1993; Quirinia, 1997).



Şekil 1.1. Diklofenak molekülünün molekül şekli

atomu ile Ni(II) iyonuna koordine olmaktadır. Diclofenak (dicl) ligandı tek dişli ligant özelliği sergilemekte ve karboksil grubu oksijen atomu üzerinden metale koordine olmaktadır (Kyropoulou vd., 2013).

2.2. [Cu(diclofenac)₂(H₂O)₂].2H₂O Kompleksi

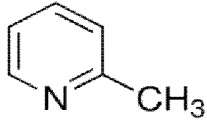
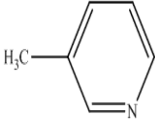
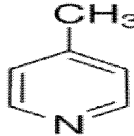
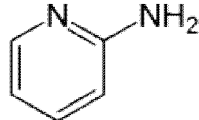
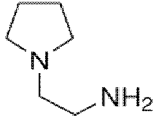


Şekil 2.2. [Cu(diclofenac)₂(H₂O)₂].2H₂O kompleksinin açık yapısı (Sayen vd., 2008)

Mononükleer [Cu(diclofenac)₂(H₂O)₂].2H₂O kompleksi monoklinik kristal sisteminde C2/c uzay grubunda kristallenmektedir. Birim hücre Cu(II) iyonu, iki diklofenak ligandı ve iki koordine akua ligandından ve iki su molekülünden oluşmaktadır. Kompleks kare düzlem geometriye sahiptir. Dicl ligantlarının her ikisi de tek dişli ligant özelliği sergilemektedir (Sayen vd., 2008).

2.4. 2-Pikolin, 3-Pikolin, 4-Pikolin, 2-Aminopiridin ve 1-(2-aminoetil)pirrolidin Ligantlarının Özellikleri

Tablo 2.1. N-Grubu içeren ligantlarve özellikleri

| Ligantlar | MA (g mol^{-1}) | Kapalı Formül | Kimyasal Formül |
|---------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------------|---|
| 2-pikolin (2-pic) | 93 | $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ |  |
| 3-pikolin (3-pic) | 93 | $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ |  |
| 4-pikolin (4-pic) | 93 | $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ |  |
| 2-aminopiridin (2-aepy) | 94 | $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2$ |  |
| 1-(2-aminoetil)pirrolidin (2-aepy) | 114 | $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2$ |  |

Hedef bileşiklerin sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanılan piridin ve piridin türevleri başta biyokimya olmak üzere birçok endüstriyel alanda önem taşımaktadır. Böcek ve mantar ilaçlarında, kumaş boyalarında, kauçuk kimyasında, dezenfektanlarda, patlayıcı madde ve tutkal yapımında kullanıldığı gibi vitaminlerde ve yiyeceklerde lezzet vermek için katkı maddesi olarak da kullanılmaktadır.

Pikolinler ayrıca endüstriyel laboratuvar ortamında çözücü olarak kullanılmaktadır. Literatürde 3-pikolin (3-pic) ligandının platin ve palladyum metalleri ile sentezlenen komplekslerinin antitümör aktivitesi üzerine çalışmalarına da rastlanmaktadır (Giovagnini ve ark., 2005).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan kimyasal malzemeler

Deneysel çalışmalarda $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma, % 99,9), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma, % 99,9), $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma, % 99,9), $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sigma, % 99,9) ve $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sigma, % 99,9) tuzları kullanıldı. Metal tuzlarıyla birlikte sodyum diklofenak (Sigma, 99,00%), 2-pikolin (Aldrich, 99,00%), 3-pikolin (Aldrich, 99,00%), 4-pikolin (Aldrich, 99,00%), 2-aminopiridin (Aldrich, 99,00%) ve 1-(2-aminoetil) pirrolidin (Aldrich, 98,00%) ligantları kullanıldı.

3.1.2. Kullanılan cihazlar

1- Komplekslerin elementel analizleri (C, H ve N analizi) Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Araştırma Laboratuvarı'nda LECO CHNS-932 cihazı ile yapıldı.

2- Komplekslerin IR spektrumları KBr ile disk hazırlanarak Bruker Vertex 80V FT-IR spektrometresi ile $4000-450 \text{ cm}^{-1}$ aralığında kaydedildi.

3- Termik analiz çalışmalarında, Perkin Elmer Diamond marka TG/DTA/DTG termik analiz cihazı kullanıldı.

Komplekslerin termik analiz eğrilerinin alındığı şartlar;

Referans : sinterleşmiş $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Isıtma hızı : $10 \text{ }^\circ\text{C/dak.}$

Kroze : platin kroze

Atmosfer : durgun hava

Numune miktarı : 5-10 mg

Sıcaklık aralığı : $30-1000 \text{ }^\circ\text{C}$

4- Komplekslerin X-ışınları tek kristal çalışmaları Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nde yapıldı. Çalışmada *STOE IPDS-II difraktometresi* kullanıldı (Stoe ve Cie, 2002). Difraktometrelerde ışın kaynağı olarak MoK_α ışınması seçildi ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). Yapı çözümünde SHELX97, verilerin arıtılmasında SHELXL97 yöntemi kullanıldı (Sheldrick, 1997). Moleküler grafikler ise ORTEPIII programı kullanılarak elde edildi. Tüm yapılar, direkt metotlar kullanılarak çözüldü ve $F2'$ 'ye bağlı tam matris en küçük kareler yöntemine uygun olarak rafine edildi (Burnett ve Jhonson, 1996).

5- Karıştırma ve tartım işlemlerinde sırasıyla Elektro-mag ve Cat/M ısı kontrollü manyetik karıştırıcılar ve Chyo ve Avery Berkel 0,0001g duyarlıklı teraziler kullanıldı.

3.2. Yöntem

Diklofenak ve N-grubu içeren Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin sentezinde süreç şöyledir;

Metal tuzları $\{\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, \text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, \text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$ ve diklofenak metanol, etanol veya bunların uygun karışımlarında çözüldü. Daha sonra içerisine ikinci ligantlar ilave edilerek karışık ligantlı diklofenak metal kompleksleri sentezlendi. Elde edilen numuneler süzülüp kurutulduktan sonra diğer işlemler ve spektroskopik ölçümleri için muhafaza edildi.

3.2.1. $[\text{Co}(\text{dicl})_2(\text{3-pic})_2]$ ve $[\text{Co}(\text{dicl})_2(\text{2-aepyr})_2]$ komplekslerinin hazırlanışı

$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,06g, 0,3 mmol) ve Nadicl ligandı (0,18 g, 0,6 mmol) ethanol (40 cm^3) içerisinde 50 °C' de karıştırılarak çözüldü. Sonra 3-pikolin (98 μL , 0,6 mmol) veya 1-(2-aminoetil) pirrolidin (0,07 g, 0,6 mmol) ligandı çözeltiye ilave edildi. X-ışınları kırınımına uygun pembe renkli kristaller 1 ay sonra elde edildi.

3.2.2. [Ni(dicl)₂(3-pic)₂(H₂O)₂] kompleksinin hazırlanışı

Ni(NO₃)₂.6H₂O (0,06 g, 0.3 mmol) ve Nadicl ligandı (0,18 g, 0,6 mmol) metanolde (40 cm³) 50 °C çözüldü. 3-pikolin (98µL, 0,6 mmol) ligandı çözelti içerisine ilave edildi. Yeşil renkli mikro kristaller 1 hafta sonra elde edildi.

3.2.3. [Ni(dicl)₂(2-aepyr)₂] kompleksinin hazırlanışı

NiCl₂.6H₂O (0,06 g, 0,3 mmol) ve Nadicl ligandı (0,18 g, 0,6 mmol) ethanol (40 cm³) içerisinde 50 °C' de karıştırılarak çözüldü. Sonra ethanol içerisinde çözünen 1-(2-aminoetil) pirrolidin (0,07 g, 0,6 mmol) ligandı çözeltiye ilave edildi. Mavi renkli mikro kristaller 1 hafta sonra elde edildi.

3.2.4. [Cu(dicl)₂(2-pic)₂], [Cu(dicl)₂(3-pic)₂] ve [Cu(dicl)₂(4-pic)₂] komplekslerinin hazırlanışı

Cu(CH₃COO)₂.2H₂O (0,06g, 0,3 mmol) ve Nadicl ligandı (0,18g, 0,6 mmol) methanol-etanol ((1:1); 40 cm³) çözelti karışımında 50 °C' de çözüldü. Sonra bu çözelti içerisine ikinci ligant ilave edildi (98µL, 0,6 mmol). [Cu(dicl)₂(2-pic)₂] kompleksimor renkli toz, [Cu(dicl)₂(3-pic)₂] kompleksi koyu mavi ve [Cu(dicl)₂(4-pic)₂] kompleksi koyu yeşil renkli tek kristal olarak iki hafta içinde elde edildi.

3.2.5. [Cu(dicl)₂(2-ampy)₂] kompleksinin hazırlanışı

CuCl₂.2H₂O (0,05g, 0.3 mmol) ve Nadicl ligandı (0,18g, 0,6 mmol) methanol-etanol ((1:1); 40 cm³) çözelti karışımında 50 °C' de çözüldü. Sonra 2-aminopiridin ligandı metanolde çözümlenerek çözelti içerisine ilave edildi (0,056g, 0,6 mmol). [Cu(dicl)₂(2-ampy)₂] kompleksi birkaç gün sonra toz olarak elde edildi.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Elementel Analiz Verileri

Sentezlenen komplekslerinin renkleri, molekül ağırlıkları, elementel analiz ve verimleri (%) sonuçları Tablo 4.1.'de verilmiştir.

Tablo 4.1. Komplekslerin renkleri, molekül ağırlıkları, elementel analiz ve % verimleri

| Komplek | Renk | Molekül Ağırlığı | %C | %H | %N | %Verim |
|---|-------|------------------|------------------|----------------|----------------|--------|
| [Co(dicl) ₂ (3-pic) ₂] C ₄₀ H ₃₄ N ₄ O ₄ Cl ₄ Co | Pembe | 835,44 | 57,50 (57,62) | 4,10 (4,07) | 6,72 (6,70) | 80 |
| [Co(dicl) ₂ (2-aepyr) ₂] C ₄₀ H ₄₈ N ₆ O ₄ Cl ₄ Co | Pembe | 877,57 | 55,12 (54,69) | 5,48 (5,46) | 9,72 (9,57) | 65 |
| [Ni(dicl) ₂ (3-pic) ₂ (H ₂ O) ₂] C ₄₀ H ₃₈ N ₄ O ₆ Cl ₄ Ni | Yeşil | 871,44 | 55,12 (55,08) | 4,21 (4,36) | 6,51 (6,43) | 75 |
| [Ni(dicl) ₂ (2-aepyr) ₂] C ₄₀ H ₄₈ N ₆ O ₄ Cl ₄ Ni | Mavi | 877,57 | 54,80 (54,69) | 5,38 (5,46) | 9,61 (9,57) | 86 |
| [Cu(dicl) ₂ (2-pic) ₂] C ₄₀ H ₃₄ N ₄ O ₄ Cl ₄ Cu | Mor | 840,05 | 57,43 (57,15) | 4,11 (4,05) | 6,72 (6,67) | 80 |
| [Cu(dicl) ₂ (3-pic) ₂] C ₄₀ H ₃₄ N ₄ O ₄ Cl ₄ Cu | Mavi | 840,05 | 56,73 (57,15) | 4,21 (4,05) | 6,75 (6,67) | 75 |
| [Cu(dicl) ₂ (4-pic) ₂] C ₄₀ H ₃₄ N ₄ O ₄ Cl ₄ Cu | Yeşil | 840,05 | 56,89 (57,15) | 4,18 (4,05) | 6,72 (6,67) | 75 |
| [Cu(dicl) ₂ (2-ampy) ₂] C ₃₈ H ₃₂ N ₆ O ₄ Cl ₄ Cu | Mavi | 842,05 | 53,25 (54,17) | 3,81 (3,80) | 9,70 (9,97) | 80 |

*Hesaplanan değerler parantez içinde verildi.

Kompleksler genellikle %70'in üzerinde verimle elde edilmiştir. Komplekslerin hesaplanan ve bulunan elementel analiz değerleri birbirleriyle oldukça uyumludur. Elementel analiz değerleri termik analiz teknikleri ve bazı komplekslerin X-ışınları tek kristal çalışmaları ile doğrulanmıştır. Kompleksler havada kararlı olup, nem çekici özelliği bulunmamaktadır. Komplekslerin suda çözünmediği, metanol ve DMSO da ise ısıtıldığında çözüldüğü belirlendi.

4.2. Komplekslerin FT-IR Spektrumları

Sentezlenen karışık ligantlı diklofenak metal komplekslerinin FT-IR spektrumları Şekil 4.1'den başlayarak 4.8'e kadar gösterilmiştir ve önemli karakteristik titreşimler (cm^{-1}) Tablo EK-1'de özetlenmiştir. Nadiçl ligandının ikincil amino grubuna ait $\nu(\text{NH})$ gerilme bandı 3250 cm^{-1} de görülmektedir.

$[\text{Co}(\text{dicl})_2(3\text{-pic})_2]$, $[\text{Ni}(\text{dicl})_2(3\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Co}(\text{dicl})_2(2\text{-aepyr})_2]$ ve $[\text{Ni}(\text{dicl})_2(2\text{-aepyr})_2]$ komplekslerinin FT-IR spektrumları incelendiğinde $\nu(\text{NH})$ gerilme bandına ait olan bu bandlar sırasıyla 3236 , 3232 , 3198 , 3201 cm^{-1} 'de görülmektedir. Dört kompleksin FT-IR spektrumlarının fonksiyonel grup bölgesi karşılaştırıldığında, ikincil ligandın farklı olmasından kaynaklanan bandlar gözlenmektedir. $[\text{Co}(\text{dicl})_2(2\text{-aepyr})_2]$ ve $[\text{Ni}(\text{dicl})_2(2\text{-aepyr})_2]$ komplekslerinin FT-IR spektrumunda sırasıyla 3347 ve 3353 cm^{-1} 'de 1-(2-aminoetil) pirrolidin ligandına ait $\nu(\text{NH})$ gerilme bandı görülmektedir. $[\text{Ni}(\text{dicl})_2(3\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin yayvan fonksiyonel grup bölgesine sahip olması yapıda akua ligandının olduğunu göstermektedir. 3304 cm^{-1} de gözlenen $\nu(\text{OH})$ gerilme bandı su molekülüne aittir.

$[\text{Cu}(\text{dicl})_2(2\text{-pic})_2]$, $[\text{Cu}(\text{dicl})_2(3\text{-pic})_2]$, $[\text{Cu}(\text{dicl})_2(4\text{-pic})_2]$ ve $[\text{Cu}(\text{dicl})_2(2\text{-ampy})_2]$ komplekslerinin fonksiyonel grup bölgesi incelendiğinde Nadiçl ligandına ait $\nu(\text{NH})$ gerilme bandı sırasıyla 3264 , 3252 , 3232 and 3212 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. $[\text{Cu}(\text{dicl})_2(2\text{-ampy})_2]$ kompleksin de diğerlerinden farklı olarak $3370\text{-}3335 \text{ cm}^{-1}$ 'de 2-aminopiridin ligandına ait $\nu(\text{NH})$ gerilme bandı oluşmuştur.

Sentezlenen sekiz kompleksde Nadiçl ve diğer ligantlara ait hem aromatik hem de alifatik asimetric ve simetric $\nu(\text{CH})$ gerilme titreşimleri $3063\text{-}2832 \text{ cm}^{-1}$ bölgesine düşmektedir.

