

**T.C  
GAZİOSMANPAŞA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



**DİSİYANİDOALTIN(I) İÇEREN YENİ KOMPLEKSLERİN  
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE BİYOLOJİK  
AKTİVİTELERİ**

**Süreyya DEDE**

**Yüksek Lisans Tezi  
Kimya Anabilim Dalı**

**Prof. Dr. Ahmet KARADAĞ**

**2014**

**Her hakkı saklıdır**

T.C.  
GAZİOSMANPAŞA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DİSİYANİDOALTIN(I) İÇEREN YENİ KOMPLEKSLERİN SENTEZİ,  
KARAKTERİZASYONU VE BİYOLOJİK AKTİVİTELERİ

Süreyya DEDE

TOKAT  
2014

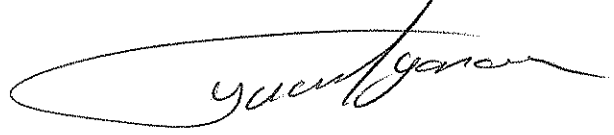
Her hakkı saklıdır

Prof. Dr. Ahmet KARADAĞ danışmanlığında, Süreyya DEDE tarafından hazırlanan bu çalışma 15/12/2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Ahmet KARADAĞ (Danışman)



Üye: Prof. Dr. Yusuf YANAR



Üye: Öğr. Gör. Dr. Ayşegül ŞENOCAK



**Yukarıdaki sonucu onaylarım**

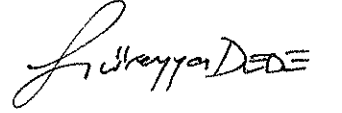
**Prof. Dr. Mehmet Ali ŞAKIN**



## TEZ BEYANI

Tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu tezin yazılmasında bilimsel ahlak kurallarına uyulduğunu, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezin içerdği yenilik ve sonuçların başka bir yerden alınmadığını, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, tezin herhangi bir kısmının bu üniversite veya başka bir üniversitedeki başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

Süreyya DEDE



## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### DİSİYANİDOALTIN(I) İÇEREN YENİ KOMPLEKSLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE BİYOLOJİK AKTİVİTELERİ

Süreyya DEDE

Gaziosmanpaşa Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ahmet KARADAĞ

Bu çalışmada, disiyanidoaltın(I) içeren yeni heterobimetallik sekiz kompleks  $Ni^{II}$ ,  $Cu^{II}$ ,  $Zn^{II}$  ve  $Cd^{II}$  metal iyonları, *N*-(2-hidroksietil)-etilendiamin (*hydeten*) ve *N,N*-Bis(2-hidroksietil) etilendiamin (*N-bishydeten*) ligandları kullanılarak sentezlendi ve yapıları element analizi, kızılötesi spektroskopisi (*IR*) ve termik analiz (*TA*) teknikleri ile karakterize edildi. Ayrıca, uygun kristalleri elde edilen  $[Cu(hydeten)_2Au_2(CN)_4].CH_3OH$  (**K3**),  $[Zn(hydeten)_2Au_2(CN)_4].H_2O$  (**K4**) ve  $[Cd(hydeten)_2Au_2(CN)_4].H_2O$  (**K5**) komplekslerin yapıları X-ışını tek kristal kırınımı yöntemi ile belirlendi. X-ışını tek kristal analizine göre **K3**, **K4** ve **K5**'in polimerik yapıda ve  $-CN-M(hydeten)-NC-Au(1)-CN-M(hydeten)-CN-$  ( $M^{II}= Cu, Zn$  ve  $Cd$ ) gibi bir polimer zincirine sahip oldukları tespit edildi. Uygun kristalleri elde edilemeyen komplekslerin yapıları *IR*, element ve termik analiz ve literatür bilgileri kullanılarak tahmin edildi. Ayrıca, element analizi, X-ışını kırınımı ve termik analiz verilerinden yararlanarak  $[Ni(hydeten)_2Au_2(CN)_4].H_2O$  (**K2**),  $[Zn(hydeten)_2Au_2(CN)_4].H_2O$  (**K4**),  $[Cd(hydeten)_2Au_2(CN)_4].H_2O$  (**K5**),  $[Ni_2(N-bishydeten)_2Au_4(CN)_8].H_2O$  (**K6**) ve  $[Cu_2(N-bishydeten)_2Au_4(CN)_8].H_2O$  (**K7**) komplekslerin örgü suyu içerdikleri belirlendi.

Azot atmosferinde gerçekleştirilen termik analiz sonuçlarına göre kompleksler genellikle üç ya da dört basamakta bozunmaktadırlar. Komplekslerin termik bozunmaları; ilk önce varsa örgü suyu (**K3** için metanol), ardından nötral ligantlar (*hydeten* and *N-bishydeten*) ve sonunda anyonik siyanido gruplarının uzaklaştığı benzer bir mekanizmada gerçekleşmektedir ve geriye metal ya da metal-metal oksitlere karşılık gelen bir kalıntı meydana gelmektedir. Disiyanidoaltın esaslı bu komplekslerin antikanser, antibakteriyel ve antifungal aktivite çalışmaları yapıldı. *In vitro* olarak, Hela, HT29 ve C6 kanser hücreleri kullanılarak yapılan antikanser çalışmalar, komplekslerin düşük dozlarda bile yüksek antiproliferatif aktivite ve düşük sitotoksiteye sahip olduklarını gösterdi.

Diğer taraftan, çeşitli gram pozitif ve gram negatif bakteriler üzerine yapılan çalışmalar, komplekslerin önemli derecede antibakteriyel aktivite sergiledikleri ve bazı bitki mantar patojenleri kullanılarak yapılan antifungal test sonuçlarına göre ise, komplekslerin en yüksek dozda (20  $\mu g/ml$ ) bu mantarlara karşı etkin oldukları tespit edildi.

Biyolojik aktivite test sonuçları, komplekslerin önemli antibakteriyel, oldukça kayda değer antikanser ve düşük antifungal aktiviteye sahip olduklarını ortaya koymuştur.

2014, 151 sayfa

**Anahtar Kelimeler:** Siyanido Kompleksleri, Disiyanidoaltın(I), Aurofilik Etkileşim, N-(2-hidroksietil)-etilendiamin, N,N-Bis(2-hidroksietil)-etilendiamin, Termik Analiz, X-ışını Kırınımı, Antibakteriyel Aktivite, Antikanser Aktivite, Antifungal Aktivite

## ABSTRACT

M.Sc. Thesis

### SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND BIOLOGICAL ACTIVITIES OF NOVEL COMPLEXES CONTAINING DICYANIDOAUROATE(I)

Süreyya DEDE

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

Supervisor: Prof. Dr. Ahmet KARADAĞ

In this study, novel heterobimetallic eight complexes containing dicyanidogold(I) have been synthesized using  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Zn}^{\text{II}}$  and  $\text{Cd}^{\text{II}}$  ions, N-(2-hydroxyethyl)-ethylenediamine (*hydeten*) and N,N-bis(2-hydroxyethyl)-ethylenediamine (*N-bishydeten*) ligands and their structures were characterized by elemental analysis, infrared spectroscopy (IR) and thermal analysis (TA). Furthermore, structures of  $[\text{Cu}(\text{hydeten})_2\text{Au}_2(\text{CN})_4]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$  (**K3**),  $[\text{Zn}(\text{hydeten})_2\text{Au}_2(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**K4**) and  $[\text{Cd}(\text{hydeten})_2\text{Au}_2(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**K5**) complexes obtained suitable crystals were determined using X-ray single-crystal diffraction method. The **K3**, **K4** and **K5** complexes according to X-ray single crystal analysis were determined to be the polymeric structures and a polymer chain like  $-\text{CN}-\text{M}(\text{hydeten})-\text{NC}-\text{Au(1)}-\text{CN}-\text{M}(\text{hydeten})-\text{CN}-$  ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Cu, Zn and Cd}$ ). The structures of the complexes whose proper crystals couldn't be obtained were estimated using IR, elemental and thermal analyses and literature knowledge. Also, it was determined that lattice water exist in  $[\text{Ni}(\text{hydeten})_2\text{Au}_2(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**K2**),  $[\text{Zn}(\text{hydeten})_2\text{Au}_2(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**K4**),  $[\text{Cd}(\text{hydeten})_2\text{Au}_2(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**K5**),  $[\text{Ni}_2(\text{N-bishydeten})_2\text{Au}_4(\text{CN})_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**K6**) and  $[\text{Cu}_2(\text{N-bishydeten})_2\text{Au}_4(\text{CN})_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**K7**) by taking advantage of elemental analysis, X-ray diffraction and thermal analysis data. According to the results of thermal analyses carried out in nitrogen atmosphere, the complexes are usually decomposed in three or four steps. The thermal decomposition of the complexes are composed of a similar mechanism in which firstly lattice water (methanol for **K3**) if there is, then neutral ligands (*hydeten* and *N-bishydeten*) and finally anionic cyanido ligands leave from structure and a residue corresponding to the metal or metal-metal oxide remains. The biological activities of the dicyanidoaurate(I)-based complexes were studied with anticancer, antibacterial and antifungal tests. The studies conducted by using Hela, HT29 and C6 cancer cells *in vitro* showed that the complexes are of high antiproliferative activity and low cytotoxicity even at low doses.

On the other hand, studies on a variety of gram positive and gram negative bacteria showed that the complexes exhibit significant antibacterial activity and also, according to the antifungal test results performed, using various plant fungal pathogens, the highest dose (20 mg/ml) of the complexes was found to be effective against these fungi. Biological activity test results have revealed that complexes possess significant antibacterial, quite remarkable anticancer and low antifungal activities.

2014, 151 pages

**Keywords:** Cyanido Complexes, Dicyanodoaurate(I), Auophilic Interaction, N-(2-hydroxy ethyl)-ethylenediamine, N,N-bis(2-hydroxyethyl)-ethylenediamine, Thermal Analysis, X-Ray Diffraction, Antibacterial Activity, Anticancer Activity, Antifungal Activity

## ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Hazırlamış olduğum bu yüksek lisans teziyle ilgili çalışmalarım süresince, her türlü destek ve ilgisini gördüğüm bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım danışmanım, Sayın Prof. Dr. Ahmet KARADAĞ'a teşekkürlerimi sunuyorum.

Sentezlediğim bileşiklerin antikanser etki testlerini, özveriyle gerçekleştiren Biyoloji Bölümü öğretim elemanlarından Sayın Prof. Dr. Şaban TEKİN'e ve Dr. Ali AYDIN'a, antifungal aktivite testlerinin gerçekleştirilmesini sağlayan Ziraat Fakültesi öğretim elemanlarından Sayın Prof. Dr. Yusuf YANAR'a ve yüksek lisans öğrencilerine, antibakteriyel aktivite çalışmalarını yapan Sayın Doç. Dr. Bilge Hilal ÇADIRCI ve öğrencilerine tez çalışmalarına desteklerinden dolayı teşekkürlerimi sunuyorum.

Sentezlediğim bileşiklerin kristallografik verilerinin toplanmasında çözümlenmesinde ve değerlendirilmesinde katkı sağlayan Sayın Prof. Dr. Ömer ANDAÇ ile Sayın Doç. Dr. Mustafa Serkan SOYLU'ya ve çalışmalarım boyunca daima yanımda olan laboratuvar arkadaşlarıma şükranlarımı sunuyorum.

Bu tez, TÜBİTAK tarafından desteklenen Proje Numarası 112T696 olan 1206 nolu COST Aksiyonu kapsamında yapılan çalışmanın bir kısmını içermektedir. Önemli maddi desteğinden dolayı TÜBİTAK'a teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarım boyunca sıkıntıya düştüğüm her an yanımda olan, bana sonsuz sabır gösteren ve güven aşılayan, bütün eğitim hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen sonsuz anlayış ile daima yanımda olan sevgili annem Hüsna DEDE ve babam Adem KOÇAK'a, ablalarım Kadriye ÖZTEKİN, Bedriye GÜLER, Reyhan DEDE ve Zehra DEDE'ye, abim Cemil KOÇAK'a ve kardeşlerim Ensar ve Eyüp DEDE'ye şükranlarımı ve en içten teşekkürlerimi sunuyorum.

Süreyya DEDE

Aralık 2014

## İÇİNDEKİLER

|                                                                                              |      |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| ÖZET.....                                                                                    | i    |
| ABSTRACT.....                                                                                | iii  |
| ÖNSÖZ.....                                                                                   | v    |
| İÇİNDEKİLER.....                                                                             | vi   |
| SİMGE ve KISALTMALAR.....                                                                    | viii |
| ŞEKİLLER DİZİNİ.....                                                                         | x    |
| ÇİZELGELER DİZİNİ.....                                                                       | xiii |
| 1. GİRİŞ.....                                                                                | 1    |
| 2. KAYNAK ÖZETLERİ.....                                                                      | 6    |
| 2.1. Siyanido (CN-) Ligandı ve Yapısal Özellikleri .....                                     | 6    |
| 2.2. Siyanido Köprülü Kompleksler ve Kullanım Alanları .....                                 | 8    |
| 2.3. Aurofilik Etkileşim.....                                                                | 13   |
| 2.4. Altın Metali İçeren Siyanido Köprülü Kompleksler.....                                   | 15   |
| 2.5. Çalışmada Kullanılan Nötral Ligandlar ve Bunların Literatür Araştırması .....           | 24   |
| 2.5.1. N-(2-hidroksietil)-etilendiamin [2-(2-aminoetilamino)-etanol] ( <i>hydeten</i> )..... | 24   |
| 2.5.2. N,N-Bis(2-hidroksietil)-etilendiamin ( <i>N-bishydeten</i> ).....                     | 28   |
| 2.6. Termik Analiz.....                                                                      | 32   |
| 2.6.1. Termogravimetri (TG) .....                                                            | 32   |
| 2.6.2. Türevsel Termogravimetri (DTG).....                                                   | 32   |
| 2.6.3. Diferansiyel Termik Analiz (DTA).....                                                 | 33   |
| 2.6.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC).....                                          | 33   |
| 2.7. X-Işını Kırınımı (XRD) .....                                                            | 34   |
| 2.8. Kızılötesi (IR) Spektroskopisi .....                                                    | 36   |
| 3. MATERYAL ve YÖNTEM .....                                                                  | 37   |
| 3.1. Materyal.....                                                                           | 37   |
| 3.2. Kullanılan Cihazlar.....                                                                | 37   |
| 3.3. Yöntem.....                                                                             | 38   |
| 3.3.1. Sentez.....                                                                           | 38   |
| 3.3.2. Antikanserojen Çalışmalar.....                                                        | 39   |
| 3.3.2.1. Hücre Kültürü, Hücre Hatları ve Hücre Hazırlama Prosedürü .....                     | 39   |

|                                                                                                                               |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.3.2.2. BrdU Cell ELİSA Hücre Proliferasyon Deneyi ve Deneysel Prosedürü.....                                                | 40  |
| 3.3.2.3 IC <sub>50</sub> Konsantrasyonunun Belirlenmesi.....                                                                  | 42  |
| 3.3.2.4. Sitotoksik Aktivite Deneyi (LDH) ve Deneysel Prosedürü.....                                                          | 42  |
| 3.3.2.5. Apoptoz ve Apoptotik DNA'nın Belirlenmesi Deneyi.....                                                                | 43  |
| 3.3.3. Antibakteriyel Çalışmalar.....                                                                                         | 44  |
| 3.3.4. Antifungal Çalışmalar.....                                                                                             | 46  |
| 4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....                                                                                                  | 48  |
| 4.1. Komplekslerin Fiziksel Özellikleri ve Element Analizi Değerleri.....                                                     | 48  |
| 4.2 Komplekslerin Kızılötesi (FT- IR) Çalışmaları.....                                                                        | 53  |
| 4.3. Komplekslerin Termik Analiz Çalışmaları.....                                                                             | 69  |
| 4.4. X-Işınları Tek Kristal Çalışmaları.....                                                                                  | 85  |
| 4.4.1. [Cu(hydeten) <sub>2</sub> Au <sub>2</sub> (CN) <sub>4</sub> ].CH <sub>3</sub> OH (K3) Kompleksinin Kristal Yapısı..... | 85  |
| 4.4.2. [Zn(hydeten) <sub>2</sub> Au <sub>2</sub> (CN) <sub>4</sub> ].H <sub>2</sub> O (K4) Kompleksinin Kristal Yapısı .....  | 95  |
| 4.4.3. [Cd(hydeten) <sub>2</sub> Au <sub>2</sub> (CN) <sub>4</sub> ].H <sub>2</sub> O (K4) Kompleksinin Kristal Yapısı.....   | 103 |
| 4.5. Antifungal Aktivite Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....                                                                  | 111 |
| 4.5.1. Kompekslerin LC <sub>50</sub> Değerleri.....                                                                           | 115 |
| 4.6. Antibakteriyel Aktivite Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....                                                              | 117 |
| 4.6.1. Kompleklerin MIC Değerleri.....                                                                                        | 118 |
| 4.7. Antikanser Aktivite Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....                                                                  | 120 |
| 4.7.1 Komplekslerin HeLa, HT29 ve C6 Hücrelerine Karşı Antiproliferatif Aktiviteleri                                          | 121 |
| 4.7.2 Komplekslerin % Sitotoksik Aktiviteleri.....                                                                            | 124 |
| 4.7.3. Komplekslerin Antikanser Etki Mekanizmalarının Belirlenmesi.....                                                       | 126 |
| 4.7.4. Komplekslerin Hücre Morfolojileri Üzerine Etkileri.....                                                                | 127 |
| 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....                                                                                                  | 130 |
| 5.1. Sonuçlar ve Tartışma.....                                                                                                | 130 |
| 5.2.Öneriler.....                                                                                                             | 134 |
| KANAKLAR.....                                                                                                                 | 135 |
| EKLER.....                                                                                                                    | 143 |
| ÖZGEÇMİŞ.....                                                                                                                 | 151 |

## SİMGE ve KISALTMALAR DİZİNİ

| <b>Simgeler</b>     | <b>Açıklama</b>                                                                                              |
|---------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Kısaltmalar</b>  | <b>Açıklama</b>                                                                                              |
| <i>hydeten</i>      | : <i>N</i> -(2-hidroksietil)-etilendiamin                                                                    |
| <i>N-bishydeten</i> | : <i>N,N</i> -bis(2-hidroksietil)-etilendiamin                                                               |
| <i>IR</i>           | : Kızılötesi Spektroskopisi                                                                                  |
| TGA                 | : Termogravimetri                                                                                            |
| DTG                 | : Türevsel Termogravimetri                                                                                   |
| DTA                 | : Diferansiyel Termik Analiz                                                                                 |
| DSC                 | : Diferansiyel Taramalı Kalorimetri                                                                          |
| HB                  | : Hidrojen Bağı                                                                                              |
| K1                  | : [Ni( <i>hydeten</i> )Au <sub>2</sub> (CN) <sub>4</sub> ]                                                   |
| K2                  | : [Ni( <i>hydeten</i> ) <sub>2</sub> Au <sub>2</sub> (CN) <sub>4</sub> ].H <sub>2</sub> O                    |
| K3                  | : [Cu( <i>hydeten</i> ) <sub>2</sub> Au <sub>2</sub> (CN) <sub>4</sub> ].CH <sub>3</sub> OH                  |
| K4                  | : [Zn( <i>hydeten</i> ) <sub>2</sub> Au <sub>2</sub> (CN) <sub>4</sub> ].H <sub>2</sub> O                    |
| K5                  | : [Cd( <i>hydeten</i> ) <sub>2</sub> Au <sub>2</sub> (CN) <sub>4</sub> ].H <sub>2</sub> O                    |
| K6                  | : [Ni <sub>2</sub> ( <i>N-bishydeten</i> ) <sub>2</sub> Au <sub>4</sub> (CN) <sub>8</sub> ].H <sub>2</sub> O |
| K7                  | : [Cu <sub>2</sub> ( <i>N-bishydeten</i> ) <sub>2</sub> Au <sub>4</sub> (CN) <sub>8</sub> ].H <sub>2</sub> O |
| K8                  | : [Zn( <i>N-bishydeten</i> )] <sub>2</sub> [Au(CN) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>                               |
| Amp                 | : Ampicillin                                                                                                 |
| IC <sub>50</sub>    | : İnhibisyon Konsantrasyonu                                                                                  |
| MIC                 | : Minimum İnhibisyon Konsantrasyonu                                                                          |
| 5-FU                | : 5-Fluorourasil                                                                                             |
| HeLa                | : İnsan Servikal Kanser Hücreleri                                                                            |
| HT29                | : İnsan Kolon Tümör Hücreleri                                                                                |
| C6                  | : Sıçan Beyin Tümör Hücreleri                                                                                |
| LDH                 | : Laktat Dehidrogenaz                                                                                        |
| DMSO                | : Dimetil Sülfoksit                                                                                          |
| PDA                 | : Patates Dextrose Agar                                                                                      |

BHI : Brain Heart Infusion Agar  
MHA : Mueller Hinton Agar  
DNA : Dezoksiribonükleik Asit

## ŞEKİLLER DİZİNİ

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | <b>Sayfa</b> |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| Şekil 1.1. Metal iyonlarının organik ligantlarla çözücü içerisinde kristallenerek oluşturduğu 1D, 2D ve 3D yapılar.....                                                                                                                                                                              | 3            |
| Şekil 2.1. Çift karakterli (ambidant) CN <sup>-</sup> ligandı.....                                                                                                                                                                                                                                   | 6            |
| Şekil 2.2. Siyanidonun çeşitli bağlanma biçimleri.....                                                                                                                                                                                                                                               | 7            |
| Şekil 2.3. Tek boyutlu siyanido köprülü polimerik sistemlerin olası şekilleri.....                                                                                                                                                                                                                   | 9            |
| Şekil 2.4. (a) [Cd <sub>2</sub> (hydeten) <sub>2</sub> Ag <sub>4</sub> (CN) <sub>8</sub> ].H <sub>2</sub> O kompleksinin sentrosimetrik yapısı<br>(b) 6,4 zincir yapısına sahip kompleksin anyonik ve katyonik birimlerinin sıralanışı (c) Kompleksin 6,4-Merdiven tipi polimerik zincir yapısı..... | 10           |
| Şekil 2.5. [{Cu <sub>4</sub> (mea) <sub>4</sub> }{Au(CN) <sub>2</sub> }] <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O kompleksinin moleküler yapısı .....                                                                                                                                                          | 16           |
| Şekil 2.6. 1D zig-zag zincirli [Ni(tpyimo) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> [Au(CN) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> kompleksinin moleküler yapısı.....                                                                                                                                                        | 17           |
| Şekil 2.7. [Cu(bishydeten)][Au(CN) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (a) [Cd(edbea) <sub>2</sub> ][Au(CN) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O<br>(b) komplekslerinin moleküler yapısı.....                                                                                                       | 18           |
| Şekil 2.8. Fe <sup>II</sup> (3-fenilpiridin) <sub>2</sub> [Au <sup>I</sup> (CN) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> kompleksinin moleküler yapısı.....                                                                                                                                                       | 19           |
| Şekil 2.9. 3D boyutlu {Cd(bipy)[Au(CN) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> } <sub>n</sub> kompleksinin zincir yapısı.....                                                                                                                                                                                    | 20           |
| Şekil 2.10. [{Cu(acac)(bipy)} <sub>2</sub> {Au(CN) <sub>2</sub> }] <sup>+</sup> (a) [{Cu(acac)(phen)} <sub>2</sub> {Au(CN) <sub>2</sub> }] <sup>+</sup><br>(b) komplekslerinin moleküler yapısı.....                                                                                                 | 21           |
| Şekil 2.11. [Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ][Au(CN) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> kompleksinin moleküler yapısı.....                                                                                                                                                                               | 22           |
| Şekil 2.12. MnII(3-floropiridin) <sub>2</sub> [AuI(CN) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> kompleksinin moleküler yapısı.....                                                                                                                                                                                | 23           |
| Şekil 2.13. Hydeten ligandının açık yapısı .....                                                                                                                                                                                                                                                     | 24           |
| Şekil 2.14. [Zn(hydeten) <sub>2</sub> Pt(CN) <sub>4</sub> ] kompleksinin molekül yapısı.....                                                                                                                                                                                                         | 25           |
| Şekil 2.15. [Cu(hydeten) <sub>2</sub> Pt(CN) <sub>4</sub> ] (a) [Cu(hydeten) <sub>2</sub> Pd(CN) <sub>4</sub> ] (b) komplekslerinin molekül yapısı.....                                                                                                                                              | 26           |
| Şekil 2.16. [Cd <sub>2</sub> (hydeten) <sub>2</sub> Ag <sub>4</sub> (CN) <sub>8</sub> ].H <sub>2</sub> O kompleksinin molekül yapısı.....                                                                                                                                                            | 27           |
| Şekil 2.17. N-bishydeten ligandının açık yapısı.....                                                                                                                                                                                                                                                 | 28           |
| Şekil 2.18. [Cu(N-bishydeten) <sub>2</sub> Ni(CN) <sub>4</sub> ] kompleksinin molekül yapısı.....                                                                                                                                                                                                    | 29           |
| Şekil 2.19. [Cd(N-bishydeten) <sub>2</sub> Ni(CN) <sub>4</sub> ] kompleksinin molekül yapısı.....                                                                                                                                                                                                    | 29           |
| Şekil 2.20. [Cu(N-bishydeten)Pt(CN) <sub>4</sub> ] kompleksinin molekül yapısı.....                                                                                                                                                                                                                  | 30           |
| Şekil 2.21. [Cd(N-bishydeten)] <sub>4</sub> [Ag(CN) <sub>2</sub> ] <sub>8</sub> [Ag(CN)] <sub>2</sub> kompleksinin molekül yapısı.....                                                                                                                                                               | 31           |

|                                                                                                                                                                                             | <b><u>Sayfa</u></b> |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| Şekil 2.22. (a) X-Ray cihazı çalışma prensibi, (b) NaCl' nin kristal yapısı.....                                                                                                            | 35                  |
| Şekil 2.23. X-ışınlarının kristal düzlemlerinden kırınımı.....                                                                                                                              | 36                  |
| Şekil 4.1. (a) <i>Hydeten</i> ligandı içeren ( <b>K1</b> ) kompleksin olası yapıları (b) <i>hydeten</i> ligandı içeren ( <b>K2, K3, K4</b> ve <b>K5</b> ) komplekslerinin olası yapısı..... | 51                  |
| Şekil 4.2. (a) <i>N-bishydeten</i> ligandı içeren <b>K6</b> ve <b>K7</b> komplekslerinin olası yapısı (b) <i>N-bishydeten</i> ligandı içeren <b>K8</b> kompleksinin olası yapısı.....       | 52                  |
| Şekil 4.3. K[Au(CN) <sub>2</sub> ] kompleksinin IR spektrumu.....                                                                                                                           | 55                  |
| Şekil 4.4. <i>Hydeten</i> ligandının IR spektrumu.....                                                                                                                                      | 56                  |
| Şekil 4.5. [Ni( <i>hydeten</i> )Au <sub>2</sub> (CN) <sub>4</sub> ] ( <b>K1</b> ) kompleksinin IR spektrumu.....                                                                            | 57                  |
| Şekil 4.6. [Ni( <i>hydeten</i> ) <sub>2</sub> Au <sub>2</sub> (CN) <sub>4</sub> ].H <sub>2</sub> O ( <b>K2</b> ) kompleksinin IR spektrumu.....                                             | 58                  |
| Şekil 4.7. [Cu( <i>hydeten</i> ) <sub>2</sub> Au <sub>2</sub> (CN) <sub>4</sub> ].CH <sub>3</sub> OH ( <b>K3</b> ) kompleksinin IR spektrumu.....                                           | 59                  |
| Şekil 4.8. [Zn( <i>hydeten</i> ) <sub>2</sub> Au <sub>2</sub> (CN) <sub>4</sub> ].H <sub>2</sub> O ( <b>K4</b> ) kompleksinin IR spektrumu.....                                             | 61                  |
| Şekil 4.9. [Cd( <i>hydeten</i> ) <sub>2</sub> Au <sub>2</sub> (CN) <sub>4</sub> ].H <sub>2</sub> O ( <b>K5</b> ) kompleksinin IR spektrumu.....                                             | 62                  |
| Şekil 4.10. <i>N-bishydeten</i> ligandının IR spektrumu.....                                                                                                                                | 64                  |
| Şekil 4.11. [Ni <sub>2</sub> ( <i>N-bishydeten</i> ) <sub>2</sub> Au <sub>4</sub> (CN) <sub>8</sub> ].H <sub>2</sub> O ( <b>K6</b> ) kompleksinin IR spektrumu...                           | 65                  |
| Şekil 4.12. [Cu <sub>2</sub> ( <i>N-bishydeten</i> ) <sub>2</sub> Au <sub>4</sub> (CN) <sub>8</sub> ].H <sub>2</sub> O ( <b>K7</b> ) kompleksinin IR spektrumu...                           | 66                  |
| Şekil 4.13. [Zn( <i>N-bishydeten</i> )] <sub>2</sub> [Au(CN) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ( <b>K8</b> ) kompleksinin IR spektrumu.....                                                       | 67                  |
| Şekil 4.14. <i>Hydeten</i> ligandının termik analiz eğrileri.....                                                                                                                           | 70                  |
| Şekil 4.15. [Ni( <i>hydeten</i> )Au <sub>2</sub> (CN) <sub>4</sub> ] ( <b>K1</b> ) kompleksinin termik analiz eğrileri.....                                                                 | 71                  |
| Şekil 4.16. [Ni( <i>hydeten</i> ) <sub>2</sub> Au <sub>2</sub> (CN) <sub>4</sub> ].H <sub>2</sub> O ( <b>K2</b> ) kompleksinin termik analiz eğrileri..                                     | 72                  |
| Şekil 4.17. [Cu( <i>hydeten</i> ) <sub>2</sub> Au <sub>2</sub> (CN) <sub>4</sub> ].CH <sub>3</sub> OH ( <b>K3</b> ) kompleksinin termik analiz eğrileri.....                                | 73                  |
| Şekil 4.18. [Zn( <i>hydeten</i> ) <sub>2</sub> Au <sub>2</sub> (CN) <sub>4</sub> ].H <sub>2</sub> O ( <b>K4</b> ) kompleksinin termik analiz eğrileri                                       | 75                  |
| Şekil 4.19. [Cd( <i>hydeten</i> ) <sub>2</sub> Au <sub>2</sub> (CN) <sub>4</sub> ].H <sub>2</sub> O ( <b>K5</b> ) kompleksinin termik analiz eğrileri                                       | 76                  |
| Şekil 4. 20. <i>N-bishydeten</i> ligandının termik analiz eğrileri.....                                                                                                                     | 79                  |
| Şekil 4.21. [Ni <sub>2</sub> ( <i>N-bishydeten</i> ) <sub>2</sub> Au <sub>4</sub> (CN) <sub>8</sub> ].H <sub>2</sub> O ( <b>K6</b> ) kompleksinin termik analiz eğrileri.....               | 80                  |
| Şekil 4.22. [Cu <sub>2</sub> ( <i>N-bishydeten</i> ) <sub>2</sub> Au <sub>4</sub> (CN) <sub>8</sub> ].H <sub>2</sub> O ( <b>K7</b> ) kompleksinin termik analiz eğrileri.....               | 81                  |
| Şekil4.23. [Zn( <i>N-bishydeten</i> )] <sub>2</sub> [Au(CN) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ( <b>K8</b> ) kompleksinin termik analiz eğrileri.....                                              | 83                  |
| Şekil 4.24. [Cu( <i>hydeten</i> ) <sub>2</sub> Au <sub>2</sub> (CN) <sub>4</sub> ]. CH <sub>3</sub> OH ( <b>K3</b> )'nin elde edilen asimetrik birimi                                       | 86                  |