Nadiçl ligandında 1572 cm^{-1} gözlenen $\nu_{\text{asym}}(\text{COO}^-)$ gerilme titreşimleri, $[\text{Co}(\text{dicl})_2(3\text{-pic})_2]$, $[\text{Ni}(\text{dicl})_2(3\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Co}(\text{dicl})_2(2\text{-aepyr})_2]$, $[\text{Ni}(\text{dicl})_2(2\text{-aepyr})_2]$, $[\text{Cu}(\text{dicl})_2(2\text{-pic})_2]$, $[\text{Cu}(\text{dicl})_2(3\text{-pic})_2]$, $[\text{Cu}(\text{dicl})_2(4\text{-pic})_2]$ ve $[\text{Cu}(\text{dicl})_2(2\text{-ampy})_2]$

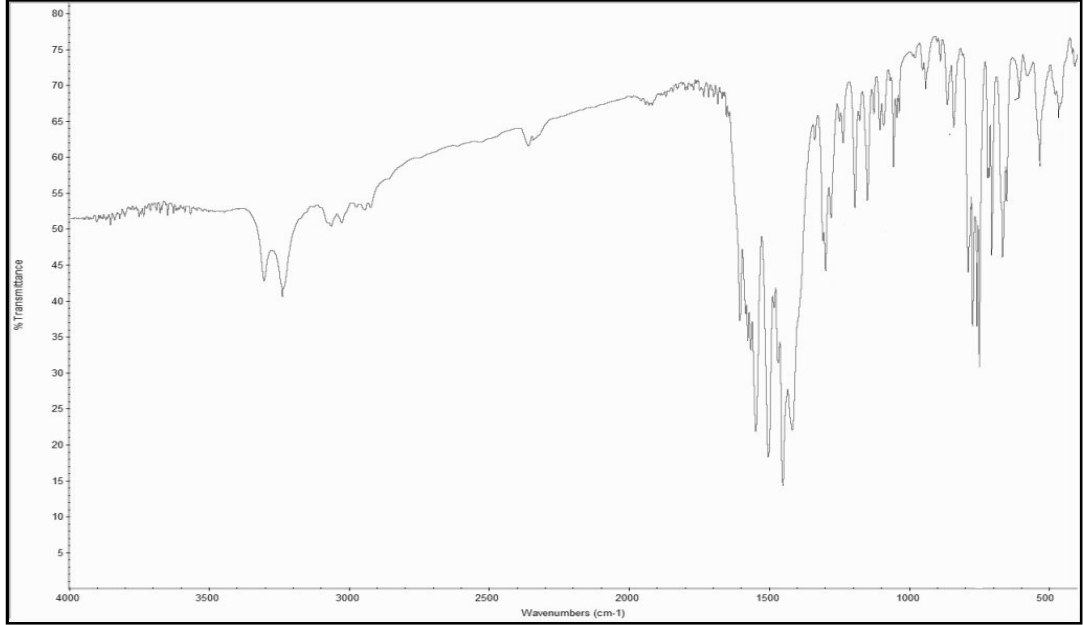
komplekslerinde sırasıyla 1548, 1579, 1577, 1577, 1577, 1573, 1573 ve 1585 cm^{-1} 'e kaymıştır. Ayrıca Nadicl ligandında 1399 cm^{-1} 'de gözlenen $\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$ gerilme titreşimi komplekslerde sırasıyla 1418, 1379, 1368, 1368, 1387, 1395, 1450 ve 1391 cm^{-1} 'e kaymıştır. Literatürde karboksil oksijenlerinin metal iyonuna nasıl koordine olduğunu belirlemede genellikle komplekslerin FT-IR spektrumlarında gözlenen karboksil grubunun asimetrik ve simetrik gerilme titreşimleri arasındaki fark ($\Delta\nu$) kullanılmaktadır [$\Delta\nu = \nu_{\text{asim}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{sim}}(\text{COO}^-)$] (Nakamoto, 1978; Deacon ve Philips, 1980; Brzyska ve Galkowska, 1998; Brsyska ve Ozga, 2000 a,b). Asimetrik ve simetrik gerilme titreşimleri arasındaki fark 200 cm^{-1} 'den büyükse karboksilato ligandının tek dişli, fark 200 cm^{-1} 'den küçükse çift dişli olarak metale koordine olmaktadır.

[Co(dicl)₂(3-pic)₂], [Ni(dicl)₂(3-pic)₂(H₂O)₂], [Co(dicl)₂(2-aepyr)₂]ve [Ni(dicl)₂(2-aepyr)₂] kompleksleri için $\Delta\nu$ değerleri sırasıyla 130, 200, 209 ve 209 cm^{-1} olarak belirlenmiştir. Bu değerler [Co(dicl)₂(3-pic)₂] kompleksinde karboksil grubunun Co(II) iyonuna çift dişli, diğerlerinin ise tek dişli bağlandığını göstermektedir. Bu bağlanma şekilleri yapıları X-ışınları ile de aydınlatılan [Co(dicl)₂(3-pic)₂] ve [Co(dicl)₂(2-aepyr)₂] kompleksleriyle uyum içindedir.

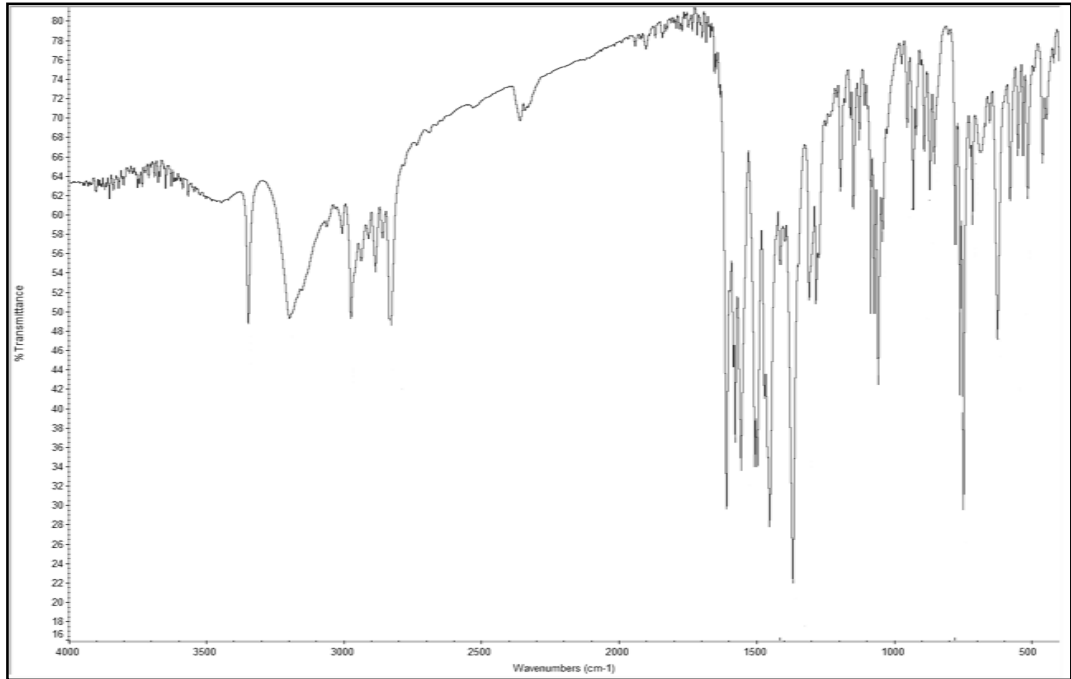
[Cu(dicl)₂(2-pic)₂], [Cu(dicl)₂(3-pic)₂], [Cu(dicl)₂(4-pic)₂] ve [Cu(dicl)₂(2-ampy)₂] kompleksleri için $\Delta\nu$ değerleri sırasıyla 190, 178, 123 ve 194 cm^{-1} olarak belirlenmiş olup dicl ligandının karboksil grubunun Cu(II) iyonuna çift dişli bağlandığını düşündürmektedir.

Kompleksler de 1613-1604 cm^{-1} gözlenen bandlar hem dicl hem de diğer lligantların aromatik C=C gerilme titreşimlerine ait olduğu düşünülmektedir. 1312-1309 cm^{-1} 'deki orta kuvvetteki bandlar $\nu(\text{C-N-C})$ asimetrik gerilme titreşimlerine atfedilirken, 1239 cm^{-1} 'deki zayıf bandlar $\nu(\text{C-N-C})$ simetrik gerilme titreşimlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bunlara ilaveten daha alt bölgelerde gelen 940 cm^{-1} 'deki pikler hem aromatik C-H düzlem içi eğilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 760 cm^{-1} 'de gözlenen $\nu(\text{C-Cl})$ bandı dicl ligandından oluştuğu düşünülmektedir.

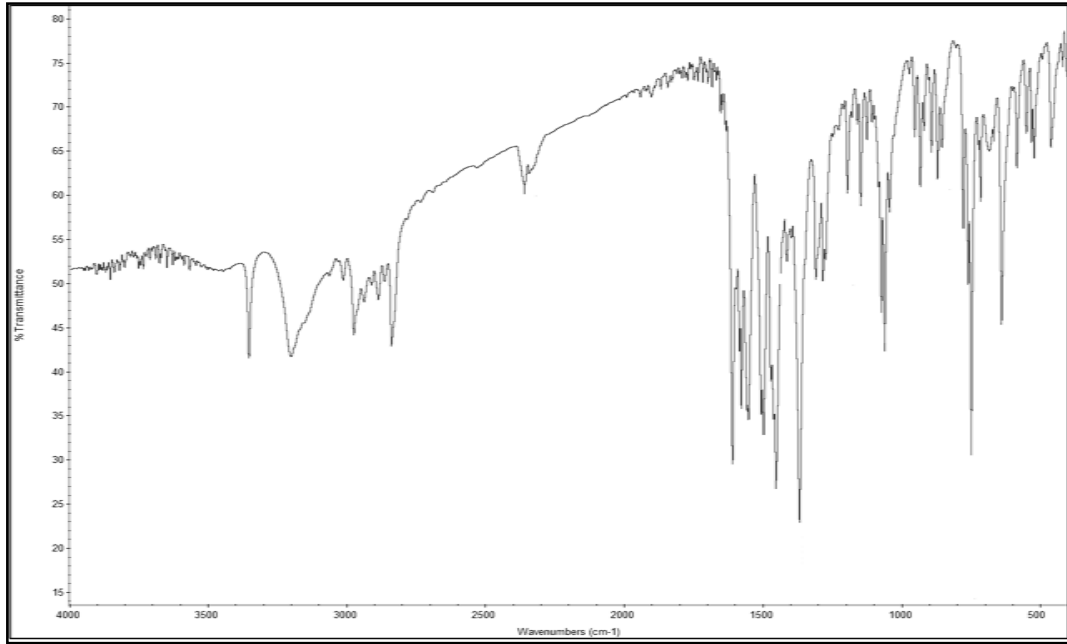
Ayrıca sentezlenen komplekslerde 600 cm^{-1} altında gözlenen zayıf pikler M-N ve M-O gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.



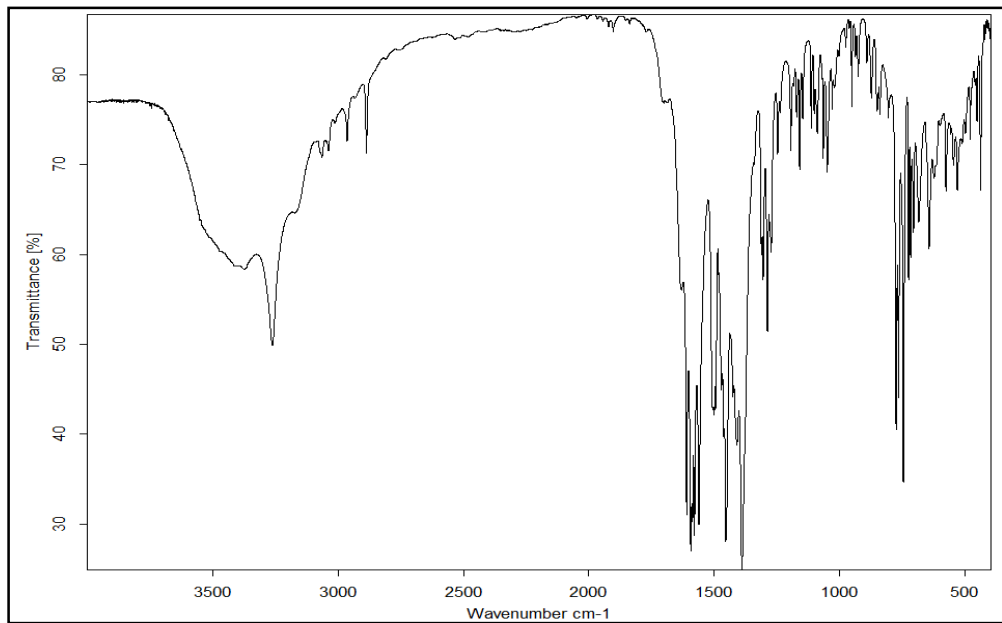
Şekil 4.1. $[\text{Co}(\text{dic1})_2(3\text{-pic})_2]$ kompleksinin FT-IR spektrumu



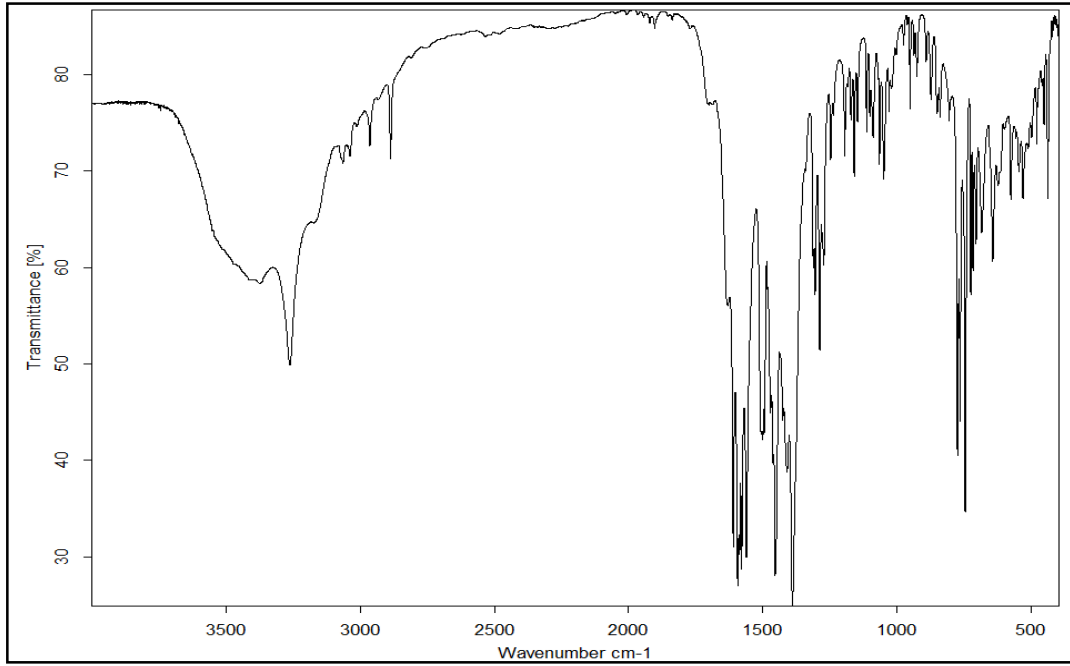
Şekil 4.2. $[\text{Co}(\text{dic1})_2(2\text{-aepy})_2]$ kompleksinin FT-IR spektrum



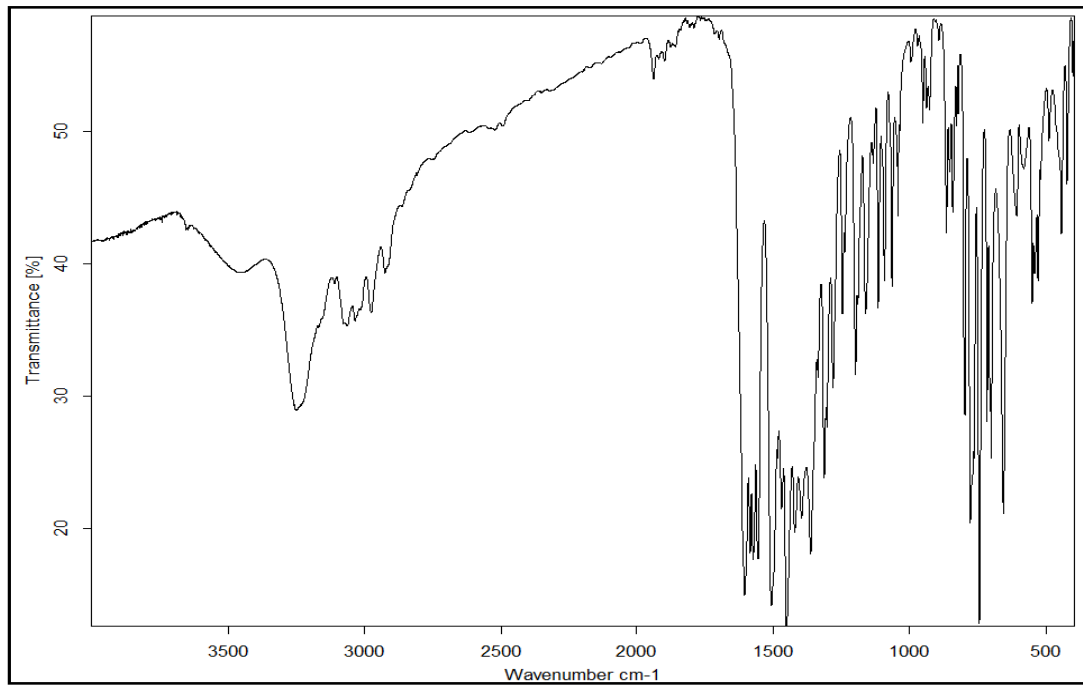
Şekil 4.3. [Ni(dicl)₂(3-pic)₂(H₂O)₂] kompleksinin FT-IR spektrumu



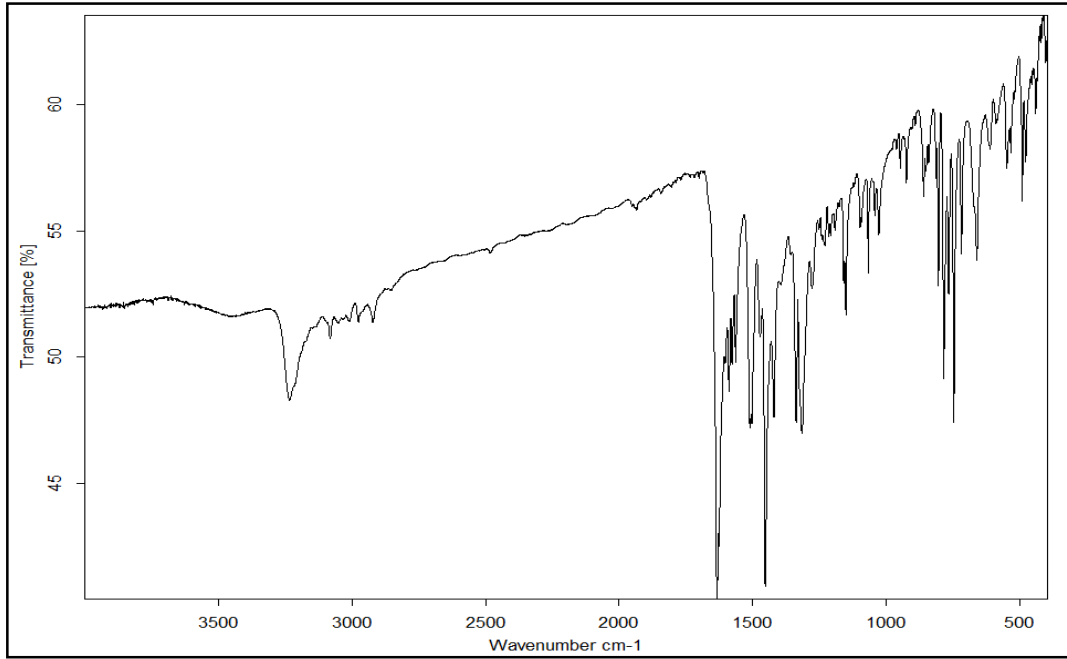
Şekil 4.4. [Ni(dicl)₂(2-aepyr)₂] kompleksinin FT-IR spektrumu



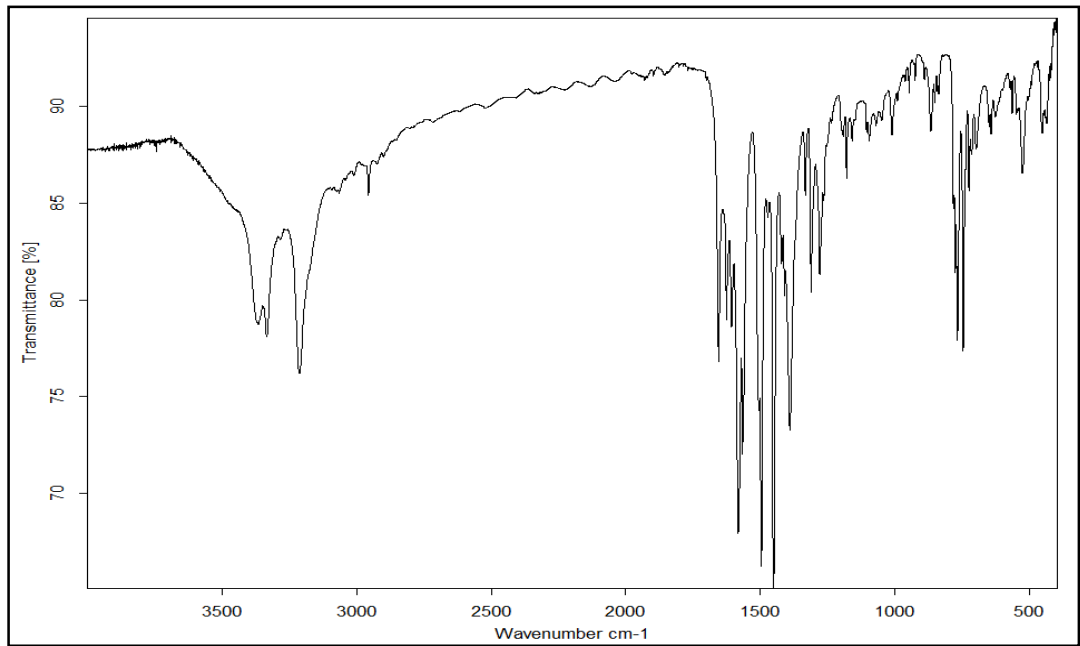
Şekil 4.5. [Cu(dicl)₂(2-pic)₂] kompleksinin FT-IR spektrumu



Şekil 4.6. [Cu(dicl)₂(3-pic)₂] kompleksinin FT-IR spektrumu



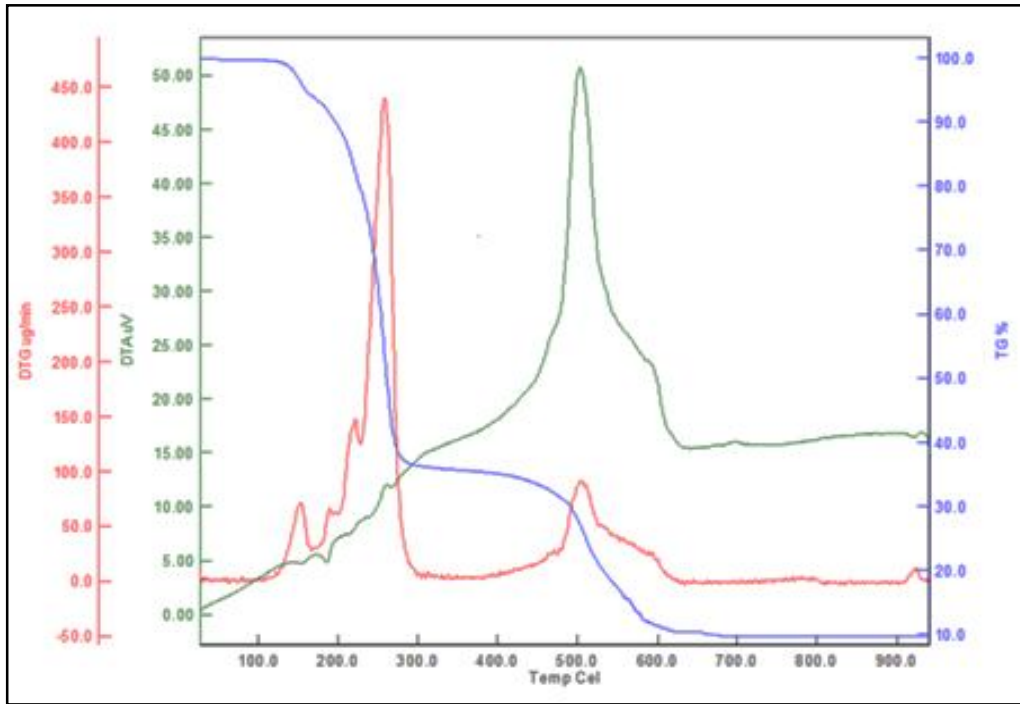
Şekil 4.7. [Cu(dicl)₂(4-pic)₂] kompleksinin FT-IR spektrumu



Şekil 4.8. [Cu(dicl)₂(2-ampy)₂] kompleksinin FT-IR spektrumu

4.3. Komplekslerin Termik Analiz Çalışmaları

Komplekslerin termik analiz eğrileri Şekil 4.9 dan başlayarak 4.16'ya kadar verilmiştir. Termik bozunmayla ilgili önerilen ürünler, kütle hesabına dayandırılmaktadır. Komplekslerin termik analiz eğrileri incelendiğinde; yapısında akua ligandı içeren komplekslerde öncelikle suyun uzaklaştığı, takip eden basamaklarda da diğer ligantlarının bozunmasının ardından karşılık gelen metal oksitlerin oluştuğu belirlendi.

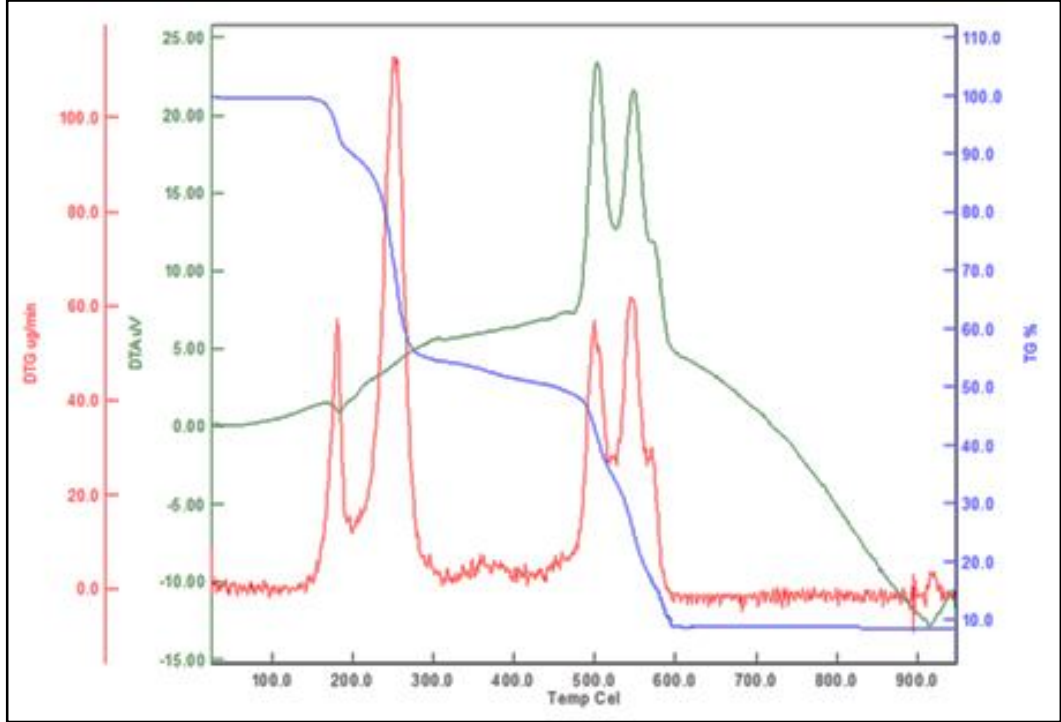


Şekil 4.9. $[\text{Co}(\text{dicl})_2(3\text{-pic})_2]$ kompleksinin termik analiz eğrisi

$[\text{Co}(\text{dicl})_2(3\text{-pic})_2]$ kompleksinin termik analiz eğrisi Şekil 4.9'da gösterilmiştir. $[\text{Co}(\text{dicl})_2(3\text{-pic})_2]$ kompleksinin iki basamakta bozunduğu gözlenmektedir.

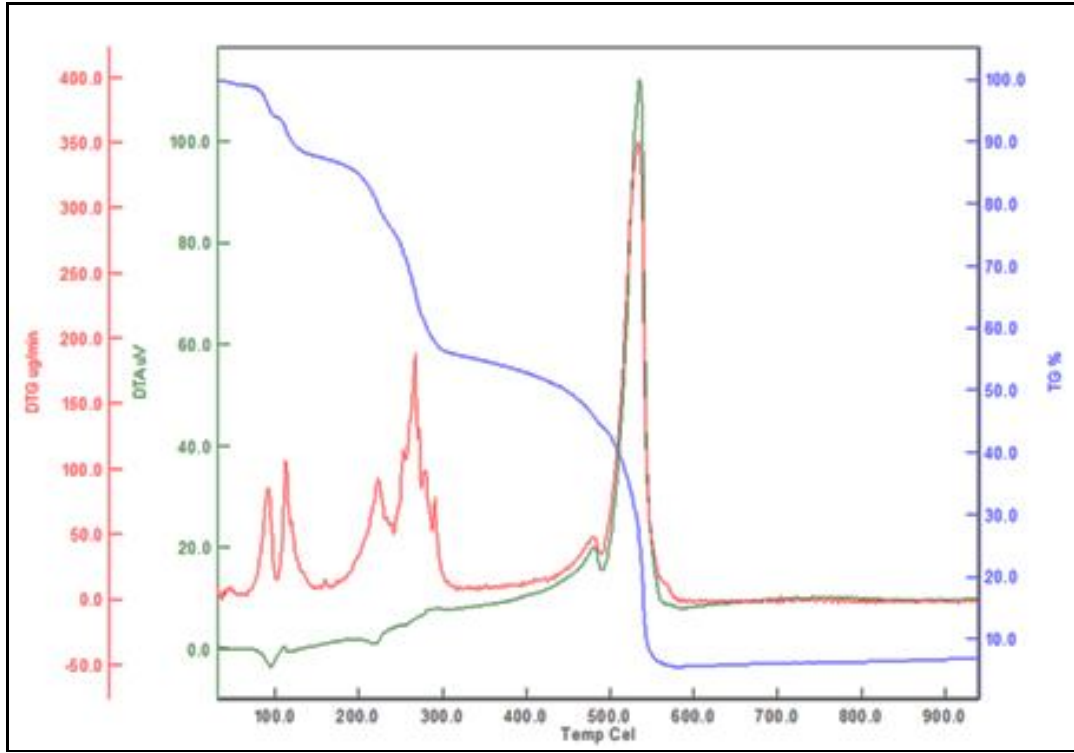
30-175 °C aralığına karşılık gelen ilk basamakta 0,5 mol 3-pic ligandı DTA da 156°C'de gözlenen endotermik olayla yapıdan ayrılmaktadır. Deneysel kütle kaybı % 5,70 olup hesaplanan kütle kaybı değeri % 5,58 ile oldukça uyumludur ($\text{DTG}_{\text{max}}.113,224$ °C). 1,5 mol 3-pic ve 2 mol dicl ligandının bozunması ikinci

basamakta deneysel % 85,30 (hesap. 87,61)'lık kütle kaybına karşılık gelmektedir (DTG_{max.} 502 °C). Son basamakta şiddetli ekzotermik DTA (257, 503 °C) pikleri gözlenmiştir. Toplam kütle kaybı deneysel % 91,0; hesaplanan kütle kaybı % 93,19 olup son bozunma ürününün CoO olduğu düşünülmektedir.



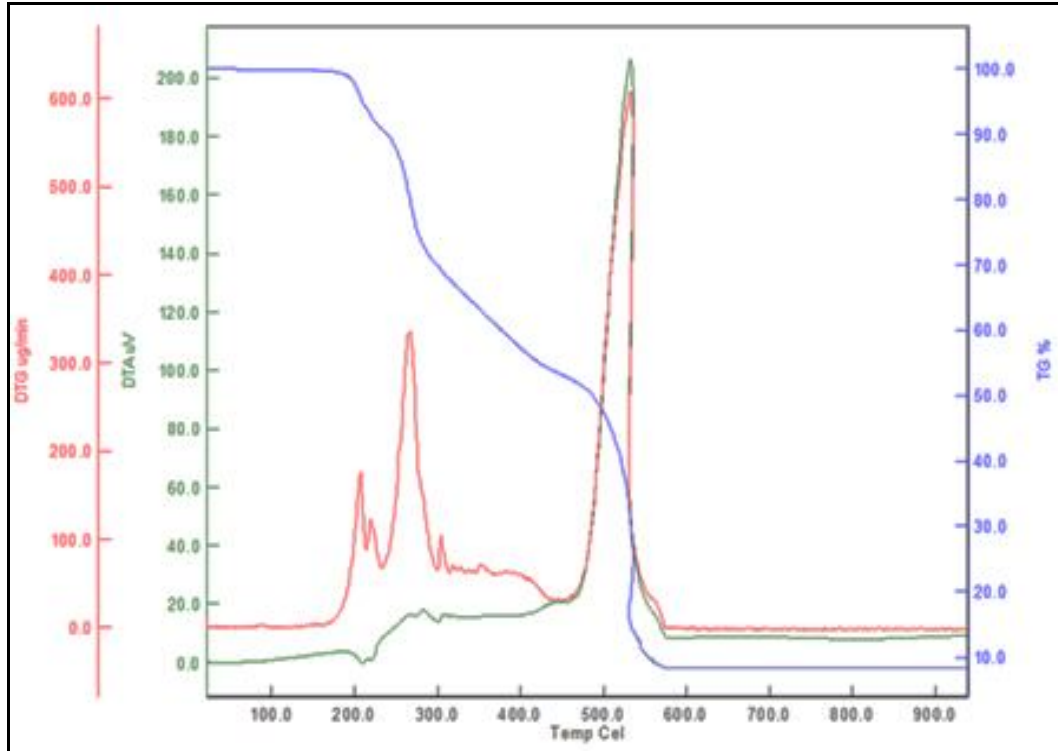
Şekil 4.10. $[\text{Co}(\text{dicl})_2(2\text{-aepyr})_2]$ kompleksinin termik analiz eğrisi

Termik analiz eğrisi incelenen $[\text{Co}(\text{dicl})_2(2\text{-aepyr})_2]$ kompleksinin iki basamakta bozunduğu görülmektedir. Birinci basamak 30-318 °C aralığındadır ve 1 mol 2-aepyr ve 1 mol dicl ligandının endotermik DTA pikiyle yapıdan uzaklaşmasına karşılık gelmektedir (DTG_{max.} 180, 252 °C, deneysel kütle kaybı % 45,8, hesap. % 46,75). 318-598 °C aralığındaki ikinci basamakta geri kalan 1 mol 2-aepyr ve 1 mol dicl ligand ekzotermik DTA pikleriyle yapıdan ayrılmaktadır (DTG_{max.} 500, 547 °C, deneysel kütle kaybı % 45,2, hesap. % 46,75). Toplam kütle kaybı deneysel % 91,10; hesaplanan kütle kaybı % 93,5 olup son bozunma ürünü CoO'dir.