|                                                                                                                                                                                                                                   | <b><u>Sayfa</u></b> |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| Şekil 4.25. [Cu(hydeten) <sub>2</sub> Au <sub>2</sub> (CN) <sub>4</sub> ]. CH <sub>3</sub> OH ( <b>K3</b> )’nin –CN–Cu(hydeten)–NC–Au(1)–CN– Cu(hydeten)–CN– zinciri.....                                                         | 86                  |
| Şekil 4.26. [Cu(hydeten) <sub>2</sub> Au <sub>2</sub> (CN) <sub>4</sub> ].CH <sub>3</sub> OH ( <b>K3</b> )’nin Cu1 <sup>II</sup> iyonunun koordinasyon çevresi.....                                                               | 88                  |
| Şekil 4.27. [Cu(hydeten) <sub>2</sub> Au <sub>2</sub> (CN) <sub>4</sub> ].CH <sub>3</sub> OH ( <b>K3</b> )’nin a eksenini boyunca oluşan Au...Au etkileşimleri.....                                                               | 92                  |
| Şekil 4.28. [Cu(hydeten) <sub>2</sub> Au <sub>2</sub> (CN) <sub>4</sub> ].CH <sub>3</sub> OH ( <b>K3</b> )’nin paket yapısı ve konuk metanol molekülleri ile doldurulmuş boşlukları.....                                          | 93                  |
| Şekil 4.29. [Zn(hydeten) <sub>2</sub> Au <sub>2</sub> (CN) <sub>4</sub> ].H <sub>2</sub> O ( <b>K4</b> )’nin asimetrik birimi.....                                                                                                | 95                  |
| Şekil 4.30. [Zn(hydeten) <sub>2</sub> Au <sub>2</sub> (CN) <sub>4</sub> ]. H <sub>2</sub> O ( <b>K4</b> )’nin –CN–Zn(hydeten)–NC–Au(1)–CN–Zn(hydeten)–CN– zinciri.....                                                            | 98                  |
| Şekil 4.31. [Zn(hydeten) <sub>2</sub> Au <sub>2</sub> (CN) <sub>4</sub> ].H <sub>2</sub> O( <b>K4</b> )’nin a eksenini boyunca oluşan Au...Au etkileşimleri.....                                                                  | 99                  |
| Şekil 4.32. [Zn(hydeten) <sub>2</sub> Au <sub>2</sub> (CN) <sub>4</sub> ].H <sub>2</sub> O ( <b>K4</b> )’nin paket yapısı ve hidrojen bağ etkileşimleri.....                                                                      | 101                 |
| Şekil 4.33. [Cd(hydeten) <sub>2</sub> Au <sub>2</sub> (CN) <sub>4</sub> ]. H <sub>2</sub> O ( <b>K5</b> )’nin asimetrik birimi.....                                                                                               | 103                 |
| Şekil 4.34. [Cd(hydeten) <sub>2</sub> Au <sub>2</sub> (CN) <sub>4</sub> ].H <sub>2</sub> O ( <b>K5</b> )’nin paket yapısı ve hidrojen bağ etkileşimleri.....                                                                      | 104                 |
| Şekil 4.35. [Cd(hydeten) <sub>2</sub> Au <sub>2</sub> (CN) <sub>4</sub> ]. H <sub>2</sub> O ( <b>K5</b> )’nin –CN–Cd(hydeten)–NC–Au(1)–CN–Cd(hydeten)–CN– zinciri.....                                                            | 106                 |
| Şekil 4.36. [Cd(hydeten) <sub>2</sub> Au <sub>2</sub> (CN) <sub>4</sub> ]. H <sub>2</sub> O ( <b>K5</b> )’nin a eksenini boyunca oluşan Au...Au etkileşimleri.....                                                                | 109                 |
| Şekil 4.37. 5, 7.5, 10, 15 ve 20 µg/mL dozlarda uygulanan <b>K2</b> kompleksinin <i>Alternaria solani</i> , <i>Rhizoctonia solani</i> ve <i>Fusarium oxysporum</i> f. sp. <i>lycopersici</i> funguslarının gelişimine etkisi..... | 114                 |
| Şekil 4.38. <b>K1</b> , <b>K2</b> , <b>K3</b> , [Au(CN) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> ve 5-FU’ nun HeLa, HT-29 ve C6 hücrelerine karşı antiproliferatif etkisi.....                                                                 | 123                 |
| Şekil 4.39. <b>K1</b> , <b>K2</b> , <b>K3</b> , [Au(CN) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> ve 5-FU’nun, HT-29, HeLa, C6 ve Vero hücreleri üzerine % sitotoksik aktiviteleri.....                                                         | 124                 |
| Şekil 4.40. <b>K1</b> , <b>K2</b> ve <b>K3</b> komplekslerinin DNA parçalanması üzerine etkisi.....                                                                                                                               | 126                 |
| Şekil 4.41. <b>K1</b> , <b>K2</b> ve <b>K3</b> komplekslerinin HeLa, HT29 ve C6 hücre morfolojileri üzerine etkisi.....                                                                                                           | 129                 |

## ÇİZELGELER DİZİNİ

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | <b><u>Sayfa</u></b> |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| Çizelge 4.1. <i>Hydeten</i> ve <i>N-bishydeten</i> ligandları içeren komplekslerin element analizleri, % verimleri ve renkleri.....                                                                                                                                                              | 50                  |
| Çizelge 4.2. X-ışını tek kristal yöntemi ile yapıları aydınlatılan komplekslerin isimleri.....                                                                                                                                                                                                   | 53                  |
| Çizelge 4.3. <i>Hydeten</i> ligandı içeren komplekslerin <i>IR</i> spektrum verileri.....                                                                                                                                                                                                        | 63                  |
| Çizelge 4.4. <i>N-bishydeten</i> ligandı içeren komplekslerin <i>IR</i> spektrum verileri...                                                                                                                                                                                                     | 68                  |
| Çizelge 4.5. <i>Hydeten</i> ligandı içeren komplekslerin termooanalitik verileri.....                                                                                                                                                                                                            | 78                  |
| Çizelge 4.6. <i>N-bishydeten</i> ligandı içeren komplekslerin termooanalitik verileri..                                                                                                                                                                                                          | 84                  |
| Çizelge 4.7. $[Cu(hydeten)_2Au_2(CN)_4] \cdot CH_3OH$ ( <b>K3</b> ) kompleksine ait kristallografik veriler.....                                                                                                                                                                                 | 87                  |
| Çizelge 4.8. $[Cu(hydeten)_2Au_2(CN)_4]$ ( <b>K3</b> ) kompleksine ait önemli bağ uzunlukları ve bağ açıları.....                                                                                                                                                                                | 89                  |
| Çizelge 4.9. $[Cu(hydeten)_2Au_2(CN)_4] \cdot CH_3OH$ ( <b>K3</b> )'e ait hidrojen bağ verileri                                                                                                                                                                                                  | 94                  |
| Çizelge 4.10. $[Zn(hydeten)_2Au_2(CN)_4] \cdot H_2O$ ( <b>K4</b> ) kompleksine ait kristallografik veriler.....                                                                                                                                                                                  | 96                  |
| Çizelge 4.11. $[Zn(hydeten)_2Au_2(CN)_4] \cdot H_2O$ ( <b>K4</b> ) kompleksine ait önemli bağ uzunlukları ve bağ açıları.....                                                                                                                                                                    | 100                 |
| Çizelge 4.12. $[Zn(hydeten)_2Au_2(CN)_4] \cdot H_2O$ ( <b>K4</b> ) kompleksine ait hidrojen bağ verileri ( $\text{\AA}$ , °).....                                                                                                                                                                | 102                 |
| Çizelge 4.13. $[Cd(hydeten)_2Au_2(CN)_4] \cdot H_2O$ ( <b>K5</b> ) kompleksine ait kristallografik veriler.....                                                                                                                                                                                  | 105                 |
| Çizelge 4.14. $[Cd(hydeten)_2Au_2(CN)_4] \cdot H_2O$ ( <b>K5</b> ) kompleksine ait önemli bağ uzunlukları ve bağ açıları.....                                                                                                                                                                    | 108                 |
| Çizelge 4.15. $[Cd(hydeten)_2Au_2(CN)_4] \cdot H_2O$ ( <b>K5</b> ) kompleksine ait hidrojen bağ verileri ( $\text{\AA}$ , °).....                                                                                                                                                                | 110                 |
| Çizelge 4.16. <i>Alternaria solani</i> , <i>Rhizoctonia solani</i> ve <i>Fusarium oxysporum</i> f.sp. <i>lycopersici</i> funguslarına karşı test edilen kimyasalların antifungal etkisi.....                                                                                                     | 112                 |
| Çizelge 4.17. <b>K1</b> , <b>K2</b> , <b>K4</b> , <b>K5</b> , <b>K6</b> ve <b>K8</b> maddeleri ile <i>Alternaria solani</i> , <i>Rhizoctonia solani</i> ve <i>Fusarium oxysporum</i> f.sp. <i>lycopersici</i> funguslarına karşı yapılan doz ölüm çalışmalarına ait probit analiz sonuçları..... | 116                 |
| Çizelge 4.18. Komplekslerin MIC değerleri.....                                                                                                                                                                                                                                                   | 119                 |

## 1.GİRİŞ

Bilim, günümüze kadar birçok alt dala ayrılarak insanların daha iyi yaşam koşullarına kavuşmasına, bilinmeyen olguları bulmasına ve yeni şeyler öğrenmesine ön ayak olmuştur. Bilimin en önemli dallarından birini kimya oluşturmaktadır. Kimya maddelerde meydana gelen değişimleri, etkileşimleri, tepkimeleri ve maddelerin birbirlerinde meydana getirdikleri etkileri inceleyen bilim dalıdır. Kimya'nın uzun bir tarihi geçmişi olmasına rağmen modern kimyanın ortaya çıkışı ancak 19. yüzyılın ortalarına rastlar. Bu çağda kimya en parlak dönemini yaşamıştır. Lavoisier'in iddiası kimyasal reaksiyonların doğasının anlaşılması konusunda ilk ses olarak ortaya çıkmıştır. Lavoisier'in çalışması John Dalton'un atomik teoriyi kurmasına için bir ışık olmuştur. Aynı zaman da İtalyan kimyacı Amedeo Avogadro, moleküllerle ve sıcaklık ve basınçla ilişkili olan Avogadro Kanununu ortaya koymuştur. 19. yüzyılın ortalarında yaklaşık olarak 60 kadar element biliniyordu. John A. R. Newlands, Stanislao Cannizzaro ve A.E.B. de Chancourtois benzer özellikteki elementleri tanımlamışlardır. Bu çalışma Dmitri Mendeleev'e bir fikir vermiş ve böylece ilk periyodik tablo ortaya çıkmıştır. 1896 yılında Henri Becquerel ve Curie'ler radyoaktivite olarak bilinen olayı araştırmışlar. 1919 yılında Ernest Rutherford atomun yapısını açıklamak için teorisini öne sürmüştür. Sonra Niels Bohr teorisinin eksik taraflarını düzeltmeye çalışmıştır (Anonim, 2007).

Bu ve benzeri pek çok çalışma kimyanın farklı dallarının ortaya çıkmasına neden olmuştur. Karbon dışındaki elementlerin ve bileşiklerinin yapılarını, kimyasal ve fiziksel özelliklerini, tepkime verme eğilimlerini inceleyen anorganik kimya bu farklı dallardan birini temsil etmektedir. Son derece geniş ve sınırsız bir çalışma alanına sahip olan anorganik kimyanın bir alt basamağını oluşturan koordinasyon kimyası bu geniş çalışma alanının büyük bir kısmını oluşturmaktadır. Koordinasyon kimyasının en temel ürününü oluşturan koordinasyon bileşikleri üzerine yapılan araştırmalar sonucunda analitik kimya, biyokimya, eczacılık, tıp, metalürji, elektrokimya ve tekstil kimyası gibi sahalarda birçok pratik uygulamalar elde edilmiştir. Koordinasyon bileşiği veya bir diğer adıyla bilinen kompleks; bir metal atomunun, ligand adı verilen çeşitli atom veya atom grupları tarafından koordine edilmesi sonucu oluşan bileşiği ifade eder.

$\text{Fe}^{3+}$ (suda) ile  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ (suda) bileşiğinin reaksiyonundan elde edilen Prusya mavisi 18. yüzyılda tesadüfen bulunmuş olan ilk koordinasyon bileşiğidir. 1789'da  $\text{CoCl}_3$  ve  $\text{NH}_3$  karışımından sarı  $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$  kristalleri, 1851'de aynı bileşenler kullanılarak mor renkli farklı bir koordinasyon bileşiği bulunmuştur. Fakat bu bileşiklerin önemi yaklaşık bir yüzyıl kadar maalesef anlaşılamamıştır. Sentezlenen bu bilinmeyen bileşiklerin sayısının giderek artması koordinasyon bileşiklerine olan ilgi ve merakı arttırmıştır. Alfred Werner'de bu bileşiklere ilgi duyan bilim insanlarından biriydi. Yaptığı çalışmalar ile koordinasyon kimyasının ilk temellerini oluşturmuştur. Werner 1893 yılında bu bileşiklerin yapısını açıklayabilmek için kendi adıyla anılan Werner Teori'sini önermiştir. Bu kurama göre geçiş metalleri başta olmak üzere, çoğu metal atomları iki tür değerlik ya da bağlanma kapasitesine sahiptir. Bunlar birincil ve ikincil değerlik olarak adlandırılmaktadır. Birincil değerlik; metal iyonu oluşurken atomun kaybettiği elektron sayısıdır. Ligand adı verilen, merkezi metal iyonuna bağlanan gruplar ise ikincil değerlik olarak bilinmektedir.

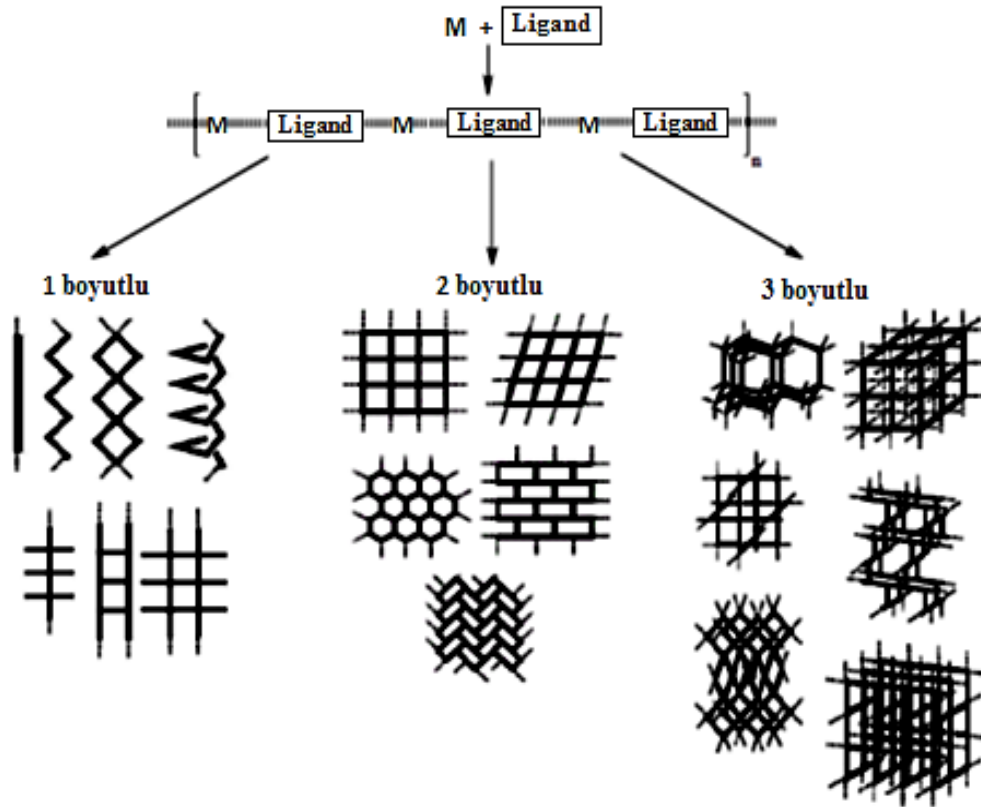
Koordinasyon bileşiklerinin sentezinde genellikle geçiş metalleri kullanılmaktadır. Bu bileşiklerde geçiş metalleri elektron çifti alıcı (Lewis asidi), ligandlar ise elektron çifti verici (Lewis bazı) olarak davranırlar. Koordinasyon bileşikleri katyonik, nötral veya anyonik olabilirken, hem kristal fazda hem de çözelti fazında özelliklerini korurlar.

İlk koordinasyon bileşiklerinin sentezlenmesinden günümüze kadar pek çok koordinasyon bileşiği sentezlenmiş olup yapıları ve özellikleri *IR*, *UV<sub>Gör</sub>*, *X-ışınları*, manyetik duyarlık, termik analiz ve element analizi gibi çeşitli teknikler kullanılarak aydınlatılmaya çalışılmaktadır.

Koordinasyon bileşikleri monomerik yapıda elde edilebildikleri gibi polimerik yapıda da sentezlenebilirler. Bu yapıda pek çok koordinasyon bileşiği bulunmaktadır. Bu bileşiklere genel olarak koordinasyon polimerleri denmektedir. Koordinasyon polimeri metal atomlarını birbirine bağlayan köprü ligandların ve çoğunlukla yardımcı ligandların kullanılmasıyla oluşan polimerik yapılardır. Bu yapılar, literatürde metal-organik iskeletleri veya koordinasyon ağları olarak da adlandırılır (Aslan Korkmaz, 2013). Son zamanlarda merkezi atom ile köprü ligandlar arasında oluşan çeşitli bağlar ve etkileşimler yardımıyla çok farklı koordinasyon polimerleri sentezlenmiştir.

Bu kompleksler; moleküler adsorpsiyon, optik, moleküler mıknatıs, kataliz, gaz ve depolama gibi alanlarda farklı kullanım ve uygulama alanları bulmaktadır. Ayrıca, bu moleküllerin oluşmasında çok büyük rol oynayan koordine kovalent bağ, H-bağı, C-H... $\pi$  ve  $\pi$ ... $\pi$  etkileşimleri sayesinde farklı boyutlarda supramoleküler özellik gösteren yapılar oluşabilmektedir.

Koordinasyon polimeri, kullanılan metal ve ligand atomlarının türü ile bunların meydana getirdiği bağlar ve etkileşimlere bağlı olarak farklı boyutta ve geometride yapılar oluşturabilir. Bu oluşumlar tek bir eksen boyunca ilerliyorsa bir boyutlu (1D), iki eksen boyunca ilerliyorsa iki boyutlu (2D) ve üç eksen boyunca ilerliyorsa üç boyutlu (3D) yapı olarak adlandırılmaktadır (Şekil 1.1.).



Şekil 1.1. Metal iyonlarının organik ligantlarla çözücü içerisinde kristallenerek oluşturduğu 1D, 2D ve 3D yapılar

Kullanılan ligandların *cis*-, *trans*-, *fac*- ve *mer*- gibi geometrik izomerleri oluşturabilmesi farklı tipte koordinasyon polimerlerinin sentezinde önemli bir noktadır. Koordinasyon polimerleri, metal atomuna ve liganda bağlı olarak düz zincir ve zikzak zincir yapılı olabildiği gibi farklı şekillerde de oluşabilmektedir.

Koordinasyon polimerlerini sentezlemek amacıyla kullanılan ligandların en önemli özelliği, metal atomları arasında köprü oluşturabilme yeteneğine sahip olmasıdır. Bu sebeple bu ligand molekülleri iki veya daha fazla verici atoma sahip çok dişli  $SCN^-$ ,  $CO$ ,  $N_3^-$ ,  $NCX^-$  ( $X:O, Se, S$ ),  $I_2$ ,  $NO_3^-$  ve  $CN^-$  benzeri ligandlardır. Koordinasyon polimerlerinin sentezinde kullanılan ligand ve yardımcı ligandlar bu polimerlerin farklı yapı ve özellikler sergilemesini sağlamaktadır. Örneğin; metal iyonunun koordinasyon sayısını tamamlamak için kullanılan yardımcı ligand, koordinasyon bileşiklerinin farklı kullanım alanlarına sahip olmasını sağlamaktadır. Koordinasyon polimerleri doğrusal, üçgen düzlem, düzgün dörtyüzlü, kare düzlem, kare piramit ve düzgün sekizyüzlü ya da daha büyük koordinasyona sahip geometrik yapılar oluşturabilirler. Bu geometrik çeşitliliği sağlayan en önemli yapı taşı kompleks oluşumunda kullanılan metal atomlarıdır. Metal atomlarının sahip olduğu koordinasyon sayısı, yük, büyüklük, sertlik/yumuşaklık ve ligand alan kararlılık enerjisi gibi özellikler bu çeşitliliğin ortaya çıkmasını sağlarken aynı zamanda bu yapıların farklı özelliklere sahip olmasına da katkı sağlamaktadır. Bunun yanı sıra koordinasyon komplekslerinde kullanılan ve metal atomuna çeşitli şekillerde koordine olan yardımcı ligandların simetrik, kiral veya akiral olması da yapı geometrisini belirlemede etkindir (Robin, 2005).

Merkezi atom ile köprü ligandları arasında oluşan çeşitli bağlar yardımıyla çok farklı koordinasyon polimerleri sentezlenmiştir. Siyanido ( $CN^-$ ) ligandı, koordinasyon polimerlerinin sentezinde sıklıkla tercih edilen ligandlardan birisidir.  $CN^-$  'nin sahip olduğu pek çok üstün özellik ve  $CN^-$  kullanılarak sentezlenen siyanido komplekslerin farklı kullanım alanları bulması bu tercih sebebini haklı olarak açıklamaktadır. Farklı geçiş metalleri ile siyanido ligandının kullandığı pek çok siyanido kompleksi sentezlenerek karakterize edilmiş ve farklı kullanım alanları bulması açısından araştırmalar yapılmıştır.

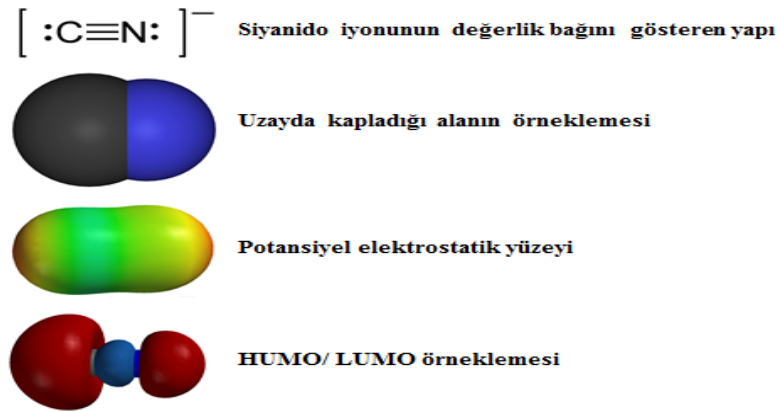
Bu tez kapsamında,  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  anyonu,  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Zn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cd}^{\text{II}}$  ikincil metal iyonları yanında N- ve O- verici atomlara sahip *hydeten* (N-(2-hidroksietil)etilendiamin) ve *N-bishydeten* (N,N-Bis(2-hidroksietil)-etilendiamin) yardımcı ligandları ile bir seri yeni siyanido kompleksi sentezlendi. Elde edilen komplekslerin yapısal karakterlerinin aydınlatılması amacı ile element analizi, *IR* ve X-ışınları tek kristal analiz çalışmaları yapıldı. Ayrıca termik analiz çalışmaları ile termik kararlılıklarının ve ısıl bozunma mekanizmalarının belirlenmesi amaçlandı.

Geçiş metallerini bünyesinde barındıran koordinasyon bileşiklerinin canlı organizmalarındaki etkinliğinin anlaşılması, tıp ve ilaç sanayi gibi alanlarda bu maddelerin kullanım alanı bulmasını sağlarken, son dönemlerde koordinasyon bileşikleri hakkında yapılan çalışmaların ise büyük önem kazanmasını sağlamıştır. Çok eski dönemlerden beri tıp alanında kullanımı bilinen altının sentezlenen bileşiklerinin, başta kanser araştırmaları olmak üzere pek çok farklı alanda kullanımı araştırılmaktadır. Örneğin; Bir altın kompleksi olan auronafin, romatizmal hastalıkları tedavi etmek için geliştirilmiş aynı zamanda bu kompleksin antimikrobiyal ve antiHIV araştırmalarının da yapıldığı rapor edilmiştir (Lawrence, G.A., 2010). Bu bilgiler ışığında sentezlenen yeni  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  içeren komplekslerin antikanser, antibakteriyel ve antifungal aktivite çalışmaları yapılarak bu alanlara yeni alternatif katkılar sağlanması amaçlanmıştır.

## 2. KAYNAK ÖZETLERİ

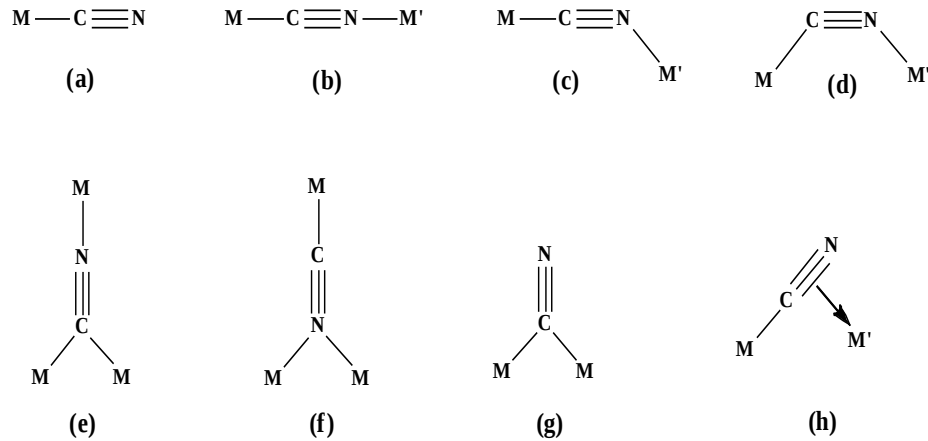
### 2.1. Siyanido (CN<sup>-</sup>) Ligandı ve Yapısal Özellikleri

Siyanür Yunanca “mavi” anlamına gelen “kyanos” kelimesinden türetilmiştir. Kelime olarak mavinin seçilmesinin sebebi ilk koordinasyon bileşiklerinden biri olarak kabul edilen prusya mavisidir. CN<sup>-</sup>, organometalik ve koordinasyon kimyasında çeşitli komplekslerin ve büyük moleküllerin sentezinde ve supramoleküler kimya alanında farklı boyutlu yapıların oluşturulmasında kullanılan önemli ligandlardan birisidir (Iwamoto, 1996). CN<sup>-</sup> hem  $\sigma$ -verici hem de  $\pi$ -alıcı olarak davranan çok yönlü bir ligandır. Bu ligand, ortaklanmamış elektron çiftlerini (Şekil 2.1.) metalin boş değerlik orbitallerine vererek  $\sigma$ -verici (C→M, N→M'), metal üzerinde artan elektron yoğunluğunu ise en düşük enerjili boş karşıt bağ molekül orbitallerine alarak  $\pi$ -alıcı (M→C, M'→N) olarak davranır (Pilkington ve Decurtins, 2003) ve bu onun negatif yüklü, çift karakterli özelliğe sahip çok yönlü bir ligand olmasını sağlamaktadır (Önal, 2007).



Şekil 2.1. Ambidant CN<sup>-</sup> ligand

CN<sup>-</sup>, iki metal atomunu köprüleme yeteneğine sahip bir liganttır (Zhang ve ark., 2000; Verdaguer ve ark., 1999; Ohba and Okawa, 2000). Bir başka ifade ile hem C hem de N atomlarından reaksiyon vererek, iki merkez atom arasında köprü ligand olarak koordine olabilmektedir (Mondal ve ark., 2000;2001). CN<sup>-</sup>'nin çeşitli bağlanma biçimleri Şekil 2.2'de görülmektedir. CN<sup>-</sup> çeşitli şekillerde bağlanabilen bir ligand olduğu için farklı tipte komplekslerin hazırlanmasında kullanılabilir. Bu yüzden koordinasyon kimyası, biyokimya, orgaometalik kimya gibi kimyanın önemli alanlarında ilgi çeken, yaygın kullanım alanına sahip bir liganttır. Ayrıca materyal ve ilaç kimyasında da kullanıldığı bilinmektedir (Almeida ve ark., 2003).



Şekil 2.2. Siyanidonun çeşitli bağlanma biçimleri

CN<sup>-</sup> iyonunu, hem düşük hem de yüksek oksidasyon halinde geçiş metallerinin kararlı olmasını sağlayan etkili bir liganttır. Bu yüksek elektronik ve farklı şekillerde koordine olma özelliği CN<sup>-</sup>'ya çoğunlukla tüm geçiş metallerinde uç (terminal) olarak koordine olmayı sağlarken, siyanido köprülü komplekslerde bağlanma tipinde de çeşitlilik kazandırır. Bu güne kadar en sık görülen bağlanma tipi uç karbon (terminal) bağ tipi ve doğrusal köprü düzenidir (Dunbar and Heintz, 1997).