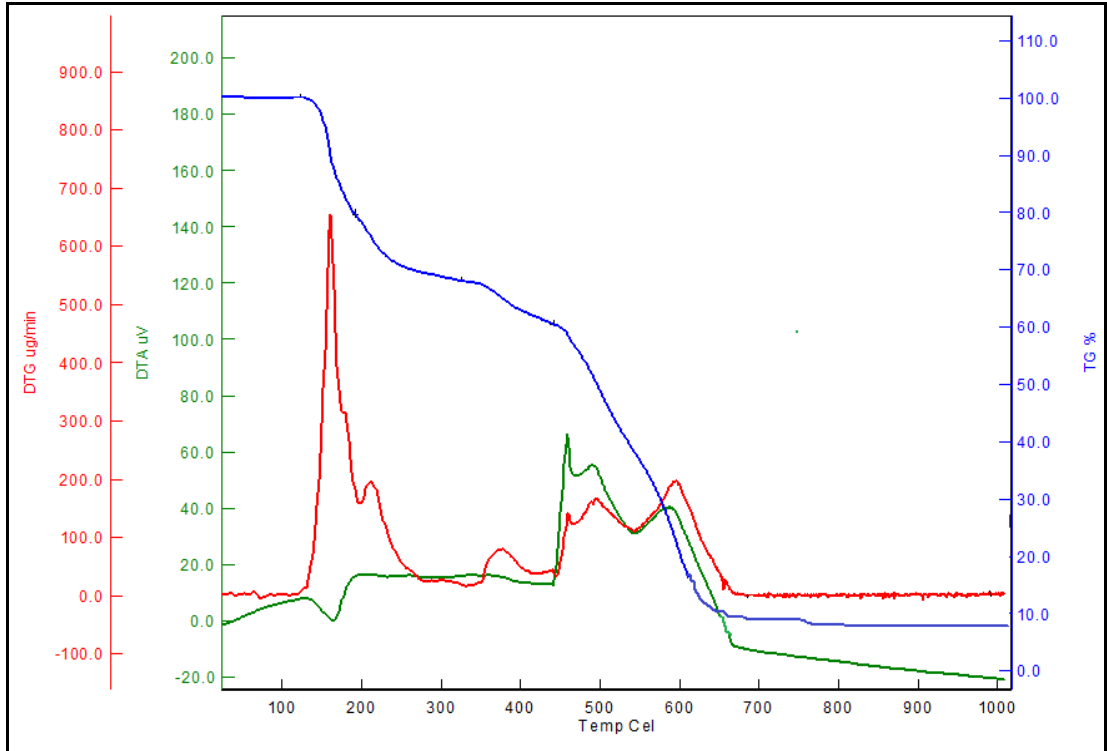
Şekil 4.11. $[\text{Ni}(\text{dicl})_2(3\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin termik analiz eğrisi

84 °C'ye kadar kararlı olan $[\text{Ni}(\text{dicl})_2(3\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin termik analiz eğrisi Şekil 4.11'de verilmiştir. 30–103 °C sıcaklık aralığında görülen ve DTG_{maks} 84 ve 104 °C'ye karşılık gelen % 5,10'lık kütle azalması, iki akua ligandının uzaklaştığını göstermektedir (hesap: % 4,12; DTA: 95 °C). 103-242°C sıcaklık aralığında deneysel kütle kaybı % 19,70 bulunmuş olup, iki 3-pic ligandının uzaklaşmasına ilişkin teorik kütle kaybı ile uyum içerisindedir (DTG_{maks} : 224 °C; DTA: 118, 221 °C; hesap: % 21,24). 242-597°C aralığında gözlenen şiddetli ekzotermik pik (DTA: 480, 535°C; DTG_{maks} : 267, 534°C) iki dicl'nın yanmasına karşılık gelmektedir. Deneysel kütle kaybı ile teorik kütle kaybı sonuçları birbirlerine yakındır (deneysel: % 68,50; hesap: %67,96). Bu bozunmalar sonucunda NiO'e dönüşüm gerçekleşmektedir (toplam kütle kaybı deneysel: % 93,30; teorik: % 93,32).



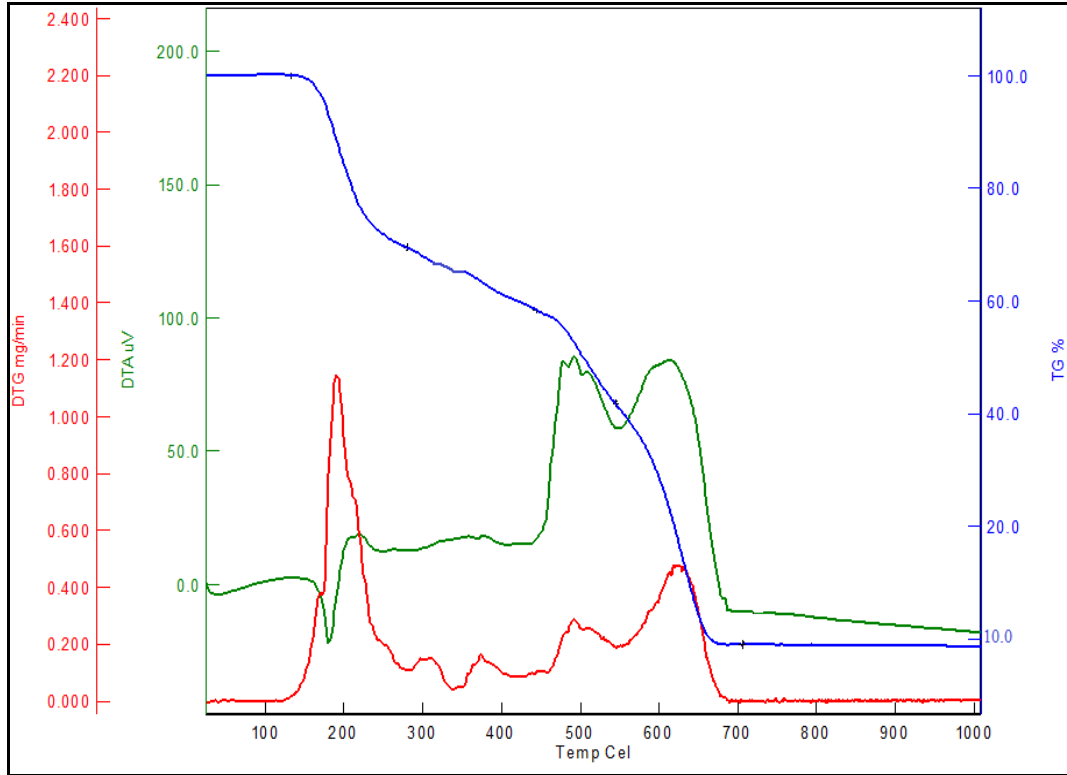
Şekil 4.12. $[\text{Ni}(\text{dicl})_2(2\text{-aepyr})_2]$ kompleksinin termik analiz eğrisi

Termik analiz eğrisi incelenen $[\text{Ni}(\text{dicl})_2(2\text{-aepyr})_2]$ kompleksinde, 30-449 °C’ de 1 mol 2-aepyr ve 1 mol dicl ligandının 208, 301 °C’ de gözlenen endotermik DTA pikiyle yapıdan uzaklaşmasına karşılık gelmektedir (DTG_{maks} : 207, 218, 267, 303 °C; deneysel: % 46,80; teorik: % 46,75). İkinci basamak 1 mol 2-aepyr ve 1 mol dicl ligandının bozunmasına karşılık gelmektedir (449-603 °C, DTG_{maks} : 532 °C, deneysel: %44,2; hesap. %46,75). DTA’ da 534 °C’ de gözlenen ekzotermik pik organik ürünün yanmasına karşılık gelmektedir. Bu bozunmalar sonucunda NiO’e dönüşüm gerçekleşmektedir (toplam kütle kaybı deneysel: % 91,00; hesap: % 93,50).



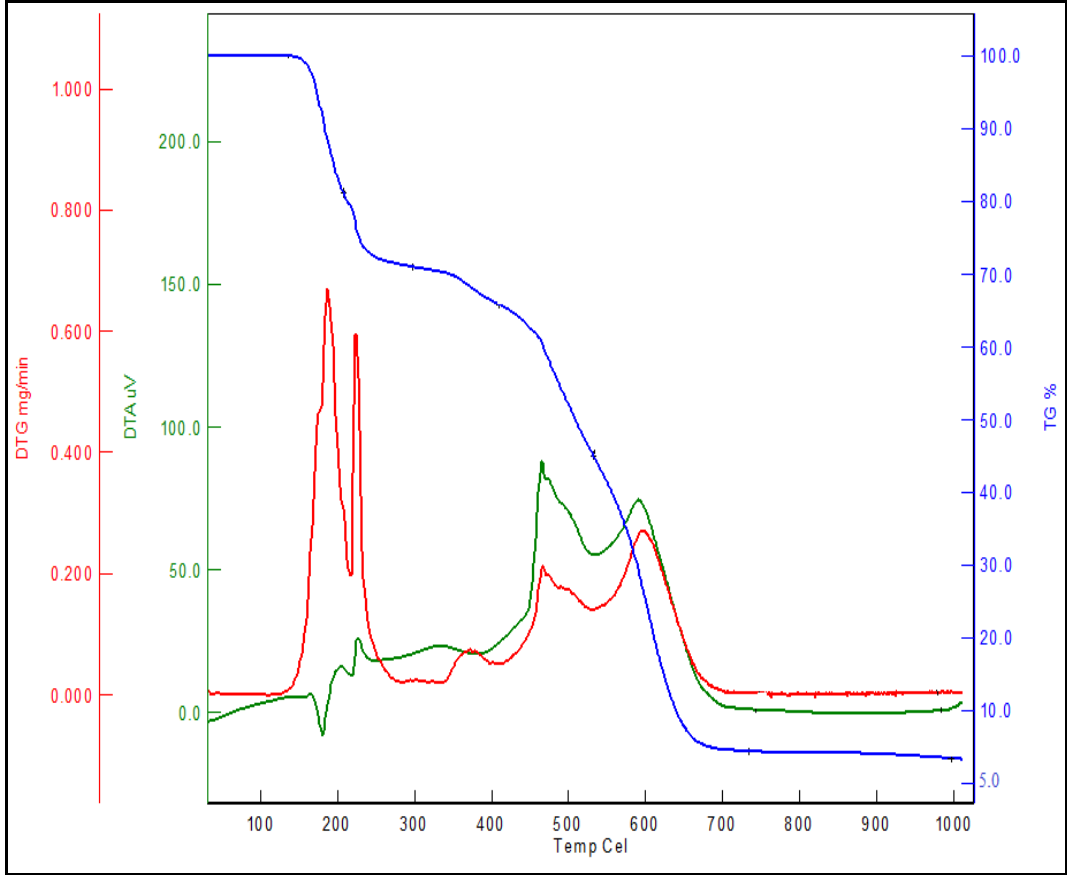
Şekil 4.13. $[\text{Cu}(\text{dicl})_2(2\text{-pic})_2]$ kompleksinin termik analiz eğrisi

$[\text{Cu}(\text{dicl})_2(2\text{-pic})_2]$ kompleksinin termik analiz eğrisi incelendiğinde kompleksin 166 °C' ye kadar kararlı olduğu ve 2 basamakta bozunduğu görülmektedir. Birinci basamakta 123-209 °C sıcaklık aralığında iki 2-pic molekülü 165 °C' de gözlenen endotermik DTA pikiyle yapıdan uzaklaşmaktadır (deneysel: % 22,90, hesap: % 22,14). İkinci basamak anyonik iki dicl ligandının yapıdan ekzotermik piklerle (DTA 455, 499 and 605 °C) uzaklaşmasına karşılık gelmektedir. Deneysel ve hesaplanan kütle kayıpları birbirleri ile oldukça uyumludur. (209-675 °C; deneysel: % 70,2; hesap: % 70,0). Kompleksin toplam deneysel kütle kaybıyla % 93,1 (hesap. % 92,14) son bozunma ürünü CuO'dur.



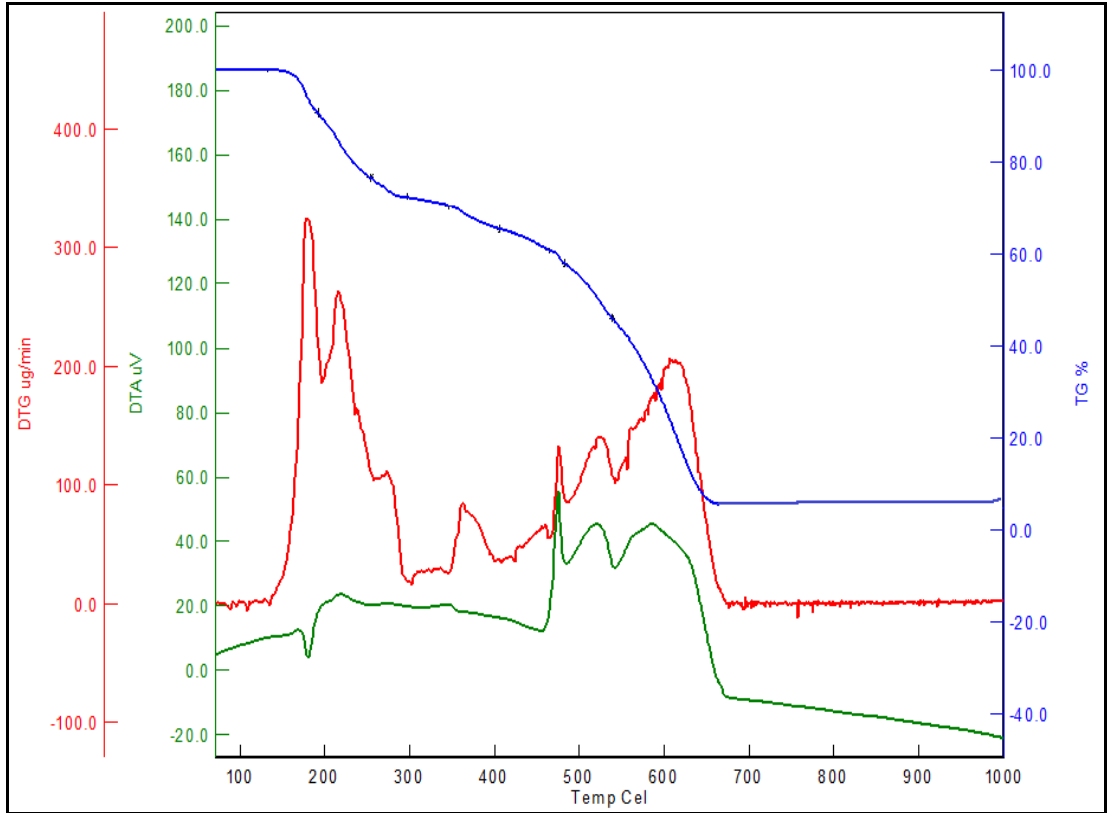
Şekil 4.14. $[\text{Cu}(\text{dicl})_2(3\text{-pic})_2]$ kompleksinin termik analiz eğrisi

Termik analiz eğrisi incelenen $[\text{Cu}(\text{dicl})_2(3\text{-pic})_2]$ kompleksinin iki basamakta bozunduğu gözlenmektedir. 133-545 °C sıcaklık aralığında gerçekleşen birinci basamak iki 3-pic molekülü ile bir dicl ligandının endotermik ve ekzotermik DTA (183, 478, 500 ve 511 °C) yapıdan uzaklaşmasına karşılık gelmektedir. Deneysel kütle kaybı % 58,30 olup hesaplanan kütle kaybı ile uyum içerisindedir (% 57,14). İkinci basamak 545-650 °C aralığına karşılık gelmekte ve geri kalan bir dicl ligandının ekzotermik olarak bozunmasıyla ilişkilidir (DTA: 620 °C; deneysel: %34,0; hesap: % 35,0). Kompleksin toplam kütle kaybı son bozunma ürününün CuO olduğunu göstermektedir (deneysel: % 92,30; hesap: % 92,14).



Şekil 4.15. $[\text{Cu}(\text{dicl})_2(4\text{-pic})_2]$ kompleksinin termik analiz eğrisi

Şekil 4.15' de $[\text{Cu}(\text{dicl})_2(4\text{-pic})_2]$ kompleksinin termik analiz eğrisi görülmektedir. 183 °C' ye kadar kararlı olan kompleks iki basamakta bozunmaktadır. 136-216 °C sıcaklık aralığındaki ilk basamakta iki 4-pic molekülüne deneysel %21,00, hesaplanan %22,14' lük kütle kaybı ile yapıdan uzaklaşmaktadır. DTA' da 183 °C'de gözlenen endotermik pike karşılık gelmektedir. İkinci basamakta (216-678 °C) kütle kaybı iki dicl ligandının bozunmasıyla gerçekleşmektedir (deneysel: %71,2; hesap: %70,0; DTA (ekzotermik) 218, 470 and 612 °C). Kompleksin son bozunma ürünü CuO olup toplam deneysel kütle kaybı (% 92.2) hesaplanan kütle kaybı ile oldukça uyumludur (% 92,14).