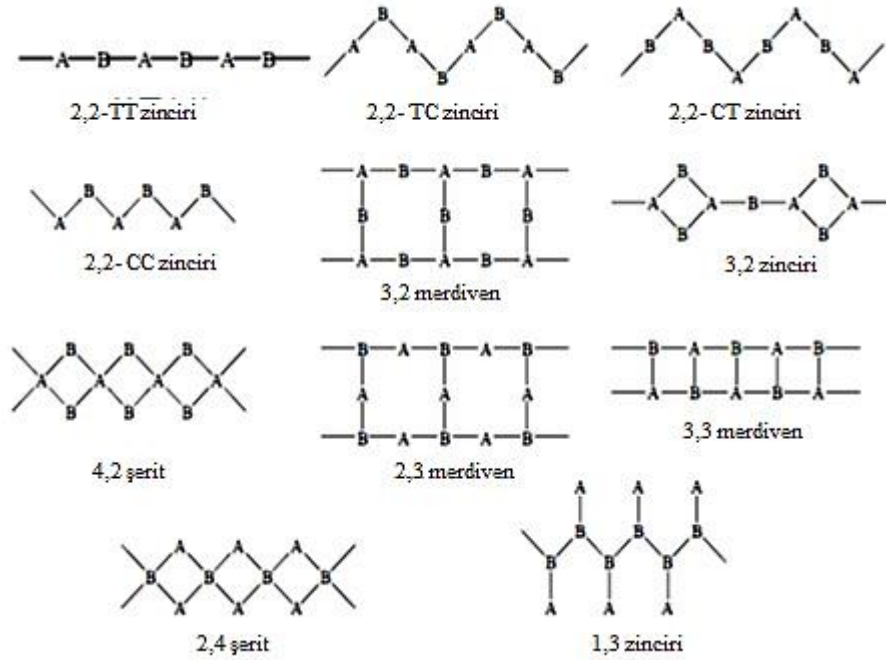
CN<sup>-</sup>'nin ligand olarak tercih edilmesinin diğ er bir nedeni ise sahip olduğu polar karakter sonucunda hidrojen bağları meydana getirebilmesidir. Metal iyonuna koordine olan yardımcı ligandın sahip olduğu elektronegatif atom üzerindeki hidrojen veya kompleks yapısında bulunan örgü suyuna ait hidrojen, siyanido grubundaki azot atomu ile CN<sup>-</sup>...H—X (X: elektronegatif atom) kolaylıkla hidrojen bağı oluşturabilir. Oluşan bu hidrojen bağları, kompleks yapıların istiflenmesi ve kararlılığının artmasında önemli bir rol oynar (Orend c et al., 1995).

## 2.2. Siyanido Köprülü Kompleksler ve Kullanım Alanları

Bilinen ilk siyanido kompleksi olarak kabul edilen “ Prusya mavisi ” nin keşfi siyanido komplekslere olan ilginin artmasına ve bu kompleksler hakkında pek çok araştırma yapılmasına neden olmuştur. Siyanido kompleksler, günümüzde de hala birçok bilim insanı tarafından araştırma konusu olarak seçilmektedir. Bilim insanlarını bu alanda çalışmaya yönlendiren itici güç; bu bileşiklerin kimya, biyoloji, tıp, malzeme bilimi gibi alanlarda teknolojik olarak kullanışlı; elektronik, manyetik ve fotomanyetik uygulamalar için fonksiyonel yeteneğe sahip moleküler yapıların dizaynına yeni alternatif soluklar getirmesidir.

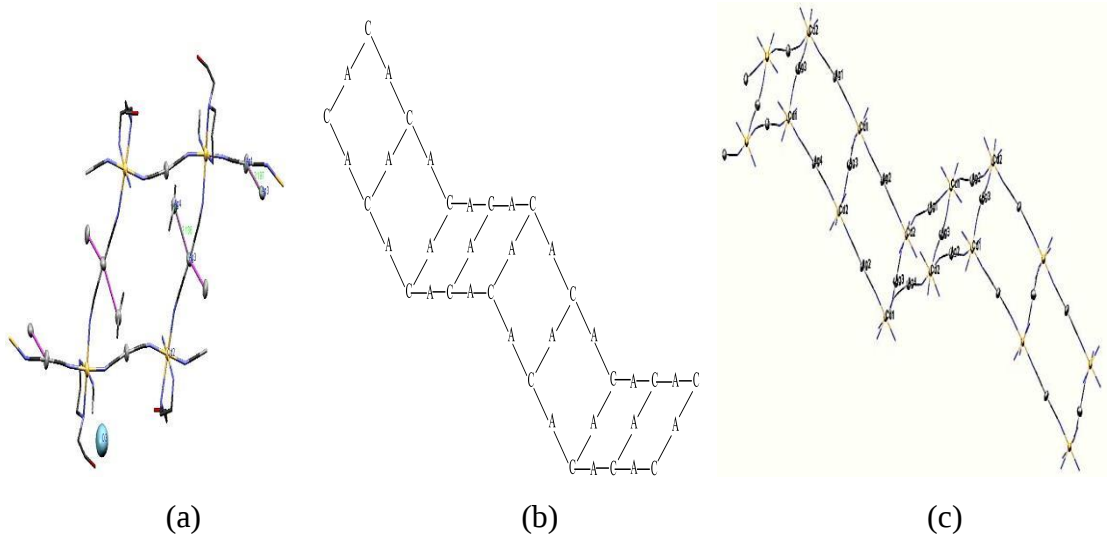
Koordinasyon bileşiklerinin bir alt çalışma basamağını oluşturan siyanido köprülü kompleksler M-C N veya M-C N-M' şeklinde dizilim gösteren ve bir, iki ya da üç boyutlu yapıda bulunabilen büyük moleküllerdir (Kürkçüoğlu ve ark., 2011; Hosoya ve ark., 2006). Bu kompleksler hem monomerik hem de polimerik yapıda oluşum gösterebilirler. Siyanido köprülü komplekslerin polimerik yapılar oluşturabildikleri son otuz yıldır yapılan çalışmalarla belirlenmiştir. Bu  alışmalar ışığında geçiş metalleri içeren siyanido köprülü homo- ve heteronükleer polimer ve monomerler sahip oldukları özellikler ve uygulama alanlarından dolayı önemli moleküller haline gelmiştir (Kumar ve Goldberg, 1998; Lin ve ark., 1998).

Siyanido kompleksler yapısal olarak incelendiğinde, tek boyutlu siyanido köprülü polimerik kompleksler bir yönde uzayan farklı yapıları oluşturur. Bu yapılar doğrusal, zigzag, merdiven, şerit veya boru benzeri şekilde ilerleyen zincirlerden oluşabilir (Şekil 2.3.). Bu zincirlerde yapı blokları  $\mu_2$ -köprü siyanido gruplarıyla birbirine bağlanarak -A-B-A-B-A- şeklinde yapılar meydana getirir. Bu zincirde A harfi katyonik bloğunu (tuğla), B ise siyanido kompleks anyonunu (harç) belirtir. Bloğun merkez atomuna bağlı köprü siyano gruplarının konumlarını ifade etmek için *T* (*trans*), *C* (*cis*), *F* (*fac*) veya *M* (*mer*) sembolleri kullanılmaktadır (Cernak ve ark., 2002).



Şekil 2.3. Tek boyutlu siyanido köprülü polimerik sistemlerin olası şekilleri

Literatürde bu tip zincir yapılarına sahip pek çok bileşik bulunmaktadır. Bunlardan biri Karadağ ve arkadaşları tarafından (2014)  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  iyonu kullanılarak sentezlenen  $[\text{Cd}_2(\text{hydeten})_2\text{Ag}_4(\text{CN})_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$  polimerik yapısıdır. Kompleksde  $\text{Ag}_6(\text{CN})_{12}^{6-}$  ve  $\text{Cd}_4(\text{hydeten})_4^{8+}$  merdiven birimlerinin bitişik birimlerin çevrelenmesi sonucu 6,4 merdiven tipi bir zincir diziliminin olduğu tespit edilmiştir (Şekil 2.4.).



Şekil 2.4. (a)  $[\text{Cd}_2(\text{hydeten})_2\text{Ag}_4(\text{CN})_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin sentrosimetrik yapısı (b) 6,4 zincir yapısına sahip kompleksin anyonik ve kationik birimlerinin sıralanışı (c) Kompleksin 6,4-Merdiven tipi polimerik zincir yapısı

Siyanido köprülü kompleksler sentez yöntemlerine göre iki ana gruba ayrılabilir. Birinci yöntemde,  $[\text{M}(\text{CN})_x]^{n-}$  şeklindeki tek merkezli siyanido metalatlar kullanılmaktadır. Bu siyanido metalatlara örnek olarak;

- Doğrusal geometride bulunan disiyanidolar,  $[\text{M}(\text{CN})_2]^-$  ( $\text{M}^{\text{I}}=\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$ ),
- Düzgün dörtyüzlü geometride bulunan tetrasiyandolar,  $[\text{M}(\text{CN})_4]^{3-}$  ( $\text{M}^{\text{I}}=\text{Cu}, \text{Ag}$ ) ve  $[\text{M}(\text{CN})_4]^{2-}$  ( $\text{M}^{\text{II}}=\text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$ ),
- Kare düzlem geometride bulunan tetrasiyandolar,  $[\text{M}(\text{CN})_4]^{2-}$  ( $\text{M}^{\text{II}}=\text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$ ) ve  $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$ ,
- Düzgün sekizyüzlü geometride bulunan hekzasiyanidolar,  $[\text{M}(\text{CN})_6]^{3-}$  ( $\text{M}^{\text{III}}=\text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ ) verilebilir.

Bu metalat iyonlarında bulunan siyanido ligandlarından bazıları köprü vazifesi görmektedir. Böylece diğer tek merkezli komplekslerin merkez atomuna bağlanarak, çok merkezli bileşikler oluşmaktadır.

Siyanido köprülü kompleksleri sentezleme yöntemlerinden ikincisinde ise önce  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{III}}$  gibi basit metal iyonları ve yardımcı ligandlar kullanılarak  $\text{M}(\text{L})_2^{+2}$  birimleri sentezlenmektedir. Daha sonra, harç olarak adlandırılan  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  birimi sentezlenmektedir. Ve  $\text{M}(\text{L})_2^{+2}$  biriminin  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ deki köprü konumunda bulunan siyanido ligandının diğer ucuna bağlanmasıyla da çok merkezli siyanido köprülü kompleksler sentezlenmektedir (Kim ve ark., 2004). Bu yöntem “tuğla-harç” yöntemi olarak da bilinmektedir. Bu yöntem ile hem polimerik hem de monomerik komplekslerin oluşumu mümkün iken, polimerik yapının oluşabilmesi için merkez atomun koordinasyonunun doymamış olması ve boş koordinasyon merkezlerine sahip olması gerekmektedir.

Siyanido metalatlar kullanılarak farklı geometrik düzene sahip çeşitli siyanido kompleksleri elde edilebildiği gibi, kullanılan geçiş metalinin sahip olduğu yükseltgenme basamağı, koordinasyon sayısı ve geometrisi de çeşitli yapılarda farklı siyanido kompleks oluşumlarını meydana getirebilir. Örneğin;  $\text{Cu}^{\text{I}}$  iyonu genellikle üçgen düzlem geometriye sahip kompleksleri meydana getirirken,  $\text{Cu}^{\text{II}}$  iyonu ise hem kare düzlem hem de düzgün dört yüzlü geometriye sahip siyanido kompleksler meydana getirebilir. Geometrik olarak çeşitlilik gösteren bu bileşikler, fiziksel ve kimyasal olarak da farklı özellikler gösterebilmektedir (Batten ve ark., 2009).

Koordinasyon bileşikleri sentezinde ve uygun tek kristallerinin elde edilmesinde tuğla-harç yönteminden farklı olarak difüzyon, hidrotermal, mikrodalga ve ultrasonik yöntemlerinin de kullanıldığı görülmektedir.

Devam eden kısımda sahip oldukları özellikleri sayesinde kimya, biyoloji ve metaryal kimyası gibi alanlarda uygulama alanları bulan ve son zamanlarda giderek önemi artan siyanido köprülü komplekslerin kullanım ve uygulama alanlarına değinilecektir.

Siyanido komplekslerin uygulama alanı bulmasını sağlayan özelliklerinden birisi gözenekli yapılar oluşturabilmesidir. Bu özellik sayesinde polimerik yapı sergileyebilen siyanido kompleksleri çeşitli tipte konuk-konak sistemler (Kämper ve ark., 1979; Abrahams ve ark., 1990; Iwamoto, 1996) ve canlı taklit modeller (Iwamoto ve ark., 1993, 1995; Kitazawa ve ark., 1994) oluşturabilmekte ve kazandıkları bu doğal mimari yapı sayesinde iyon değiştirici, moleküler elek veya gaz depolama malzemeleri olarak kullanılabilirler (Kämper ve ark., 1979).

Literatürde, köprü konumunda bulunan siyanido grubunun  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  iyonu ile  $\text{Zn}^{\text{II}}$  iyonunu birbirine bağlaması sonucunda oluşan  $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  ve  $\text{C}_2\text{H}_4$  gazlarını kazandığı gözenekli yapı sayesinde absorbe edebildiği rapor edilmiştir (Batten ve ark., 2009). Bunun yanı sıra literatürde hekzasiyanido- ve pentasiyanidonitrosil yapı bloklarıyla oluşturulan komplekslerin gazları ayırmada kullanıldıkları görülmüştür (Batten ve ark., 2009). Diğer bir çalışmada ise sulu çözeltilerdeki gümüş iyonu birikimini veya radyoaktif atık sulardaki radyoaktif sezyum iyonunu absorbe eden hekzasiyanoferratların ayırma işleminde kullanıldığı belirtilmiştir (Abrahams ve ark., 1990; Iwamoto ve ark., 1996; Kämper ve ark., 1979; Soma ve ark., 1996).

Bazı koordinasyon bileşiklerinin gözenekli yapıya sahip olması veya katalitik aktif geçiş metal merkezi içermeleri sebebiyle katalitik özellik gösterdikleri bilinmektedir (Janiak, 2003). Üç boyutlu (3D)  $\text{Zn}_3[\text{M}(\text{CN})_6]_2$  ( $\text{M}^{\text{III}} = \text{Co}, \text{Fe}$ ) ve iki boyutlu (2D)  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{M}(\text{CN})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$ ) siyanido kompleksleri, propilen oksidin polimerizasyonunu ve propilen oksitin  $\text{CO}_2$  ile poli(propilenoksit-co-propilenkarbonat) oluşum reaksiyonlarını katalizlediği belirlenmiştir (Batten ve ark., 2009).

Siyanido köprülü komplekslerin kullanım alanı bulmasını sağlayan bir diğer özelliği, metal merkezleri ve ligandların özelliklerine bağlı olarak meydana getirdikleri moleküler kimyanın temelini oluşturan koordine kovalent bağların yanı sıra moleküler arası kuvvetli ve zayıf etkileşimler aracılığıyla bir, iki ve üç boyutlu düzenlenme gösteren supramoleküler yapılar oluşturabilmesidir. Supramoleküler mimariler, metallerin ligandlarla oluşturdukları çoğunlukla moleküler arası etkileşimler ile kendiliğinden-inşa (self-assembly) olabilen ilginç yapılardır. Bu yapılar metal ile ligand arasındaki bağın genelde çok kuvvetli olması sebebiyle çoğu zaman ısıya, ışığa ve elektrik akımına karşı dayanıklıdırlar. Bu özelliği sergileyebilen bazı siyanido köprülü kompleksler moleküler anahtar, ışığa hassas moleküler alıcılar (Ferrere, 2000), moleküler teller ve güneş pilleri için temel malzemeler olarak kullanılmaktadırlar (Aksel, 2011).

Bahsedilen bu özelliklere ilave olarak geçiş metal siyanidolar farklı manyetik özellikleriyle yaygın olarak çalışılmaktadır (Yan ve ark., 2000; Bhattacharjee ve ark., 2001; Bellouard ve ark., 2002; Datta ve ark., 2003; Samanta ve ark., 2006; Rodríguez-Diéguez ve Colacio, 2007; Shen ve ark., 2008; Jana ve ark., 2009; Karadağ ve ark., 2009, 2012a, 2012b; Şenocak ve ark., 2010, 2011, 2013). Bu tür kompleksler *ferri-*, *ferro-* ve *meta-* manyetik davranış gösterebilmektedirler. (Shen ve ark., 2005; Song ve ark., 2006). Köprü konumunda bağlanan siyanido grubu, paramanyetik metal merkezlerini birbirine bağladığında etkili bir değişim yolu oluşturur (Kahn, 1993). Bu durum moleküler mıknatıs yapımında kullanılacak maddeler için önemli bir parametredir ve bilim insanları sahip olduğu bu özelliği ile geçiş metal siyanidoları moleküler mıknatıs materyallerin yapımında kullanmaktadır (Robin, 2005; Ohba ve Okawa, 2000, Parker ve ark., 2001, Zhang ve ark., 2000).

Bazı koordinasyon kompleksleri, metal-ligand yük transfer (MLCT) veya ligand-metal yük transfer (LMCT) olarak anılan görünür bölgede güçlü soğurma bantları sergiler (Aksel, 2011). Bu özellik komplekslerin lüminesans özellik sergilemelerini sağlar. Bazı siyanido köprülü kompleksler lüminesans özellik sergileyebilme yeteneğine sahiptir. Örneğin;  $\{Zn(NH_3)_2[Au(CN)_2]_2\}$  bileşiğin Au...Au arasında oluşan aurofilik etkileşime bağlı olarak oda sıcaklığında lüminesans özellik gösterdiği belirtilmiştir (Katz ve ark., 2008). Bu özelliği sebebi ile bu tarz kompleksler lüminesans özellikler hakkında yapılan çalışmalarda ilgi çeker hale gelmiştir.

### 2.3. Aurofilik Etkileşim

Yirminci yüzyılın ortasına kadar altın kimya bilgisi çok kısıtlı kalmıştır. Altın koordinasyon kimyası ve altın organometalik kimyası ikinci dünya savaşından sonra acil uygulama ve ihtiyaçlardan dolayı hız kazanmıştır. Au'nun kimyasında metallerle ilişkili bileşiklerin karakteristik standartlarından farklı olan “aurofiliklik” gibi yeni sonuçlar ve detayların ortaya çıkması, bu araştırmaları tetikleyen en büyük etkenlerden birisidir (Schmidbaur, 1999).

Son zamanlarda lineer siyanido metalat yapı blokları çeşitli koordinasyon polimerlerinin sentezi için kullanılmaktadır. Au'nun kısa ve güçlü bağlar oluşturmamasını sağlayan küçük atomik/iyonik bir yarıçapa, yüksek elektronegatiflik ve küçük koordinasyon numaralarına (2 ve 4) sahip olması (Schmidbaur, 1999), Au<sup>I</sup>-verici atom arasındaki bağın yüksek labillliğe sahip olması ve bunun koordinasyon bileşiklerinin oluşumunu kolaylaştırması, Au<sup>I</sup> bileşikleriyle X-ışını kırınımı için uygun kristalleri elde etmenin kolay olması gibi nedenlerden dolayı, Au<sup>I</sup> ( $d^{10}$ ) içeren [Au(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> ve Au<sup>III</sup> ( $d^8$ ) kare düzlem [Au(CN)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>lar koordinasyon bileşiklerini sentezlemek için tercih edilmektedirler (Leznoff, 2005). Son dönemlere kadar siyanidoaurat bloklarının luminesans gibi sahip olduğu bazı özellikleri biliniyor fakat siyanidoaurat yapı bloklarının aurofilik etkileşimler oluşturarak farklı boyutlardaki (1D, 2D, 3D) koordinasyon bileşiklerinin elde edilmesinde kullanılabileceği bilinmiyordu (Rawashdeh ve ark., 2001). Bu özelliğin keşfi ile Au içeren siyanido metalatlar koordinasyon bileşiklerinin sentez çalışmalarında ilgi çeker hale gelmiştir.

Au, özellikle Au<sup>I</sup> ( $d^{10}$ ) iyonlarının eğilim gösterdiği spesifik kimyasal bir özelliğe sahiptir, bu özellik “aurofilik etkileşim” olarak adlandırılır. Bu etkileşim, supramoleküler koordinasyon polimerlerinin oluşumunda rol oynayan güçlü hidrojen bağları benzeri bir etkileşimdir (Puddephatt, 2001; Bardaji ve ark., 1999). Au<sup>I</sup> koordinasyon bileşiklerinin bu eğilimi dimer, oligomer hatta uni ve multi boyutlu polimerleri birleştirmek ve bir araya toplamak gibi şaşırtıcı bir özelliğe sahiptir.

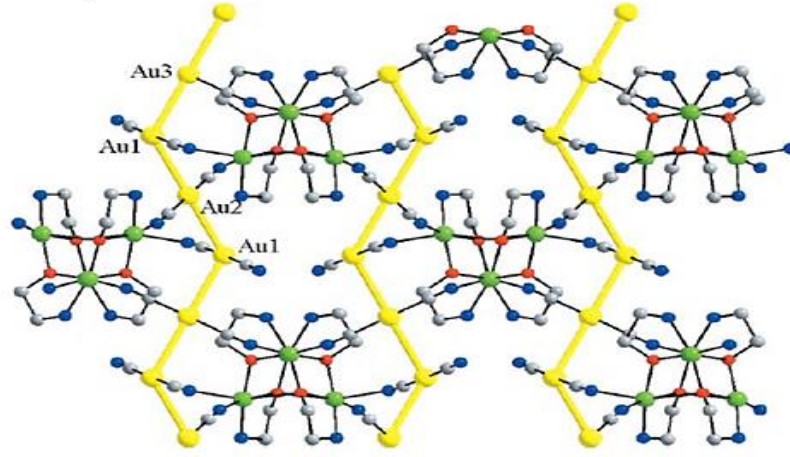
İlk kez 1988'de Hubert Schmidbaur tarafından Au...Au metalleri arasındaki bu farklı etkileşimi tanımlamak için “aurofiliklik” terimi kullanılmıştır (Scherbaum ve ark., 1988). Aurofilik etkileşim, iki Au iyonu arasında gözlemlenen moleküler arası bir etkileşim olup, Au için van der Waals atom yarıçapı toplamı olan 3.60 Å'dan daha küçük olan etkileşimleri ifade etmektedir (Stender ve ark., 2003; Bardaji ve ark., 1999). Aurofilik etkileşim tipik olarak 3.05-3.40 Å'luk mesafelerde gözlemlenir (Paraschiv ve ark., 2005). 2,78 Å' kadar kısa mesafelerde de bazı kompleksler için rapor edilmiştir (Heinrich, 1990). Etkileşimlerle kurulan bu bağ enerjisi genellikle küçüktür fakat standart van der Waals etkileşimlerden daha yüksektir (Schmidbaur, 1999). İki Au iyonu arasındaki bu güçlü etkileşim değişken sıcaklık NMR spektroskopisi ile incelenmiştir. Bu çalışmalar ışığında bu etkileşimin bağlanma gücü, hidrojen bağlarında gözlemlenen bağlanma enerjisine kıyasla 20 ve 50 kJ/mol arasında yer almaktadır.

Bu özelliklere ek olarak aurofilik etkileşim bazı diğer özellikler sergilemektedir. Örneğin, aurofilik etkileşime sahip bir kristal döner bir çözücü içerisinde çözüldüğü zaman, kristaldeki oligomer türleri arasındaki moleküler arası etkileşimler üzerinde etkili olan döner çözücü çoğu durumda monomerlerin çözünmesine sebep olurken Au...Au molekül içi bu etkileşim genellikle döner çözücünden etkilenmemektedir. Ayrıca aurofilik etkileşim içeren kompleksler sıklıkla UV-vis bölgede güçlü fotoluminesans özellik göstermektedirler (Schmidbaur, 1999).

#### 2.4. Altın Metali İçeren Siyanido Köprülü Kompleksler

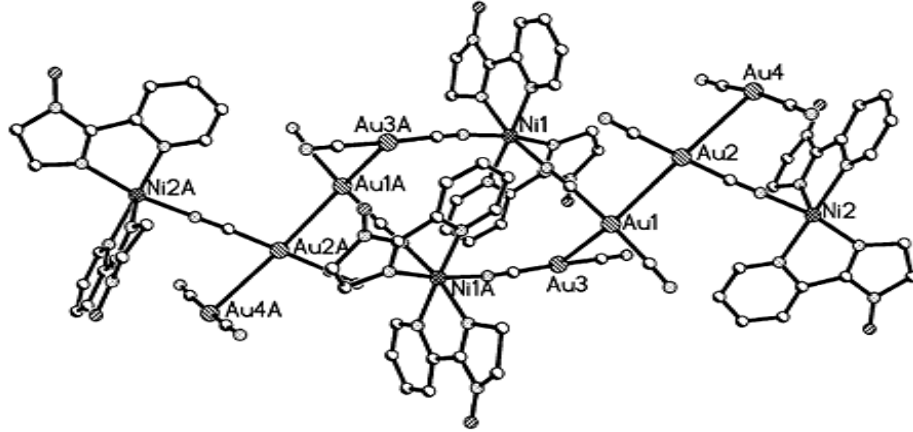
Bu bölümde, özellikle literatürde  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  anyonu ile oluşturulan siyanido köprülü kompleks çalışmalarına yer verilmiştir.

Paraschiv ve arkadaşları (2005) tarafından supramoleküler kompleks dizaynında kimyasal boğumların ve  $d^{10}$ - $d^{10}$  metal-metal etkileşimlerin rolü araştırılmıştır. Bu amaç ile  $[\{\text{Cu}_4(\text{mea})_4\}\{\text{Au}(\text{CN})_2\}_4.\text{H}_2\text{O}]$  kompleksinin yapısı, X-ışını yapı analizi ile aydınlatılmıştır (*mea* = *deprotonated monoethanolamine*). Yapı dört kat içi içe geçmiş diamondoid ağlar ile oluşmuştur (Şekil 2.5.). Diamondoid yapısının  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  çubukları ile temas halinde olan  $\{\text{Cu}_4\text{O}_4\}$  düğümleri ile inşa olduğu belirtilmiştir.  $\{\text{Cu}_4\text{O}_4\}$  düğümleri içindeki Cu-O mesafeleri simetrik olmayan köprüleme sergilemiştir. Ve bu mesafeler 1,927 Å ve 2,679 Å arasında değişmektedir. Kompleksde meydana gelen aurofilik etkileşimlerin ise köprü ve uç konumlarda bulunan  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  iyonları arasında meydana geldiği ve yapının oluşmasında büyük bir rol oynadığı belirtilmiştir (Au...Au mesafeleri 3.253 ve 3.305 Å arasında değişmektedir). Ayrıca magnetik özellikleri araştırılan kompleksin antiferromagnetik ve ferromagnetik özelliklere sahip olduğu, antiferromagnetik etkileşimlerin ise tetranükleer düğümler arasında olduğu belirtilmiştir.



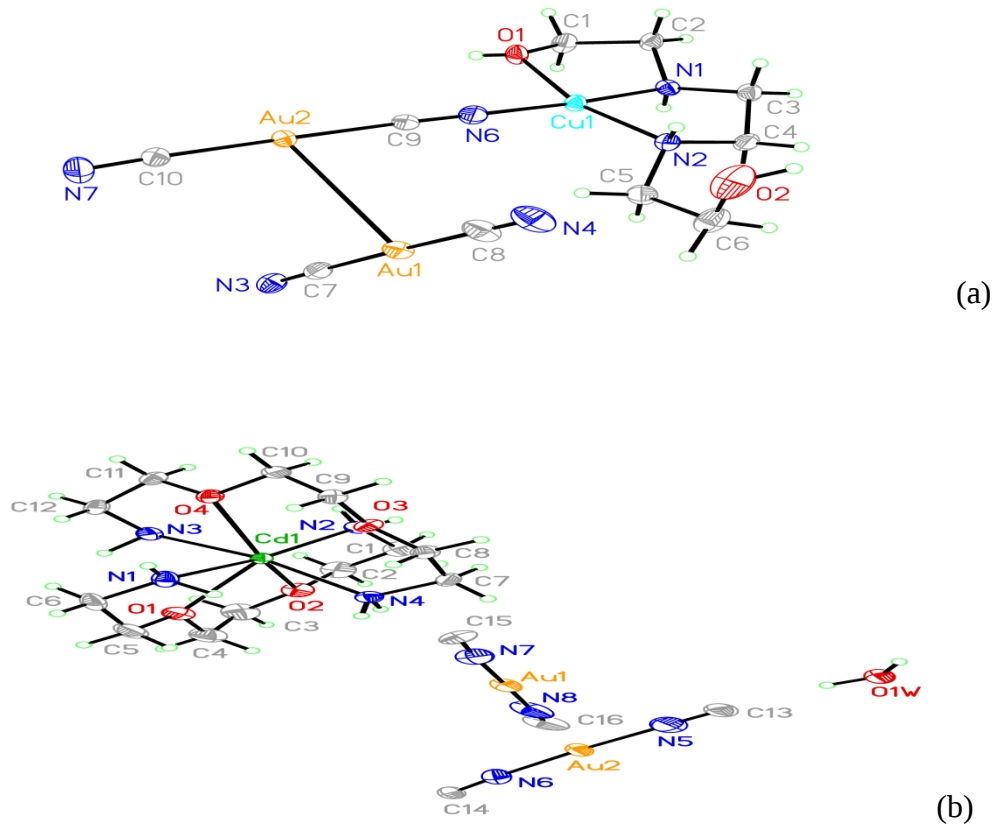
Şekil 2.5.  $[\{Cu_4(mea)_4\}\{Au(CN)_2\}_4.H_2O]$  kompleksinin moleküler yapısı

Wang ve arkadaşları (2005) tarafından siyanido köprülü genel yapısı  $[M(tpymo)_2]_2[Au(CN)_2]_4$  ( $M=Ni$ ,  $tpymo=4,5$ -dihidro-4,4,5,5-tetrametil-2-(pyridin-2-yl)-1H-imidazol-1-yloxy) olan kompleksler sentezlenmiş ve bu komplekslerin kristal yapısı aydınlatılarak komplekslerin magnetik ve spektral özellikleri incelenmiştir.  $[Ni(tpymo)_2]_2[Au(CN)_2]_4$  moleküler yapısı Şekil 2.6' da verilmiştir. Kompleksin eş biçimli monoklinik kristal sistemine ve  $P21/c$  uzay grubuna sahip olduğu belirtilmiştir. Komplekste birbirinden bağımsız iki  $Ni^{II}$  merkezi vardır. Bu iki  $Ni^{II}$  iyonunun çevresindeki koordinasyon geometrisi benzerdir. İki  $[Au(CN)_2]^-$  iyonu  $Ni(tpymo)]^+$  birimine cis konumda bağlanmıştır. 1D zig-zag zincir yapısına sahip olan polimerik komplekste  $[Au(CN)_2]^-$  oligamerleri köprü gibi davranarak polimerik yapının oluşmasına katkı sağlamıştır. Her  $[Au(CN)_2]^-$  oligameri (Au(3)-Au(1)-Au(2)-Au(4)) dizilimi göstermiştir. Au...Au arasındaki mesafe aurofilik etkileşim sayesinde van der Waals atom yarıçapı toplamından (3,60 Å) daha kısa bir uzunluk olan 3,339 Å olarak rapor edilmiştir. Kompleksin güçlü ferromagnetik özellik sergilediği aynı zamanda her iki kompleksinde oda sıcaklığında lüminesans özellik sergilediği belirtilmiştir.