Şekil 4.16. $[\text{Cu}(\text{dicl})_2(2\text{-ampy})_2]$ kompleksinin termik analiz eğrisi

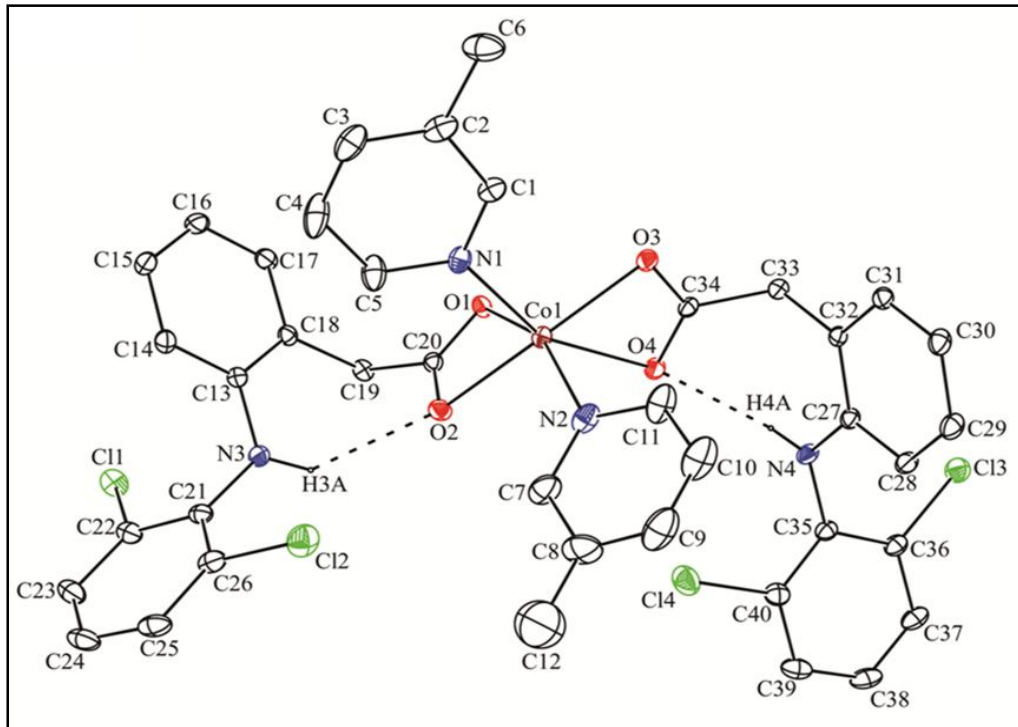
Termik analiz eğrisi incelenen $[\text{Cu}(\text{dicl})_2(2\text{-ampy})_2]$ kompleksinin ilk bozunma basamağı 133-254 °C aralığında gerçekleşmekte ve 2-aminopiridin molekülünün DTA'da 183 °C'de gözlenen endotermik pikle yapıdan ayrıldığı görülmektedir (deneysel: %23,4; hesap: 22,32). 254-678 °C sıcaklık aralığında oluşan ikinci basamak iki dicl ligandının deneysel % 70,02 ve hesaplanan % 70,08 kütle kayıpları ile bozunmasına karşılık gelmektedir (DTA: 477, 524 and 588 °C). Kompleksin son bozunma ürünü CuO'dir (toplam kütle kaybı deneysel: 93,42; hesap: 92,40).

4.4. X-Işınları Tek Kristal Çalışmaları

Sentezlenen komplekslerden kristali elde edilenlerin yapıları, X-ışınları tek kristal yöntemiyle aydınlatıldı. Her bir kompleksin X-ışını tek kristal çalışmalarıyla ilgili kristalografik parametreler alt başlıklar halinde verilmiştir.

4.4.1. [Co(dicl)₂(3-pic)₂] kompleksinin kristal yapısı

[Co(dicl)₂(3-pic)₂] kompleksinin molekül yapısı Şekil 4.17’de ve kompleksin C-H···π etkileşimleri Şekil 4.18’de verilmiştir. [Co(dicl)₂(3-pic)₂] kompleksine ait kristalografik veriler Tablo 4.2’de, seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları Tablo 4.3’de ve hidrojen bağları Tablo 4.4’de yer almaktadır.



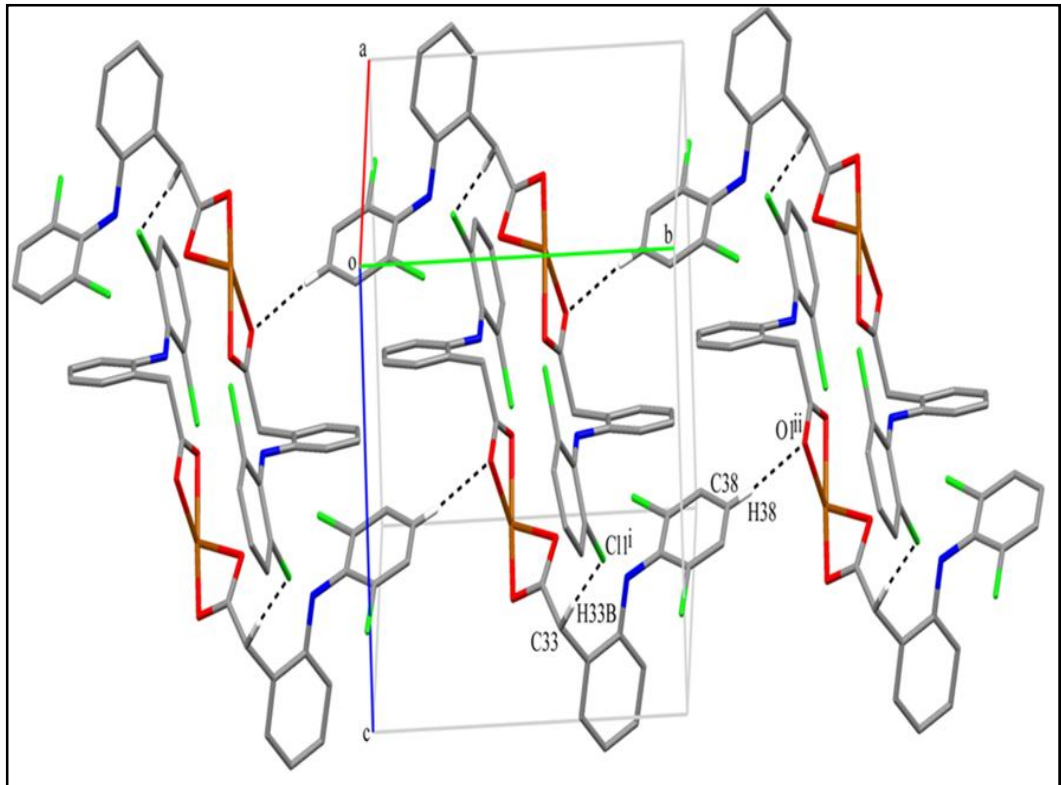
Şekil 4.17. [Co(dicl)₂(3-pic)₂] kompleksinin %30 olasılıkla çizilen molekül yapısı

P-1 uzay grubundaki [Co(dicl)₂(3-pic)₂] kompleksi triklinik kristal sistemine sahiptir. Kobalt(II) iyonuna 3-pikolin ligandı N-atomu üzerinden tek dişli, diklofenato ligandı ise karboksil grubu oksijen atomlarıyla çift dişli olarak bağlanmıştır. Kobalt(II) iyonu etrafındaki altı koordinasyonlu oktahedral geometri tamamlanmaktadır. Bağ açıları incelendiğinde yapının ideal oktahedral geometriden saptığı görülmektedir. O2–Co1–N1, O1–Co1–O2, O3–Co1–O4 ve O2–Co1–O4 açıları sırasıyla 98,24(11)°, 61,02(7)°, 61,02(7)° ve 108,03(8)°.

Co-N_{3-pic} bağ uzunlukları (2,106(3) – 2,131(3) Å) olup [Co(bba)₂(H₂O)₂(3-pic)₂] (2,15(5) Å) (Çağlar vd., 2011)., [Co{S₂P(OC₆H₄Me-p)₂}₂(NC₅H₄Me-3)₂] (2,1755(3) Å) (Bajivd., 2010) [Co{S₂P(OC₆H₄Me-p)₂}₂(C₅H₅N)₂] (2,162(2) Å) (Bajivd., 2009).ve [Co{S₂P(OEt)₂}₂(C₅H₅N)₂] (2,164(3) Å) komplekslerindeki değerlerle benzerdir.

Fakat Co-N_{3-pic} bağ uzunluğu [Co(3-pic)₂Cl₂] (2,046(2) Å) kompleksindeki bağ uzunluğu değerinden daha uzundur (Wyrzykowski vd., 2006).

Kompleks molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarıyla kararlı kılınmıştır. N3-H3A...O2 ve N4-H4A...O4 arasında molekül içi; C33-H33B...Cl1ⁱ ve C38-H38...O1ⁱⁱ arasında moleküller arası hidrojen bağı vardır (i: 1-x,1-y,1-z; ii: x,-1+y,z)



Şekil 4.18. [Co(dicl)₂(3-pic)₂] kompleksinin H- bağlarının gösterimi

Tablo 4.2. [Co(dicl)₂(3-pic)₂] kompleksine ait kristalografik veriler

| | |
|---|--|
| Bileşik | [Co(dicl) ₂ (3-pic) ₂] |
| Kimyasal formül | C ₄₀ H ₃₂ N ₂ O ₆ Co |
| Formül ağırlığı | 835.44 |
| Kristal sistemi | Triklinik |
| Uzay grubu | P-1 |
| <i>a</i> (Å) | 11.3968(6) |
| <i>b</i> (Å) | 12.0094(7) |
| <i>c</i> (Å) | 15.3049(9) |
| α (°) | 85.341(5) |
| β (°) | 69.477(4) |
| γ (°) | 82.048(5) |
| Birim hücre hacmi <i>V</i> (Å ³) | 1941.74(19) |
| Birim hücredeki molekül sayısı (<i>Z</i>) | 2 |
| Hesaplanan yoğunluk <i>D_x</i> (Mg m ⁻³) | 1.429 |
| Kristal Boyutları (mm) | 0.46; 0.53; 0.58 |
| Çizgisel soğurma katsayısı μ (mm ⁻¹) | 0.763 |
| X-ışını ve dalgaboyu(Å) | MoK α , 0,71073 |
| Veri toplama sıcaklığı, <i>T</i> (K) | 293 (2) |
| <i>R</i> _{int} | 0.0623 |
| <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i> aralığı | <i>h</i> = ± 14, <i>k</i> = ± 15, <i>l</i> = ± 19 |
| $\theta_{\min.}$; $\theta_{\max.}$ aralığı (°) | 1.92; 28.06 |
| Difraktometre / Ölçüm yöntemi | STOE IPDS II/ ω -tarama |
| Toplanan yansıma sayısı | 19762 |
| Bağımsız yansıma sayısı | 8038 |
| Parametre sayısı | 478 |
| <i>R</i> ; <i>R_w</i> (<i>I</i> > σ (<i>I</i>)) | 0.1513; 0.1428 |
| <i>S</i> | 1.047 |
| $\Delta\rho_{\min.}$; $\Delta\rho_{\max.}$ (e/Å ³) | -0.445; 1.437 |

Tablo 4.3. [Co(dicl)₂(3-pic)₂] kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları

| Bağ Uzunlukları (Å) | | | |
|---------------------|------------|-----------|-----------|
| Co1-O1 | 2.1217(19) | Co1-O4 | 2.228(2) |
| Co1-O2 | 2.152(2) | Co1-N1 | 2.131(2) |
| Co1-O3 | 2.080(2) | Co1-N2 | 2.106(3) |
| Bağ Açıları (°) | | | |
| O3-Co1-O1 | 103.34(8) | N2-Co1-O2 | 97.00(12) |
| O3-Co1-N2 | 96.42(12) | O1-Co1-O2 | 61.02(7) |
| N2-Co1-O1 | 155.88(12) | N1-Co1-O2 | 94.03(9) |
| O3-Co1-N1 | 95.75(9) | O3-Co1-O4 | 60.52(7) |
| N2-Co1-N1 | 98.24(11) | N2-Co1-O4 | 88.48(10) |
| O1-Co1-N1 | 93.45(9) | O1-Co1-O4 | 89.32(7) |
| O3-Co1-O2 | 162.07(9) | N1-Co1-O4 | 156.03(9) |
| O2-Co1-O4 | 108.03(8) | | |

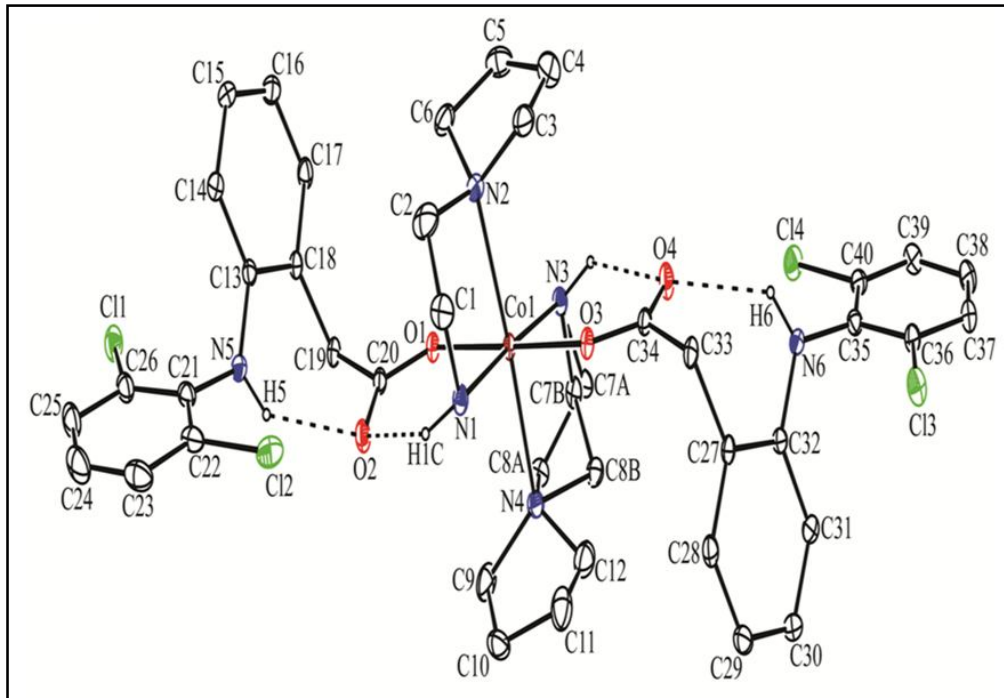
Tablo 4.4. [Co(dicl)₂(3-pic)₂] kompleksinin H- bağlarının gösterimi

| <i>D—H···A</i> | <i>D—H</i> | <i>H···A</i> | <i>D···A</i> | <i>D—H···A</i> |
|-----------------------------|------------|--------------|--------------|----------------|
| N3-H3A···O2 | 0.86 | 2.31 | 2.987(3) | 135.5 |
| N4-H4A···O4 | 0.86 | 2.27 | 2.879(3) | 127.8 |
| C33-H33B···C11 ⁱ | 0.97 | 2.75 | 3.710(3) | 173 |
| C38-H38···O1 ⁱⁱ | 0.93 | 2.59 | 3.495(5) | 163 |
| C24-H24···O1 ⁱⁱⁱ | 0.93 | 2.56 | 3.290(6) | 135 |

i: 1-x, 1-y, 1-z; ii: -1+x, y, z; iii: x, -1+y, z

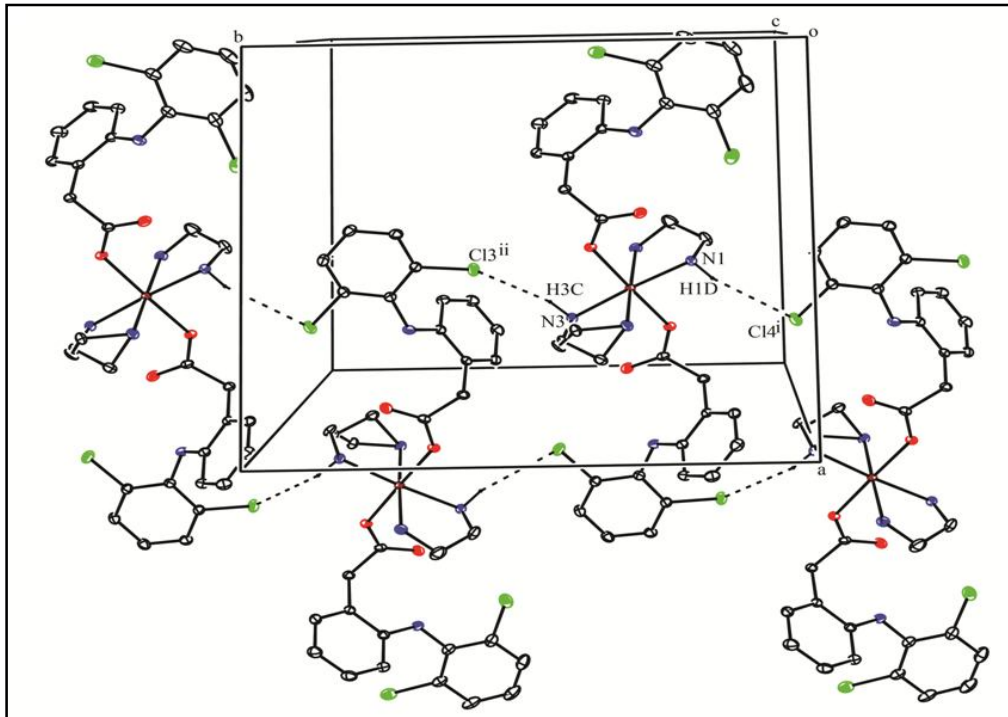
4.4.2. [Co(dicl)₂(2-aepyr)₂] kompleksinin kristal yapısı

Bis(1-(2-aminoetil)pirrolidin) bis(diklofenato) kobalt(II) kompleksinin ORTEP-3 programı kullanılarak çizilen molekül yapısı Şekil 4.19'de, moleküller arası H-bağlarının gösterimi Şekil 4.20'de, X-ışınları tek kristal verileri Tablo 4.5'de, seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları Tablo 4.6'da hidrojen bağlarının gösterimi Tablo 4.7'de verilmiştir.