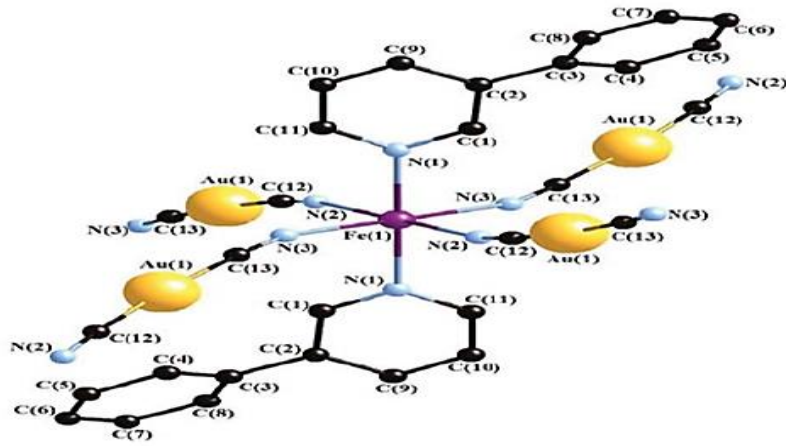
Şekil 2.6. 1D zig-zag zincirli  $[\text{Ni}(\text{tpymo})_2]_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_4$  kompleksinin moleküler yapısı

Bu tez çalışmasında kullanılan *hydeten* ve *N-bishydeten* ligandları ile benzer verici atomlara sahip *edba* (2,2'-(etilendioksi)bis(etilamin)) ve *bishydeten* (*N,N'*-bis(2-hidroksietil)etilendiamin) ligandları kullanılarak çeşitli özelliklere sahip yeni  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  kompleksleri Karadağ ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir (Yayınlanmamış çalışma). *IR*, Termik analiz, element analizi, ve X-ışını tek kristal analiz teknikleri kullanılarak yapısı aydınlatılan  $[\text{Cd}(\text{edbea})_2][\text{Au}(\text{CN})_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ve  $[\text{Cu}(\text{bishydeten})][\text{Au}(\text{CN})_2]_2$  komplekslerinin sırasıyla monomerik ve polimerik yapıda olduğu tespit edilmiştir (Şekil 2.7.).  $P2_1/n$  ve  $P2_1/c$  uzay grubuna sahip komplekslerde  $\text{Au} \dots \text{Au}$  etkileşiminin olduğu ve  $[\text{Cu}(\text{bishydeten})][\text{Au}(\text{CN})_2]_2$  kompleksinin polimerik yapı oluşturmada büyük rol oynadığı belirtilmiştir. Bu çalışmalara ilave olarak komplekslerin antikanser, antibakteriyel ve antifungal aktivite çalışmalarının yapıldığı bildirilmiştir.



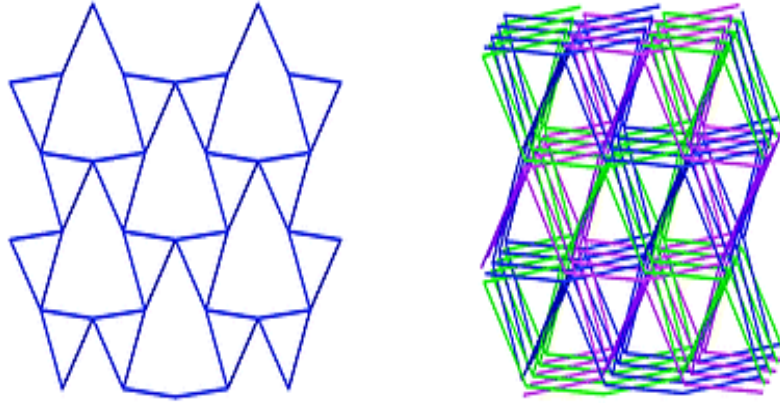
Şekil 2.7.  $[\text{Cu}(\text{bishydeten})][\text{Au}(\text{CN})_2]_2$  (a)  $[\text{Cd}(\text{edbea})][\text{Au}(\text{CN})_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (b) komplekslerinin moleküler yapısı

$\text{Fe}^{\text{II}}(3\text{-fenilpiridin})_2[\text{Au}^{\text{I}}(\text{CN})_2]_2$  polimerik kompleksinin moleküler yapısı Şekil 2.8’de verilmiştir. Monoklinik kristal sistemine ve P2/c uzay grubuna sahip olan kompleksin,  $\text{Fe}^{\text{II}}$  atomuna dört siyanido ligandı ekvatorial düzlemde ve 3-fenilpiridin ligandının ise aksenal konumda koordine olarak oktehdral bir geometri kazandığı belirtilmiştir (Yoshida ve ark., 2011).  $\text{Au}^{\text{I}}$  atomuna iki siyanido ligandı trans konumda bağlanırken, kompleksde bulunan iki tane 3-fenilpiridin ligandının  $\text{Fe}^{\text{II}}$  atomunda trans konumundaki konformasyonu benimsediği belirtilmiştir.  $\text{Fe}^{\text{I}}\text{-NC-Au}^{\text{I}}\text{-CN-Fe}^{\text{I}}$  bir boyutlu dalgalı zincirde  $\text{Fe}\dots\text{Fe}$  uzaklığı 300 K’de 10,116 Å (90 K’de 9,807 Å) olduğu bulunulmuş ve ligandın sahip olduğu bu konformasyonunun sıcaklığa bağlı olduğu bildirilmiştir. Kompleksde  $\text{Au}\dots\text{Au}$  etkileşiminin kuvvetli olduğu ve kompleksin polimerik yapı oluşturmada büyük rol oynadığı belirtilmiştir.



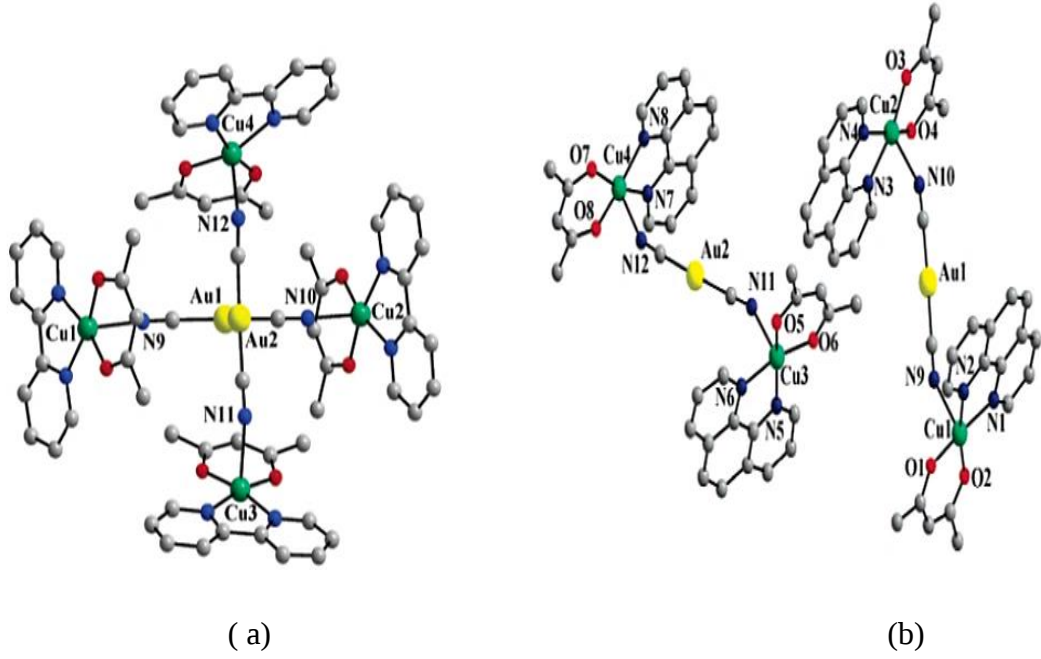
Şekil 2.8.  $\text{Fe}^{\text{II}}(3\text{-fenilpiridin})_2[\text{Au}^{\text{I}}(\text{CN})_2]_2$  kompleksinin moleküler yapısı

$\{\text{Cd}(\text{bipy})[\text{Au}(\text{CN})_2]_2\}_n$  ve  $\{\text{Cd}(\text{phen})[\text{Au}(\text{CN})_2]_2(\text{H}_2\text{O})\} \cdot i\text{PrOH}\}_n$  (*bipy* = 2,2'-bipiridin, *phen* = 1,10-fenantrolin) formülüne sahip iki yeni siyanido köprülü heterobimetalik koordinasyon polimerleri  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  yapı bloğu kullanılarak sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir (Guo ve ark., 2009). Kiral  $\text{P3}_1$  12 uzay grubuna sahip olduğu belirlenen  $\{\text{Cd}(\text{bipy})[\text{Au}(\text{CN})_2]_2\}_n$  kompleksinin özgün üçe bükülmüş iç içe geçiş yapan kuvars benzeri 3D boyutlu ağlara sahip olduğu (Şekil 2.9.) ve yapının aurofilik etkileşimler ile desteklenmediği belirtilmiştir.  $\{\text{Cd}(\text{phen})[\text{Au}(\text{CN})_2]_2(\text{H}_2\text{O})\} \cdot i\text{PrOH}\}_n$  kompleksinin ise  $\text{C2/c}$  uzay grubuna sahip olduğu rapor edilmiştir. Kompleksde 1D zigzag zincir yapısı ve sıralanmış uzun 2D boyutlu yapılarının olduğu belirtilmiş, komplekste meydana gelen bu supramoleküler yapının oluşumunda aurofilik etkileşimlerin önemli bir rol oynadığı vurgulanmıştır. Komplekslerde meydana gelen bu farklı yapılanmaların yüksek ihtimal ile *bipy* ve *phen* liganlarının sterik engellerinden kaynaklanmış olacağı düşünülmüştür. Ayrıca  $\{\text{Cd}(\text{phen})[\text{Au}(\text{CN})_2]_2(\text{H}_2\text{O})\} \cdot i\text{PrOH}\}_n$  kompleksinin fotölüminesans spektrumlarında oda sıcaklığında güçlü emisyon bandlarının ( $\lambda_{\text{max}} = 524 \text{ nm}$ ) meydana geldiği belirtilmiştir.



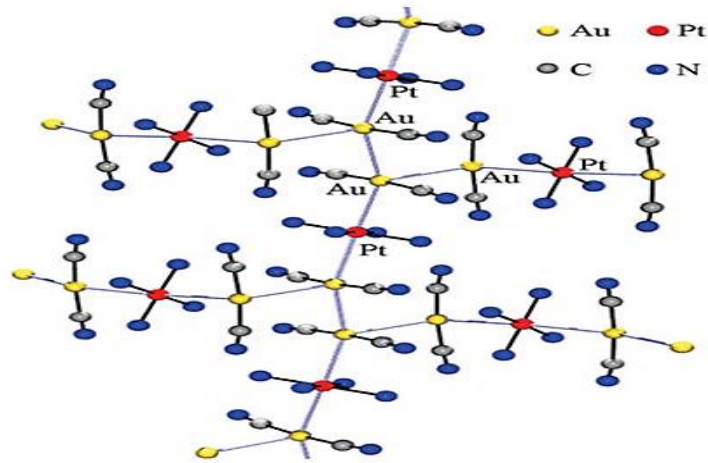
Şekil 2.9. 3D boyutlu  $\{Cd(bipy)[Au(CN)_2]_2\}_n$  kompleksinin zincir yapısı

*Acac*, *phen*, *sal* ve *bipy* ligandları kullanarak sentezlenen,  $[\{Cu(acac)(bipy)\}_2\{Au(CN)_2\}]^+$  (a) ve  $[\{Cu(acac)(phen)\}_2\{Au(CN)_2\}]^+$  (b) ve komplekslerinin tek kristal yapısını inceleyen Madalan ve arkadaşları (2006), (a) kompleksinin trinükleer ızgara görünümlü supramoleküler bir katyon, (b) kompleksinin ise trinükleer supramoleküler zincirli bir kompleks katyonu olduğunu rapor etmişlerdir (Şekil 2.10.). Ayrıca  $[\{Cu(acac)(bipy)\}_2\{Au(CN)_2\}]^+$  kompleksinin istiflenmesinde  $d^{10}-d^{10}$  (aurofilik etkileşimin) yanı sıra  $\pi-\pi$  istiflenmesinin büyük rol oynadığı belirtilmiş ve Au...Au mesafesi 3,294 Å olarak rapor edilmiştir.  $[\{Cu(acac)(phen)\}_2\{Au(CN)_2\}]^+$  kompleksinin istiflenmesinde ise  $Au^I$  iyonunun bulunduğu birçok komplekste gözlemlenen aurofilik etkileşimin ( $d^{10}-d^{10}$ ) bu komplekste bulunmadığı rapor edilmiştir. Kompleksin supramoleküler zincir yapısının oluşmasında  $\pi-\pi$  istiflenmesinin yanı sıra bakır iyonlarına bağlı organik ligandlar arasında meydana gelen aromatik etkileşimlerin etkili olduğu belirtilmiştir.



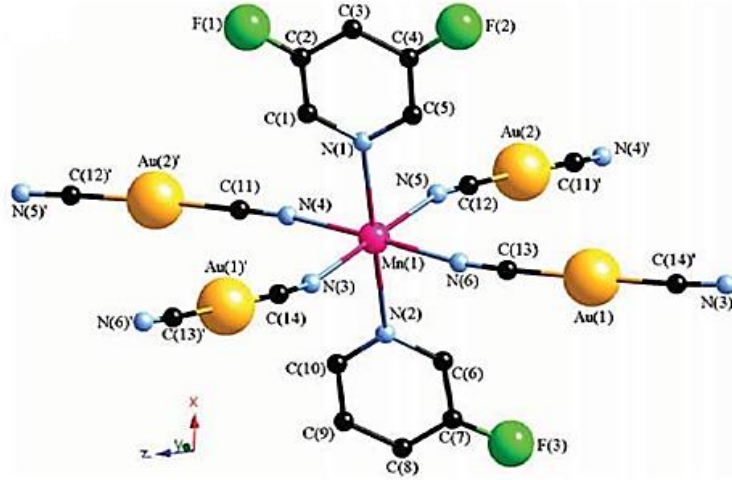
Şekil 2.10.  $[\{\text{Cu}(\text{acac})(\text{bipy})\}_2\{\text{Au}(\text{CN})_2\}]^+$  (a) ve  $[\{\text{Cu}(\text{acac})(\text{phen})\}_2\{\text{Au}(\text{CN})_2\}]^+$  (b) komplekslerinin moleküler yapısı

Leznoff ve arkadaşları (2005) tarafından amonyak ligandı kullanılarak Pt ve Au merkezli  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Au}(\text{CN})_2]_2$  kompleksinin sentezi gerçekleştirilmiştir ( Şekil 2.11).  $d^8-d^{10}$   $\text{Pt}^{\text{II}}$ -  $\text{Au}^{\text{I}}$  zincir dizilimi gösteren kompleksin X-ışını tek kristal yapısının çözümlendiği ve lüminesans özelliklerinin incelendiği belirtilmiştir. Kompleks  $\text{Pt}^{\text{II}}$ -  $\text{Au}^{\text{I}}$  ve  $\text{Au}^{\text{I}}$ -  $\text{Au}^{\text{I}}$  metal-metal atomları tarafından oluşturulan bağlar sonucunda 2D boyutlu bir yapı kazanmıştır. Kompleksde  $\text{Au}^{\text{I}}$ - $\text{Au}^{\text{I}}$  metal atomları arasında ki mesafelerin 3,331 Å ile 3,19 Å arasında değiştiği bildirilmiştir. Ayrıca, bu altın/platin polimerik kompleksin soğutulduğunda 443 nm’de lüminesans özellik gösterdiği rapor edilmiştir.