**Şekil 4.19.** [Co(dicl)₂(2-aepyr)₂] kompleksinin %30 olasılıkla çizilen molekül yapısı

P21/c uzay grubuna sahip $[\text{Co}(\text{dicl})_2(2\text{-aepyr})_2]$ kompleksi monoklinik kristal sistemine sahiptir. $[\text{Co}(\text{dicl})_2(2\text{-aepyr})_2]$ kompleksinin oktahedral geometride olduğu belirlenmiştir. $[\text{Co}(\text{dicl})_2(3\text{-pic})_2]$ kompleksinin aksine diklofenato ligandı tek dişli ligant olarak davranmakta ve karboksil oksijen atomu üzerinden kobalt(II) iyonuna koordine olmaktadır. 1-(2-aminoetil) pirrolidin ligandı azot atomları üzerinden çift dişli olarak kobalt(II) iyonuna bağlanmaktadır. 1-(2-aminoetil) pirrolidin ligandının etil grubunun (C7-C8 atomları) disorder olduğu belirlenmiştir.

Molekül içi hidrojen bağı ($\text{N-H}\cdots\text{O}$) 1-(2-aminoetil) pirrolidin ligandının N-H grubu ile diklofenato ligandının karboksil oksijen atomu arasında ve diklofenato ligantlarının N-H grubu ile karboksil oksijen atomu arasında oluşmaktadır. Komşu birimler birbirlerine $\text{N1-H1D}\cdots\text{Cl4}^i$ (i; $-x+2, y-1/2, -z+3/2$) ve $\text{N3-H3C}\cdots\text{Cl3}^{ii}$ (ii; $-x+2, y+1/2, -z+3/2$) moleküller arası hidrojen bağlarıyla bağlanmaktadır.



Şekil 4.20. $[\text{Co}(\text{dicl})_2(2\text{-aepyr})_2]$ kompleksinin H- bağlarının gösterimi

Tablo 4.5. [Co(dicl)₂(2-aepyr)₂] kompleksine ait kristalografik veriler

| Bileşik | [Co(dicl) ₂ (2-aepyr) ₂] |
|---|--|
| Kimyasal formül | C ₄₀ H ₄₈ N ₆ O ₄ Cl ₄ Co |
| Formül ağırlığı | 877.57 |
| Kristal sistemi | Monoklinik |
| Uzay grubu | P 21/c |
| <i>a</i> (Å) | 12.9980(3) |
| <i>b</i> (Å) | 14.6148(4) |
| <i>c</i> (Å) | 22.0893(5) |
| α (°) | 90.00 |
| β (°) | 104.946(2) |
| γ (°) | 90.00 |
| Birim hücre hacmi <i>V</i> (Å ³) | 4054.19(17) |
| Birim hücredeki molekül sayısı (<i>Z</i>) | 4 |
| Hesaplanan yoğunluk <i>D_x</i> (Mg m ⁻³) | 1.438 |
| Kristal Boyutları (mm) | 0.11; 0.24; 0.49 |
| Çizgisel soğurma katsayısı μ (mm ⁻¹) | 0.736 |
| X-ışını ve dalgaboyu(Å) | MoK α , 0,71073 |
| Veri toplama sıcaklığı, <i>T</i> (K) | 293 (2) |
| <i>R</i> _{int} | 0.0841 |
| <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i> aralığı | <i>h</i> = ± 16, <i>k</i> = ±18, <i>l</i> = ±27 |
| $\theta_{\min.}; \theta_{\max.}$ aralığı (°) | 1.39; 27.30 |
| Difraktometre / Ölçüm yöntemi | STOE IPDS II/ ω -tarama |
| Toplanan yansıma sayısı | 49580 |
| Bağımsız yansıma sayısı | 8412 |
| Parametre sayısı | 515 |
| <i>R</i> ; <i>R_w</i> (<i>I</i> > σ (<i>I</i>)) | 0.1513; 0.1384 |
| <i>S</i> | 1.041 |
| $\Delta\rho_{\min.}; \Delta\rho_{\max.}$ (e/Å ³) | -0.48; 0.878 |

Tablo 4.6. [Co(dicl)₂(2-aepy₂)] kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları

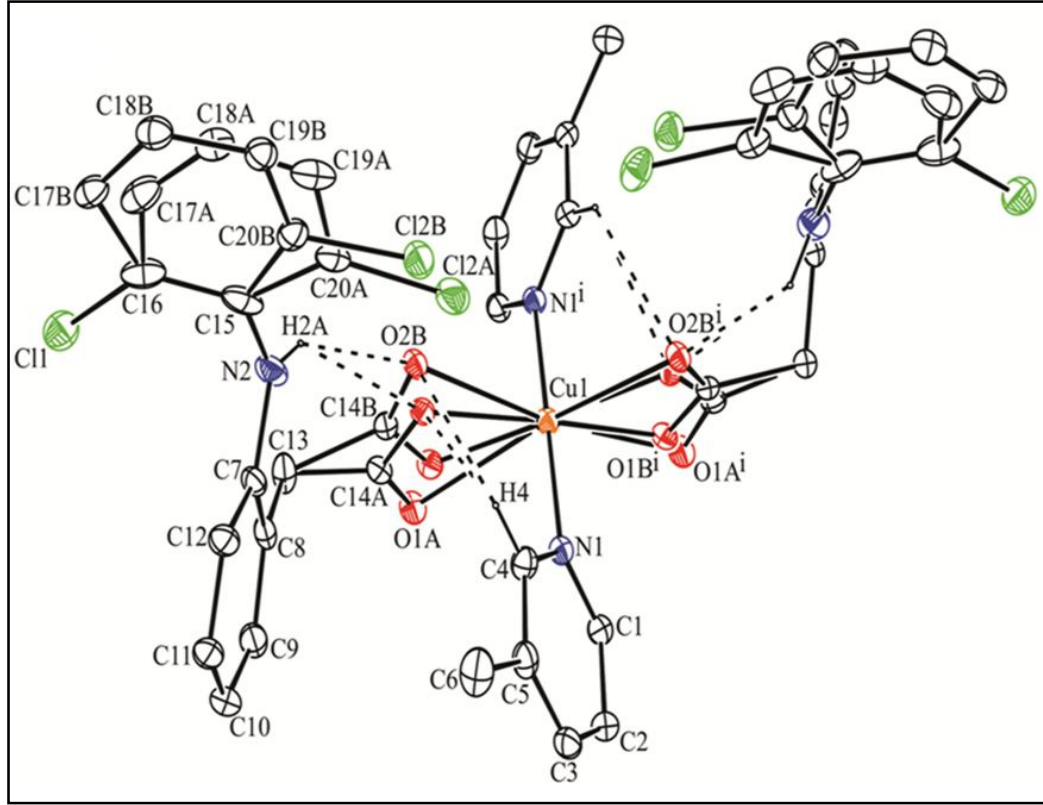
| Bağ Uzunlukları (Å) | | | |
|---------------------|------------|-----------|------------|
| Co1-O1 | 2.095(2) | Co1-N2 | 2.349(3) |
| Co1-O3 | 2.077(2) | Co1-N3 | 2.111(3) |
| Co1-N1 | 2.116(3) | Co1-N4 | 2.322(3) |
| Bağ Açıları (°) | | | |
| O3-Co1-O1 | 178.34(10) | N3-Co1-N4 | 81.05(11) |
| O3-Co1-N3 | 92.60(11) | N1-Co1-N4 | 97.22(11) |
| O1-Co1-N3 | 88.35(11) | O3-Co1-N2 | 89.97(11) |
| O3-Co1-N1 | 84.39(11) | O1-Co1-N2 | 88.50(11) |
| O1-Co1-N1 | 94.71(11) | N3-Co1-N2 | 102.29(12) |
| N3-Co1-N1 | 176.48(12) | N1-Co1-N2 | 79.57(12) |
| O3-Co1-N4 | 92.02(11) | N4-Co1-N2 | 176.04(11) |
| O1-Co1-N4 | 89.47(11) | | |

Tablo 4.7. [Co(dicl)₂(2-aepy₂)] kompleksinin H- bağlarının gösterimi

| <i>D—H···A</i> | <i>D—H</i> | <i>H···A</i> | <i>D···A</i> | <i>D—H···A</i> |
|----------------|------------|--------------|--------------|----------------|
| N1-H1C···O2 | 0.90 | 2.07 | 2.830(4) | 141.3 |
| N3-H3D···O4 | 0.90 | 2.23 | 2.916(4) | 133.1 |
| N5-H5···O2 | 0.86 | 2.11 | 2.825(4) | 139.6 |
| N6-H6···O4 | 0.86 | 2.27 | 2.937(4) | 134 |
| N1-H1D···Cl4 | 0.90 | 2.93 | 3.767(3) | 155.3 |
| N3-H3C···Cl3 | 0.90 | 2.89 | 3.639(3) | 141.3 |

4.4.3. [Cu(dicl)₂(3-pic)₂] kompleksinin kristal yapısı

Şekil 4.21’de molekül yapısı verilen [Cu(dicl)₂(3-pic)₂] kompleksinin C-H···π etkileşimleri Şekil 4.22’de; komplekse ait kristalografik veriler Tablo4.8’de, seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları Tablo 4.9’da ve hidrojen bağları Tablo 4.10’de verilmiştir.

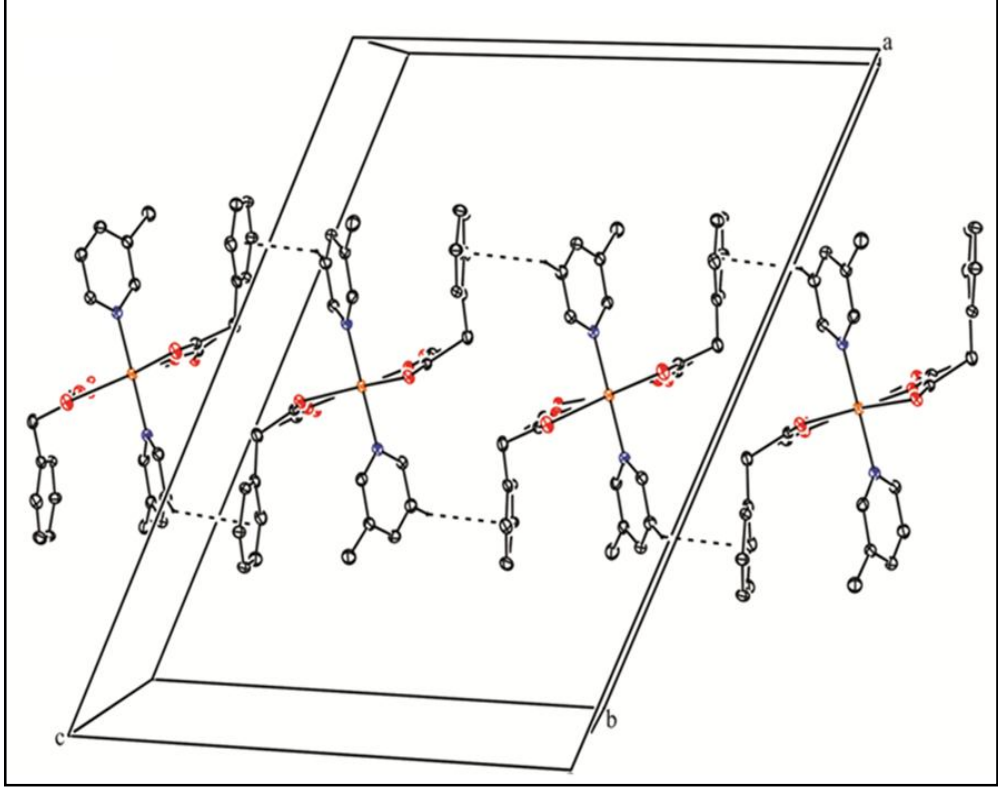


Şekil 4.21. $[\text{Cu}(\text{dicl})_2(3\text{-pic})_2]$ kompleksinin %30 olasılıkla çizilen molekül yapısı

Cu(II) iyonunun koordinasyon geometrisi, iki nötral 3-pic ve iki anyonik dicl ligandı tarafından oluşturulan bozulmuş oktahedral geometridir. $C2/c$ uzay grubundaki $[\text{Cu}(\text{dicl})_2(3\text{-pic})_2]$ kompleksi monoklinik kristal sistemine sahiptir. Dicl ligandında benzene ait dört karbon ve klor atomlarında (C17A/C17B – C20A/C20B ve C12A/C12B) ve karboksil grubunda (C14A/C14B – O1A/O1B – O2A/O2B) disorder gözlenmektedir. Cu-N_{3-pic} bağ uzunluğu 1,996(2) Å olup, $[\text{Cu}(\text{bba})_2(3\text{-pic})_2]$ 1,999(2) Å (Çağlar vd., 2011). $[\text{cis-Cu}(\text{p-hydroxybenzoate})_2(3\text{-picoline})_2]$ (1,99(2) Å) (Sharma vd., 2009). ve $[\text{Cu}(2\text{-Cl-5-FC}_7\text{H}_3\text{O}_2)_2(3\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (2,009(4) Å) (Sharma vd., 2011). komplekslerindeki değerlerle benzerdir. Cu-O_{dicl} bağ uzunlukları 1,941(2) – 2,1934(2) Å, $[\text{Cu}(\text{dicl})_2(\text{py})_2]$ (1,9446(15) Å) (Dimozavd., 2011) kompleksiyle benzerdir.

Dicl ligandının fenil halkası ve 3-pic ligandının C-H grubu arasında C2-H2 \cdots Cg2ⁱ (C7, C8, C9, C10, C11 ve C12) (i: x, -y, 1/2+z) (2,92 Å) etkileşim vardır. Dicl

ligandının hidrojen atomu ile yine diCl ligandının karboksilat oksijen atomu arasında molekül içi hidrojen bağı vardır



Şekil 4.22. [Cu(dicl)₂(3-pic)₂] kompleksinin C-H...π etkileşiminin gösterimi

Tablo 4.8. [Cu(dicl)₂(3-pic)₂] kompleksine ait kristalografik veriler

| Bileşik | [Cu(dicl) ₂ (3-pic) ₂] |
|---|--|
| Kimyasal formül | C ₄₀ H ₃₄ N ₄ O ₄ Cl ₄ Cu |
| Formül ağırlığı | 840.05 |
| Kristal sistemi | Monoklinik |
| Uzay grubu | C2/c |
| <i>a</i> (Å) | 22.7734(12) |
| <i>b</i> (Å) | 10.8490(7) |
| <i>c</i> (Å) | 17.1457(10) |
| α (°) | 90 |
| β (°) | 114.087(4) |
| γ (°) | 90 |
| Birim hücre hacmi <i>V</i> (Å ³) | 3867.3(4) |
| Birim hücredeki molekül sayısı (<i>Z</i>) | 4 |
| Hesaplanan yoğunluk <i>D_x</i> (Mg m ⁻³) | 1.4428(1) |
| Kristal Boyutları (mm) | 0.34; 0.48; 0.72 |
| Çizgisel soğurma katsayısı μ (mm ⁻¹) | 0.888 |
| X-ışını ve dalgaboyu(Å) | MoK α , 0,71073 |
| Veri toplama sıcaklığı, <i>T</i> (K) | 293 (2) |
| <i>R</i> _{int} | 0.0609 |
| <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i> aralığı | <i>h</i> = ± 28, <i>k</i> = -13,+12, <i>l</i> = -20,+21 |
| $\theta_{\min.}; \theta_{\max.}$ aralığı (°) | 1.85; 27.27 |
| Difraktometre / Ölçüm yöntemi | STOE IPDS II/ ω -tarama |
| Toplanan yansıma sayısı | 10854 |
| Bağımsız yansıma sayısı | 2863 |
| Parametre sayısı | 313 |
| <i>R</i> ; <i>R_w</i> (<i>I</i> > σ (<i>I</i>)) | 0.1126;0.1067 |
| <i>S</i> | 1.011 |
| $\Delta\rho_{\min.}; \Delta\rho_{\max.}$ (e/Å ³) | -0.283; 0.533 |

Tablo 4.9. [Cu(dicl)₂(3-pic)₂] kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları

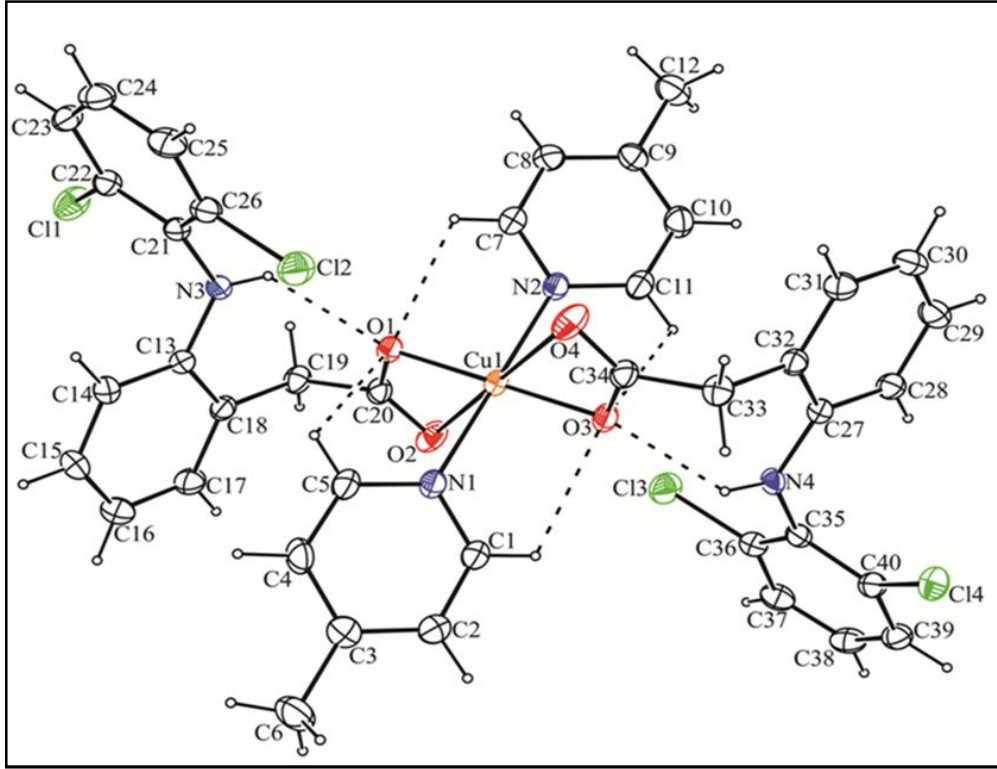
| Bağ Uzunlukları (Å) | | | |
|------------------------------|-----------|--------------------------|-----------|
| Cu1-N1 | 1.996(2) | Cu1-O2A | 2.020(7) |
| Cu1-O1A | 2.609(6) | Cu1-O2B | 2.429(6) |
| Cu1-O1B | 1.966(5) | | |
| Bağ Açıları (°) | | | |
| O1B-Cu1-O2B | 58.7(2) | O2B-Cu1-O1B ⁱ | 164.5(2) |
| O1B-Cu1-O1B ⁱ | 136.3(3) | O2B-Cu1-N1 | 94.13(13) |
| O1B-Cu1-N1 | 88.60(15) | O2B-Cu1-N1 ⁱ | 87.09(13) |
| O1B-Cu1-N1 ⁱ | 90.64(15) | O2B-Cu1-O2B ⁱ | 106.7(2) |
| O1B-Cu1-O2B ⁱ | 164.5(2) | O1A-Cu1-N1 | 84.35(14) |
| O1A-Cu1-N1 ⁱ | 94.49(15) | O1A-Cu1-O2A | 55.3(3) |
| O2A-Cu1-N1 ⁱ | 93.6(2) | O2A-Cu1-O2A ⁱ | 138.6(3) |
| N1-Cu1-N1 ⁱ | 177.96(9) | | |
| Simetri Kodu: (i) -x,y,1/2-z | | | |

Tablo 4.10. [Cu(dicl)₂(3-pic)₂] kompleksinin H- bağlarının gösterimi

| <i>D</i> —H ··· <i>A</i> | <i>D</i> —H | H ··· <i>A</i> | <i>D</i> ··· <i>A</i> | <i>D</i> —H ··· <i>A</i> |
|--------------------------|-------------|----------------|-----------------------|--------------------------|
| N2-H2A ··· O2B | 0.86 | 1.97 | 2.6673 | 138 |
| C4-H4 ··· O2B | 0.93 | 2.58 | 3.1876 | 123 |

4.4.4. [Cu(dicl)₂(4-pic)₂] kompleksinin kristal yapısı

Bis(diklofenato) (4-pikolin) bakır(II) kompleksinin ORTEP-3 programı kullanılarak çizilen molekül yapısı Şekil 4.23'de, C-H···π etkileşimleri Şekil 4.24'de gösterilmiştir. [Cu(dicl)₂(4-pic)₂] kompleksine ait X-ışınları tek kristal verileri Tablo 4.11'de, seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları Tablo 4.12'de verilmiştir.

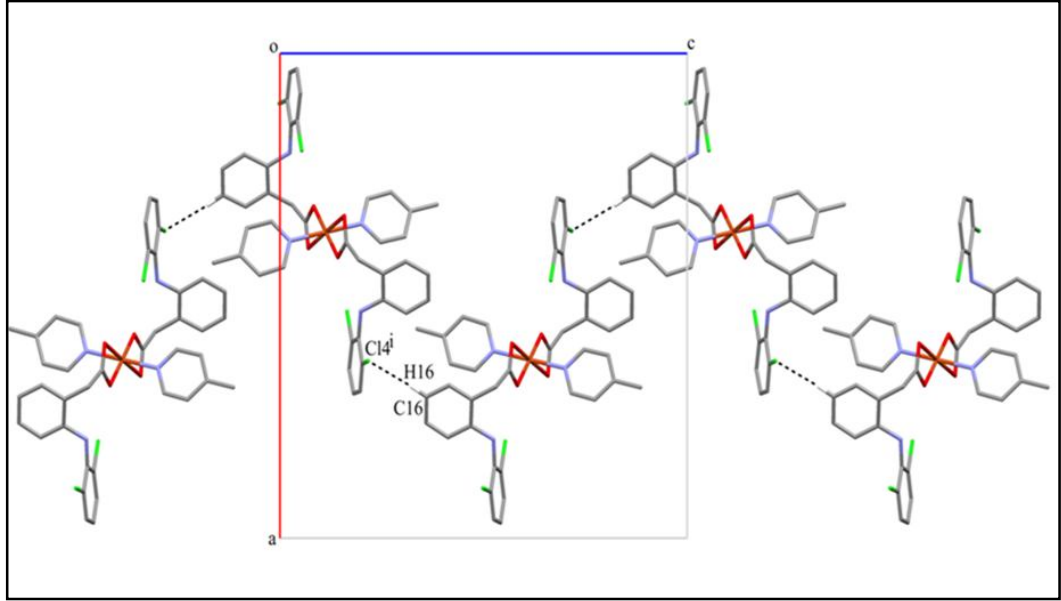


Şekil 4.23. $[\text{Cu}(\text{dicl})_2(4\text{-pic})_2]$ kompleksinin %30 olasılıkla çizilen molekül yapısı

P n a 21 uzay grubundaki $[\text{Cu}(\text{dicl})_2(4\text{-pic})_2]$ kompleksi ortorombik kristal sistemine sahiptir. N atomları ile bağlanan iki nötral 4-pic ligandı tek dişli ve karbositat grubu oksijen atomlarıyla koordine olan iki anyonik dicl ligandı çift dişli olarak bakır(II) iyonuna koordine olmaktadır. Bakır(II) iyonu etrafında bozunmuş oktahedral geometri meydana gelmektedir. İki 4-pic ($\text{Cu}-\text{N}$ 2,032(2) – 2,043(2) Å) ve iki dicl ($\text{Cu}-\text{O}$ 2,1934(2) – 1,941(2); 2,715(2) – 2,741(2) Å) ligantlarının metal ile bağ uzunlukları incelendiğinde Jahn-Teller bozulması sebebiyle Cu-O2 ve Cu-O4 bağının diğer dört bağdan daha uzun olduğu bulunmuştur.

Cu-N_{4-pic} bağ uzunlukları 2,032(2) – 2,043(2) Å belirlenmiş olup, literatürde yer alan $[\text{Cu}(\text{bba})_2(4\text{-pic})_2]$ (1.997(15) Å) (Çağlar vd., 2012)., $[\text{Cu}(\text{dipic})(4\text{-picoline})]_n$ (1.920(15) ve 1.890(11) Å) (Sıddıqı vd., 2009)., $[\text{Cu}(\text{pmpa})(4\text{-methylpyridine})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})(\text{ClO}_4)$ (1.986(4) Å) (Wu ve Su, 1997a).

[Cu(pepa)(4-methylpyridine) (H₂O)](ClO₄) (2,001(4) Å) (Wu ve Su, 1997b). ve [CuBr(C₉H₁₆N₂Si)₄] (2,013 Å) (Bajia vd., 2009). komplekslerden biraz uzundur. Fakat Cu-N_{4-pic} bağ uzunluğu [Cu₂(3-ClC₂H₄COO)₄(4-pic)] (2,170(2) Å) (Galatz ve Kempe, 2008).kompleksinden daha kısadır.



Şekil 4.24. [Cu(dicl)₂(4-pic)₂] kompleksinin H- bağının gösterimi

Kompleks te molekül içi hidrojen bağı dicl ligandının N-H grubu ve yine dicl ligandının karboksilato oksijenleri arasında meydana gelmektedir (N3—H3A···O1, N4—H4A···O3). Moleküller arası hidrojen bağı da dicl ligandının hidrojen atomu ile diğer dicl ligandının klor atomu arasında oluşmaktadır (C16—H16···Cl4).

Tablo 4.11. [Cu(dicl)₂(4-pic)₂] kompleksine ait kristalografik veriler

| Bileşik | [Cu(dicl) ₂ (4-pic) ₂] |
|---|--|
| Kimyasal formül | C ₄₀ H ₃₄ N ₄ O ₄ Cl ₄ Cu |
| Formül ağırlığı | 840.05 |
| Kristal sistemi | Ortorombik |
| Uzay grubu | P n a 21 |
| <i>a</i> (Å) | 22.4110(5) |
| <i>b</i> (Å) | 7.7627(2) |
| <i>c</i> (Å) | 21.8007(4) |
| α (°) | 90 |
| β (°) | 90 |
| γ (°) | 90 |
| Birim hücre hacmi <i>V</i> (Å ³) | 3792.66(15) |
| Birim hücredeki molekül sayısı (<i>Z</i>) | 4 |
| Hesaplanan yoğunluk <i>D_x</i> (Mg m ⁻³) | 1.471 |
| Kristal Boyutları (mm) | 0.07;0.34;0.78 |
| Çizgisel soğurma katsayısı μ (mm ⁻¹) | 0.905 |
| X-ışını ve dalga boyu(Å) | MoK α , 0,71073 |
| Veri toplama sıcaklığı, <i>T</i> (K) | 293 (2) |
| <i>R</i> _{int} | 0.0461 |
| <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i> aralığı | <i>h</i> =± 28, <i>k</i> =± 9, <i>l</i> =± 27 |
| $\theta_{\min.};\theta_{\max.}$ aralığı (°) | 1.30;27.28 |
| Difraktometre / Ölçüm yöntemi | STOE IPDS II/ ω -tarama |
| Toplanan yansıma sayısı | 55884 |
| Bağımsız yansıma sayısı | 8054 |
| Parametre sayısı | 479 |
| <i>R</i> ; <i>R_w</i> (<i>I</i> > σ (<i>I</i>)) | 0.0767; 0.0732 |
| <i>S</i> | 0.970 |
| $\Delta\rho_{\min.};\Delta\rho_{\max.}$ (e/Å ³) | -0.280; 0.581 |

Tablo 4.12. [Cu(dicl)₂(4-pic)₂] kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları

| Bağ Uzunlukları (Å) | | | |
|---------------------|------------|-----------|------------|
| Cu1-N1 | 2.043(2) | Cu1-O3 | 1.9339(19) |
| Cu1-N2 | 2.032(2) | Cu1-O2 | 2.714(2) |
| Cu1-O1 | 1.9409(18) | Cu1-O4 | 2.745(2) |
| Bağ Açıları (°) | | | |
| O1-Cu1-N1 | 89.48(9) | O3-Cu1-N2 | 90.86(9) |
| O1-Cu1-N2 | 89.64(9) | O3-Cu1-O1 | 179.24(10) |
| O3-Cu1-N1 | 90.03(9) | N2-Cu1-N1 | 178.45(10) |
| O2-Cu1-O1 | 53.68(7) | O2-Cu1-O4 | 179.27(8) |
| O4-Cu1-O1 | 126.72(7) | O2-Cu1-N1 | 81.62(9) |
| O2-Cu1-O3 | 126.81(7) | O2-Cu1-N1 | 96.84(9) |
| O4-Cu1-N1 | 98.95(9) | O4-Cu1-N2 | 82.58(9) |

Tablo 4.13. [Cu(dicl)₂(4-pic)₂] kompleksinin H- bağlarının gösterimi

| <i>D—H ··· A</i> | <i>D—H</i> | <i>H ··· A</i> | <i>D ··· A</i> | <i>D—H ··· A</i> |
|----------------------------|------------|----------------|----------------|------------------|
| N3-H3A···O1 | 0.86 | 2.26 | 2.853(3) | 126 |
| N4-H4A···O3 | 0.86 | 2.18 | 2.822(3) | 132 |
| C16-H16···Cl4 ⁱ | 0.93 | 2.81 | 3.726(4) | 169 |

Simetri Kodu: (i) 1-x,1-y,-1/2+z

4.5. Bazı Kompleksler İçin Önerilen Yapılar

4.5.1. [Ni(dicl)₂(3-pic)₂(H₂O)₂] kompleksi

Elementel analiz verileri ışığında [Ni(dicl)₂(3-pic)₂(H₂O)₂] kompleksinin yapısında iki mol dicl, iki mol 3-pic ve iki mol aqua ligandı barındırdığı belirlenmiştir. Komplekslerin termik analiz çalışmalarında bu ligantlara ait kütle kayıpları ve FT-IR spektrumlarında da yine bu ligantlara ait IR bandlarının gözlenmesi elementel analiz verilerini desteklemektedir. Termik analiz çalışmasında diğerlerinden farklı olarak daha düşük sıcaklıklarda (DTG_{maks} 84 ve 104 °C) kütle kaybının gözlenmesi kompleks de aqua ligandının olduğunu düşündürmektedir. Ayrıca kompleksin FT-IR spektrumunda yayvan fonksiyonel grup bölgesine sahip olması önerilen kompleksi desteklemektedir. 3304 cm⁻¹'de gözlenen ν(OH) gerilme bandı su molekülüne aittir. Kompleksin FT-IR spektrumu detaylı incelendiğinde, dicl ligandının asimetrik ve

simetrik COO^- gerilme titreşimleri arasındaki farkın (200 cm^{-1}) olması dicl ligandının koordinasyonda tek dişli ligant özelliği sergilediğini düşündürmektedir. 3-pic ligandının da azot atomuyla, aqua ligandının da oksijen atomu üzerinden Ni(II) iyonuna tek dişli bağlandığı göz önüne alındığında kompleksin oktahedral geometriye sahip olduğu ve kapalı formülünün $[\text{Ni}(\text{dicl})_2(3\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ olduğu önerilmektedir.

4.5.2. $[\text{Ni}(\text{dicl})_2(2\text{-aepyr})_2]$ kompleksi

Sentezlenen kompleksin elementel analiz, FT-IR verileri ve termik analiz sonuçları incelendiğinde, yapısı X-ışınları ile aydınlatılan $[\text{Co}(\text{dicl})_2(2\text{-aepyr})_2]$ kompleksi ile benzerlik gösterdiği görülmektedir. Bunun neticesinde kompleksin yapısında iki mol dicl ve iki mol 2-aepyr ligandının olduğu düşünülmektedir. $[\text{Ni}(\text{dicl})_2(2\text{-aepyr})_2]$ kompleksinin FT-IR spektrumunda 3353 cm^{-1} 'de 1-(2-aminoetil) pirrolidin ligandına ait $\nu(\text{NH})$ gerilme bandı görülmektedir. Termik analizdeki bozunma basamakları da $[\text{Co}(\text{dicl})_2(2\text{-aepyr})_2]$ kompleksiyle uyumludur. Bu sonuçlar kompleksin $[\text{Co}(\text{dicl})_2(2\text{-aepyr})_2]$ kompleksindeki gibi oktahedral geometriye sahip olduğunu desteklemektedir. Dicl ligandı karboksil oksijen atomu üzerinden tek dişli olarak metal iyonuna bağlanırken, 2-aepyr ligandı azot atomları üzerinden çift dişli olarak Ni(II) iyonuna koordine olmaktadır.

4.5.3. $[\text{Cu}(\text{dicl})_2(\text{L})_2]$ kompleksi (L: 2-pic, 2-aepyr)

Cu(II) komplekslerinin elementel analiz verilerinden yapısında iki mol dicl ve iki mol L (2-pic, 2-aepyr) ligandı olduğu tespit edilmiştir. Kompleksin FT-IR spektrumunda hem dicl ve hem de L (2-pic, 2-aepyr) ligandına ait karakteristik piklerin gözlenmesi ve termik analiz verilerinde de gözlenen kütle kayıpları bu ligantların varlığı ile uyum içerisindedir. Ayrıca dicl ligandının karboksil grubunun asimetrik ve simetrik COO^- gerilme titreşimleri arasındaki farkın $[\Delta\nu = \nu_{\text{asim}}(\text{COO}) - \nu_{\text{sim}}(\text{COO})]$ sırasıyla 190 ve 194 cm^{-1} olarak hesaplanması ve bu değer dicl 'nin çift dişli ligant özelliği gösterdiği $[\text{Cu}(\text{dicl})_2(3\text{-pic})_2]$ ve $[\text{Cu}(\text{dicl})_2(4\text{-pic})_2]$ komplekslerindeki değerlere yakın olması dicl ligandının Cu(II) komplekslerinde de

Çift dişli olarak metal iyonuna koordine olduğunu dūřündürmektedir. 2-pic ve 2-ampy ligantlarının da tek dişli davrandığı gōz önünde bulundurulursa Cu(II) komplekslerinin $[Cu(dicl)_2(2-pic)_2]$ ve $[Cu(dicl)_2(2-ampy)_2]$ kapalı formülüne sahip olduğu ve oktahedral geometride oluştuğu önerilmektedir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Tez kapsamında, N-grubu içeren ligantlarla sekiz adet yeni karışık ligantlı metal-diklofenak kompleksi sentezlendi. Elde edilen komplekslerin yapıları elementel analiz, FT-IR ve X-ışınları tek kristal çalışmalarıyla aydınlatıldı. Komplekslerin termik davranışları ise eş zamanlı TG, DTG ve DTA teknikleri ile açıklandı.

Sentezlenen komplekslerden $[\text{Ni}(\text{dicl})_2(3\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Ni}(\text{dicl})_2(2\text{-aepyr})_2]$, $[\text{Cu}(\text{dicl})_2(2\text{-pic})_2]$ ve $[\text{Cu}(\text{dicl})_2(2\text{-ampyr})_2]$ kompleksleri toz olarak elde edildi. Kapalı ve açık formülleri elementel ve termik analiz sonuçları ile FT-IR spektral verilere dayanılarak önerildi.

Elementel analiz, X-ışınları ve termik analiz sonuçlarından hareketle sentezlenen diğer dört kompleksin M(II)-dicl-L (M: Co(II), Cu(II); L: 3-pic, 4-pic ve 2-aepyr) için stokiyometrisi 1:2:2 olarak bulundu.

Kompleksler % 60-90'lık verimlerle elde edildi.

Sentezlenen komplekslerin suda çözünmedikleri; metanol ve etanolde ise ısıtıldıklarında çözüldükleri belirlendi. Komplekslerin tümü havada kararlı olup, nem çekici özelliği sahip değildir.

Metal iyonlarına 2-pikolin, 3-pikolin, 4-pikolin, 2-aminopiridin ve 1-(2-aminoetil) pirrolidin ligantlarının N-atomu üzerinden tek dişli; diklofenak ligandının ise karboksil grubunun oksijen atomları üzerinden tek ve/veya çift dişli koordine olduğu gözlemlendi.

Komplekslerin IR çalışmalarında, diel ligandının koordinasyonu ile oluşan asimetrik ve simetrik COO⁻ gerilme titreşim pikleri arasındaki farktan yararlanarak diel'nin bağlanma şekli hakkında bilgi edinilmeye çalışıldı.

Komplekslerin termik davranışları kütle spektroskopisi ve eş zamanlı TG, DTG ve DTA teknikleriyle aydınlatıldı. Termik analiz çalışmaları ile yapısında su bulunan kompleksin ilk basamağında suyun uzaklaştığı belirlendi. Ardından diğer ligantların bozunduğu gözlemlendi. Son bozunma ürünü olarak metal oksitlerin kaldığı belirlendi.

5.2. Öneriler

Kullanılan çözücüler ve ortam koşulları değiştirilerek, tek kristali elde edilemeyen komplekslerin tek kristalleri elde edilerek yapıları tamamen aydınlatılabilir.

Literatürde karışık ligantlı metal-diel bileşiklerine çok az rastlanmaktadır. Kullanılan geçiş metallerinin sayısı artırılarak ya da ligantların gerek hacmi, gerekse fonksiyonel grupları değiştirilerek karışık ligantlı metal-diel kompleksleri sentezlenebilir.

Elde edilen komplekslerin biyolojik aktiviteleri ve ilaç etken madde özellikleri araştırılabilir.

YAYINLAR, KİTAPLAR, MAKALE, TEBLİĞLER

Uluslararası hakemli dergilerde kabul edilen ve yayımlanan makaleler

S, Caglar, I. E. Aydemir, E. Adıgüzel, B. Caglar, S. Demir, O. Buyukgungor, “Four copper(II) diclofenac complexes with pyridine derivatives: Synthesis, crystal structures, spectroscopic properties, thermal analysis and catechol oxidase activities”, *InorganicaChimicaActa*, 408, 131-138, 2013, DOI: 10.1016/j.ica.2013.09.013

Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitaplarında basılan bildiriler

S.Caglar, İ.E. Aydemir, M. Cankaya, M. Kuzucu, E. Temel ve O. Büyükgüngör, IV. Anorganik Kimya Kongresi konferansı dahilinde “Bildiri Özetleri” bildiri kitapçığındaki “[Co(dicl)₂(3-pic)₂] ve [Co(dicl)₂(2-aepyr)₂] Komplekslerinin Sentezi, Kristal yapıları, Termik, Spektroskopik ve Karbonik Anhidraz I ve II İzoenzimleri Üzerine Etkisinin İncelenmesi”, P23 pp, Tokat, Türkiye, 30 Mayıs-2 Haziran 2013.

S.Caglar, İ.E. Aydemir, E. Adıgüzel, B. Çağlar, E. Sahin ve O. Büyükgüngör, IV. Anorganik Kimya Kongresi konferansı dahilinde “Bildiri Özetleri” bildiri kitapçığındaki “Piridin Türevleri ile Sentezlenen 4 Yeni Bakır(II) Diklofenak Kompleksleri: Sentezi, Kristal yapıları, Termal, Spektroskopik, Katekoloksidaz aktivitelerinin İncelenmesi”, P24 pp, Tokat, Türkiye, 30 Mayıs-2 Haziran 2013.

KAYNAKLAR

Bajia, A. Mishra, R. J. Butcher K. and Ojha G., “Synthesis and characterization of 3-picoline, adducts of bis(*O,O'*-ditolyl/dibenzyl/diphenyl dithiophosphato)cobalt(II) complexes: crystal structure of 3-picoline adducts $\text{Co}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{Me-p})_2\}_2(\text{NC}_5\text{H}_4\text{Me-3})_2$ ”, *J. Coor. Chem.*, (63): 4271-4279 (2010).

Bajia, S.C., Drake, J.E., Light, M.E., Nirwan, M., Pandey, S.K., Ratnani, R., “Synthesis and characterization of adducts of bis(*O,O'*-ditolyl/dibenzyl dithiophosphato)cobalt(II) with pyridine: Crystal structures of $[\text{Co}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{Me-p})_2\}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ and $[\text{Co}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{Me-p})_2\}_2(\text{NH}_3)]$ ”, *Polyhedron*, 28(1): 85-90, (2009).

Brzyska, W. and Galkowska, B., “Synthesis, properties and thermal decomposition of Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), And Cd(II) succinates”, *Polish Journal of Chemistry*, (72): 498–503 (1998).

Brzyska, W. And Ozga, W., “Spectral and thermal studies of rare earth element 3-methylglutarates”, *J. Therm. Anal. Cal.*, (60): 123- 130 (2000a).

Brzyska, W. and Ozga, W., “Spectral and thermal studies of Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) and Cd(II) complexes with 3-methylglutaric Acid”, *J. Therm. Anal. Cal.*, (61): 135-142 (2000b).

Burnett, and C.K. Johnson, ORTEP III. Report ORNL-6895. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, U.S.A. (1996).

Caglar S., Heren Z., Büyükgüngör O., “Synthesis, crystal structures, thermal, and spectroscopic properties of four new metal(II) (M = Co, Ni, Cu, Hg) complexes of 2-benzoylbenzoate with 3-picoline” *J. Coor. Chem.*, 64(15): 2706-2717 (2011).

Caglar, S., Caglar, B., and Büyükgüngör, O., “Two New 2-Benzoylbenzoate Metal Complexes with Bapen: Synthesis, Spectroscopic and Crystal Structures”, *Journal of Chemical Crystallography*, 42(5): 464-471 (2012).

Castellar, C., Ottani, S., “Anti-Inflammatory Drugs. V. [Tris- (2-hydroxymethyl)methyl] ammonium 2-[(2,6-Dichlorophenyl)amino] phenyl-Acetate”, *Acta Cryst.*, (C53): 482-486 (1997).

Deacon, G.B. and Philips, R.J., “Relationship between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylate complexes and the type of carboxylate coordination”, *Coordination Chemistry Reviews*, (33): 227–250 (1980).

Demertzi-Kovala, D., Mentzafos, D., Terzis, A., “Metal complexes of the anti-inflammatory drug sodium [2-[(2,6-dichlorophenyl) amino]-phenyl] acetate (diclofenac sodium). Molecular crystal structure of cadmium diclofenac” *Polyhedron*, (12): 1361-1370 (1993).

Dimiza, F., Perdih, F., Tangoulis, V., Türel, İ., Kessissoglou, D.P., Psomas, G., “Interaction of copper(II) with the non-steroidal anti-inflammatory drugs naproxen and diclofenac: Synthesis, structure, DNA- and albumin-binding” *Journal of Inorganic Biochemistry*, 105(3): 476-498 (2011).

Erdine, S., “Analjezikler”, *Agrı ve Analjezikler* ., *T.E.B Yayınları*, 80-87 (2007).

Furst, D. E., “Meloxicam: selective COX-2 inhibition in clinical practice, Semin.” *Arthritis Rheum* (26): 21-27 (1997).

Gerald, G, A., “Coxibs and cardiovascular disease.” *N. Engl. J. Med.*, (351):1709-1711 (2004).

Giovangini, L., Marzano, C., Bettio, F., Fregona, D., “Mixed complexes of Pt(II) and Pd(II) with ethyl sarcosine dithiocarbamate and 2-/3-pikoline as antitumor agents”, *Journal of Inorganic Biochemistry*, (99): 2139-2150 (2005).

Glatz, G., Kempe, R., “Crystal structure of tetra- μ_3 -bromo-tetrakis (trimethylsilyl-(4-methylpyridine-2-yl)amine) tetra copper(I), [CuBr(C₉H₁₆N₂Si)]₄” *Z. Kristallogr. NCS*, (223): 311-312 (2008).

Kyropoulou, M., Raptopoulou, P, C., Psycharis, V., Psomas, G., “Ni(II) complexes with non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac: Structure and interaction with DNA and albumins”, *Polyhedron*, (61): 126-136 (2013).

Latta, G., Mück, H., Schunk, C., “Questions and answers on acetylsalicylic acid for headache and migraine.” *Bayer Leverkusen*, 1-54 (1996).

Nakamoto, K., “Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds”, *John Wiley & Sons, Inc.*, 230-237 (1978).

Quirinia A, Viidik A., “Diclofenac and indomethacin influence the healing of normal and ischaemic incisional wounds in skin.”, *Scand J Plast Reconstr Surg Hand Surg.*, 31(3): 213–219 (1997).

Rostom, A., Dube, C., Wells, G., “Prevention of NSAID-induced gastroduodenal ulcers.” *Cochrane Database SystRev.*, (4): CD002296, (2002).

Sayen, S., Carlier A., Tarpin M., Guillon, E., “A novel copper(II) mononuclear complex with the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac: Structural characterization and biological activity”, *Journal of Inorganic Biochemistry*, (120): 39-43 (2013).

Sharma, R. P., Saini, A., Singh, S., Singh, A., Venugoplan, P., Starynowicz, P., J. Jeziarska., "Spectra-structure relationship: syntheses, characterization, singlecrystal X-ray structural studies and packing analyses of two novel copper(II) complexes; [Cu(pyridine)₂(H₂O)₄] (p-toluenesulfonate)₂ and [Cu(β-picoline)₂(H₂O)₄](p-toluene sulfonate)₂", *Journal of Molecular Structure*, (1006): 672-677 (2011).

Sharma, R.P., Singh, A., Saini A., Venugopalan, P., Molinari, A., "Controlling the ligating behaviour of biologically important p-hydroxybenzoate towards copper(II) by the use of nitrogen bases: Synthesis, characterization and single crystal X-ray structure determination of [trans-Cu(en)₂(H₂O)₂](L₁)₂·2H₂O and [cis-Cu(L₁)₂(L₂)₂] where en=ethylene diamine, L₁=p-hydroxy benzoate, L₂=3-picoline" *Journal of Molecular Structure*, (923): 78-84 (2009).

Sheldrick, G.M., SHELX97 and SHELXL-97, University of Göttingen, Germany (1997).

Siddiqi, Z.A., Khalid, M., Kumar, S., Shahid, M., "Synthesis and single crystal X-ray structure of 4-picoline-(pyridine-2,6-dicarboxylato-N,O,O') copper(II)", *X-ray Structure Analysis Online*, (25): 71-72 (2009).

Stoe&Cie., X-Area (Version 1.18) and X-RED32 (Version 1.04)", Darmstadt, Germany (2002).

Vane, J. R., "Introduction: mechanism of action of NSAIDs, *Br. J. Rheumatol*, (35): 1-3 (1996).

Wu, C-Y., Su, C-C., "Electronic and bonding properties of mixed-ligand copper(II) complexes of N-(2-picoly) picolinamide (pmpa). X-ray crystal structures of [Cu(pmpa)(4-methylimidazole)(H₂O)] (H₂O) (ClO₄) and [Cu(pmpa)(4-methylpyridine)(H₂O)] (H₂O)(ClO₄)", *Polyhedron*, 16(3): 383-392 (1997).

Wu, C-Y., Su, C-C., "Electronic and bonding properties of mixed-ligand copper(II) complexes of N-(2-pyridylethyl) picolinamide (pepa). Molecular structures of [Cu(pepa)(3-methyl-pyridine) (H₂O)](ClO₄), [Cu(pepa)(4-methylpyridine) (H₂O)](ClO₄) and [Cu(pepa)(4-methylimidazole)(H₂O)](H₂O)(ClO₄)", *Polyhedron*, 16(14): 2465-2474 (1997).

Wyrzykowski, D., Styezen, E., Wranke, Z., "Crystal structure of Co(3-pic)₂Cl₂ and thermal behaviour of a new complex, Co(py)(3-pic)Cl₂" *Trans. Metal Chem.*, (31): 860-869 (2006).

EKLER

EK-1 Sentezlenen Komplekslerin IR Verileri (cm⁻¹)

| | $\nu(\text{NH})_{\text{diel}}$ | $\nu(\text{NH})_{2\text{aepy}}$ | $\nu(\text{OH})$ | $\nu_{\text{aro}}(\text{CH})$ | $\nu_{\text{alf}}(\text{CH})$ | $\nu_{\text{asym}}(\text{COO})$ | $\nu_{\text{sym}}(\text{COO})$ | $\nu_{\text{asym}}(\text{CNC})$ | $\nu_{\text{sym}}(\text{CNC})$ | $\nu(\text{C-Cl})$ |
|---|--------------------------------|---------------------------------|------------------|-------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|--------------------|
| diel | 3250o | - | - | 3060z | 2980z | 1572ş | 1399z | 1306ş | 1236z | 768oz |
| [Co(diel)₂(3-pic)₂] | 3236o | - | - | 3010z | 2854z | 1548ş | 1418z | 1305ş | 1237z | 758oz |
| [Co(diel)₂(2-aepy)₂] | 3198o | 3347m | - | 3015z | 2975- 2832m | 1577ş | 1368z | 1309ş | 1241z | 760z |
| [Ni(diel)₂(3pic)₂(H₂O)₂] | 3232m | - | 3304go | 3063z | 2813z | 1577ş | 1385z | 1312ş | 1239z | 758o |
| [Ni(diel)₂(2-aepy)₂] | 3201o | 3353o | - | 3045z | 2974- 2832o | 1577ş | 1368z | 1309ş | 1241z | 760z |
| [Cu(diel)₂(2-pic)₂] | 3264 | - | - | 3066- 3039z | 2963- 2888z | 1777ş | 1387z | 1310ş | 1236z | 765oz |
| [Cu(diel)₂(3-pic)₂] | 3252 | - | - | 3058- 3035z | 2974- 2924z | 1573ş | 1395z | 1312ş | 1237z | 780o |
| [Cu(diel)₂(4-pic)₂] | 3232 | - | - | 3082z | 2920z | 1573ş | 1450z | 1315ş | 1241z | 767z |
| [Cu(diel)₂(2-ampy)₂] | 3212 | 3370- 3335ş | - | 3066z | 2956z | 1585ş | 1391z | 1316ş | 1235z | 768z |

Z, zayıf; o, orta.; ş, şiddetli, ; g, geniş.

ÖZGEÇMİŞ

1982 Kelkit/Gümüşhane doğumlu olup ilk orta ve lise öğrenimini burada tamamladı. Lisans eğitimini (2001-2005) tarihlerinde, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde, Tezsiz Y.Lisans eğitimini, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Ortaöğretim Fen ve Matematik Alanı Öğretmenliği alanında (2005- 2007) yıllarında tamamladı. Tezli Y.Lisans eğitimini Erzincan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı (2011-2014)'da tamamladı. Çeşitli firmalarda Sorulu Yöneticilik yapmış olup, iletişim adresi ismihan_e@hotmail.com.