Şekil 2.11.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Au}(\text{CN})_2]_2$  kompleksinin moleküler yapısı

Monoklinik kristal sistemine ve P2/c uzay grubuna sahip olduğu belirlenen  $\text{Mn}^{\text{II}}(3\text{-floropiridin})_2[\text{Au}^{\text{I}}(\text{CN})_2]_2$  kompleksi Kosone ve arkadaşları (2009) tarafından sentezlenmiştir. Kompleks X-ışını yapı analizi, IR ve element analizi çalışmaları ile karakterize edilmiştir. Kompleksin kristal verileri,  $\text{Mn}^{\text{II}}$  merkezinin bozulmuş oktehdral geometriye sahip olduğunu ve ekvatoryal düzlemde  $\text{CN}^-$  gruplarının dört azot atomu bu merkezlere bağlanmış olduğunu belirtmektedir. İki 3-floropiridin ligandının ise oktehdral metal merkezine eksenel konumda yerleştiği belirtilmiştir. Komplekste Au...Au etkileşimlerinin çok kuvvetli oldukları ve kristal paketlenmenin de kuvvetli Au...Au etkileşimleri ile meydana geldikleri belirlenmiştir. Ayrıca kompleksin oda sıcaklığında güçlü floresans emisyonlar gösterdiği rapor edilmiştir (Şekil 2.12.)



Şekil 2.12.  $\text{Mn}^{\text{II}}(3\text{-floropiridin})_2[\text{Au}^{\text{I}}(\text{CN})_2]_2$  kompleksinin moleküler yapısı

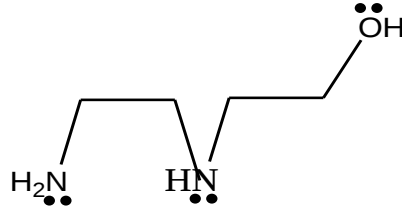
Heterobimetalik  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Au kompleksleri *cyclen* (1,4,7,10-tetraazacyclododecane), *pyz* (piperazin) ligandları kullanılarak sentezlenmiştir. Komplekslerin X-ışını analizi, IR analizi gibi yapı karakterizasyon çalışmalarına ilave olarak magnetik özellikleri araştırılmıştır. Bu komplekslerden  $\text{Cu}(\text{cyclen})[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$  kompleksindeki her bakır merkezinin kare düzlem geometriyi benimsediği ve iki piperazin ligandına bağlı olduğu rapor edilmiştir. Buna ilave olarak iki  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  iyonunun bu merkezlere trans konumda olduğu belirtilmiştir. Kompleks yapısının 2D kıvrımlı tabakalar oluşturduğu, bu oluşuma altın atomları arasındaki etkileşimlerin de katkı sağladığı bildirilmiştir. Kompleksin IR spektrumunda, çıkış maddesini oluşturan  $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$  sahip olduğu  $\nu(\text{CN})$  pikinden ( $2138 \text{ cm}^{-1}$ ) daha yüksek frekanslarda ( $2206 \text{ cm}^{-1}$  ve  $2157 \text{ cm}^{-1}$ ) iki siyanido pikinin gözlemlendiği bildirilmiştir (Yeung ve ark., 2000).

## 2.5. Çalışmada Kullanılan Nötral Ligandlar ve Bunların Literatür Araştırması

Bu bölümde çalışmalarda kullanılan *hydeten* ve *N-bishydeten* ligandlarının koordinasyon davranışları ve literatürde sentezlenen kompleksleri incelenmiştir.

### 2.5.1. N-(2-hidroksietil)-etilendiamin [2-(2-aminoetilamino)-etanol] (*hydeten*)

Oda sıcaklığında renksiz bir sıvı olan *N*-(2-hidroksietil-etilendiamin) (*hydeten*), kaynama noktası 238-240 °C aralığında değişen ve molekül ağırlığı 104,15 g/mol olan organik nötral bir ligandır (Anonim, 2014b). Etanol ve metanolde yüksek çözünürlük sergilemektedir. *Hydeten*, iki azot bir oksijen olmak üzere üç elektron verici atoma sahiptir ve bu üç farklı atomu ile metale koordine olabilecek yapıda bir ligandır (Şekil 2.13.).

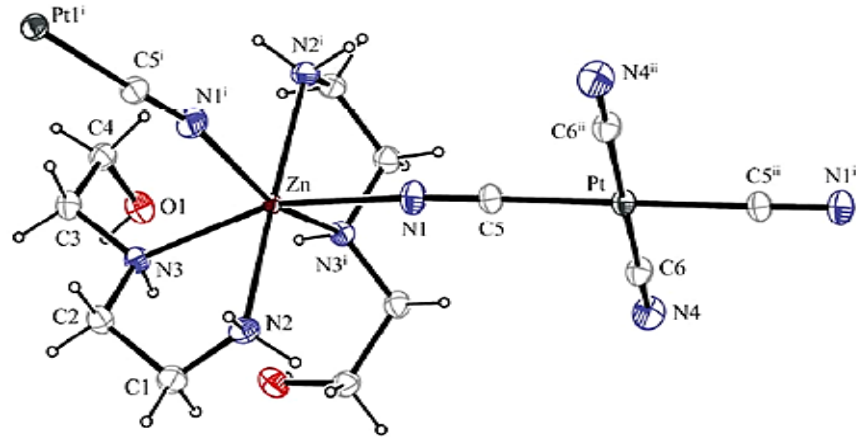


Şekil 2.13. *Hydeten* ligandının açık yapısı

Ligandın iki azot atomu üzerinden metale koordine olması en olası durumdur ve iki dişli davranarak şelat bir yapı oluşturur bu durum ise kompleksin kararlılığını arttırmaktadır. Nadiren görülen bir durum ise, *hydeten* 'nin tüm verici atomlarından bağlanarak üç dişli bir ligand olarak davranmasıdır (Paşaoğlu ve ark., 2005).

*Hydeten* kullanarak sentezlenen  $[\text{Cd}(\text{hydeten})_2\text{Ni}(\text{CN})_4]$  kompleksinin tek kristal yapısı aydınlatılmış ve kompleksin 2,2-*CT* zincir yapısında olduğu Karadağ ve arkadaşları (2004) tarafından ortaya çıkarılmıştır. *Hydeten* 'nin amin ve oksijen grupları arasında *HB* etkileşimlerinin olduğu belirtilmiştir.

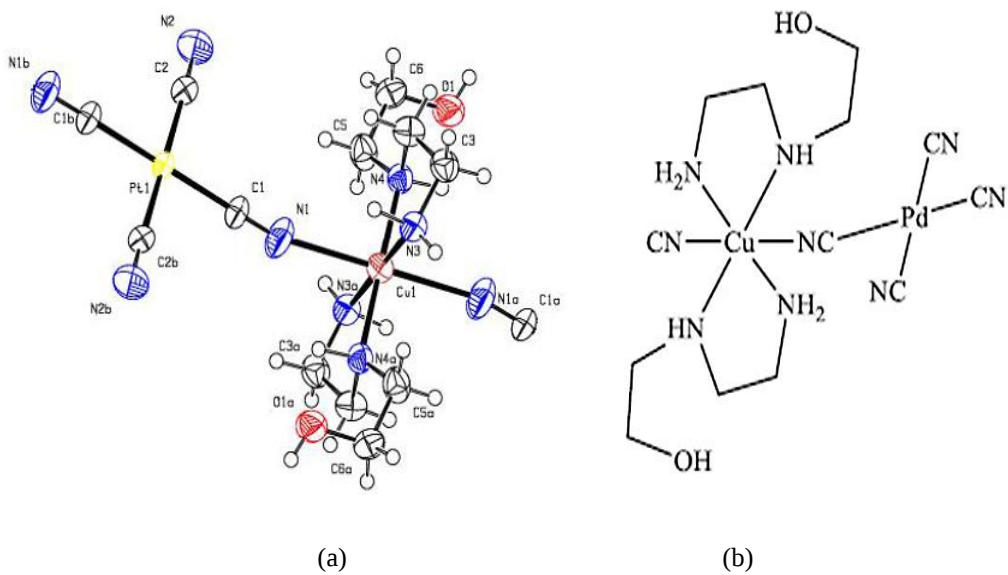
Karadağ ve arkadaşları tarafından *hydeten* kullanılarak  $\text{Pd}^{\text{II}}$  (2007) ve  $\text{Pt}^{\text{II}}$  (2008) merkezli siyanido köprülü polimerik yapılar sentezlenmiştir. Bu komplekslerden  $[\text{Zn}(\text{hydeten})_2\text{Pt}(\text{CN})_4]$  kompleksinin X-ışını yapı analizi ile elde edilen verileri ışığında, iki *hydeten* 'nin  $\text{Zn}^{\text{II}}$  merkezine koordine olduğu ve N- uçlarından bağlanarak iki dişli şelat yapı oluşturdıkları rapor edilmiştir. Şekil 2.14. verilen kompleksin köprü siyano gruplarının *cis* pozisyonda ve diğer siyano gruplarının *trans* pozisyonda olduğu 2,2-*CT* zincir yapısında olduğu belirtilmiştir.  $[\text{Zn}(\text{hydeten})_2\text{Pd}(\text{CN})_4]$  kompleksinin de 2,2-*TT* zincir yapısına sahip olduğu belirtilmiştir. Ayrıca Karabulut ve arkadaşları tarafından (2008) kompleksin  $\text{Cu}^{\text{II}}$  katkılanması sonucunda elde edilen yapısının *EPR* ve optik absorpsiyon spektroskopisi çalışmaları yapılmıştır.



Şekil 2.14.  $[\text{Zn}(\text{hydeten})_2\text{Pt}(\text{CN})_4]$  kompleksinin molekül yapısı

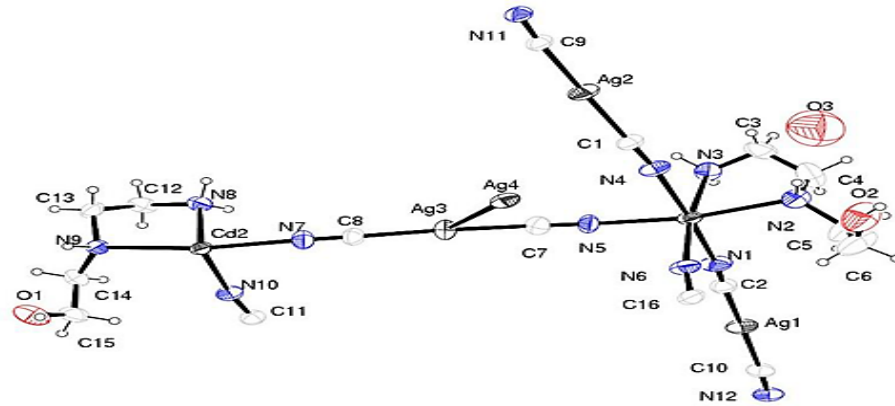
Yakuphanoglu ve arkadaşları (2006)  $[M(hydeten)_2Pd(CN)_4]$  ( $M^{II} = Zn$  ve  $Cd$ ) genel formüllü iki kompleksin termik bozunma basamaklarını incelemişlerdir.  $Cd^{II}$  merkezli kompleksin termik kararlılığının  $Zn^{II}$  merkezli olan kompleksten daha yüksek olduğunu belirtmişlerdir. Bu çalışmalara ilave olarak, DTA ve TG verileri kullanılarak komplekslerin aktivasyon enerjisi, entalpi ve termik kararlılık gibi termal analitik verileri hesaplanmıştır.

$[M(hydeten)_2Pt(CN)_4]$  (Karadağ ve ark., 2009) ve  $[M(hydeten)_2Pd(CN)_4]$  (Karadağ, 2007) ( $M^{II} = Ni$  ve  $Cu$ ) genel formüllü komplekslerin sentez çalışmaları ve bazı spektroskopik özellikleri incelenmiştir.  $Cu^{II}$ - $Pd^{II}$  ve  $Cu^{II}$ - $Pt^{II}$  merkezli komplekslerin daha önce sentezlenen ve X-ışını tek kristal yapısı aydınlatılmış olan  $[Zn(hydeten)_2Pd(CN)_4]$  kompleksi ile benzer yapıya sahip olduğu belirtilmiştir (Şekil 2.15.).  $Cu^{II}$ - $Pt^{II}$  merkezli kompleksinde meydana gelen 3D ağların *hydeten*’ler ile kompleksin komşu zincirlerinin hidrojen bağları oluşturması sonucu meydana geldiği belirtilmiştir. Ayrıca bu kompleksin 10-305 K sıcaklık aralığında gerçekleştirilen manyetik ölçümleri kompleksin antiferromanyetik davranış gösterdiğini ortaya koymuştur.  $Pd^{II}$  merkezli komplekslerin  $UV_{gör}$  spektroskopisi çalışmalarında ise her iki kompleksin  $UV_{gör}$  bölge spektrumlarında paramanyetik metal merkezlerin ( $Ni^{II}$  ve  $Cu^{II}$ ) *d-d* geçişlerine karşılık gelen bandların gözlemlendiği rapor edilmiştir.



Şekil 2.15.  $[Cu(hydeten)_2Pt(CN)_4]$  (a) ve  $[Cu(hydeten)_2Pd(CN)_4]$  (b) komplekslerinin molekül yapısı

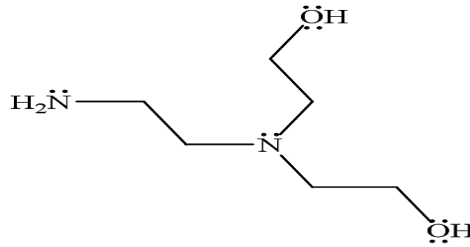
*Hydeten* kullanılarak  $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-Ag}^{\text{I}}$  ve  $\text{Cd}^{\text{II}}\text{-Ag}^{\text{I}}$  metal merkezli  $[\text{Ni}(\text{hydeten})_2\text{Ag}(\text{CN})_2][\text{Ag}(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  ve  $[\text{Cd}_2(\text{hydeten})_2\text{Ag}_4(\text{CN})_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$  komplekslerinin sentezi gerçekleştirilmiştir (Korkmaz, 2014). Bu komplekslerden  $[\text{Cd}_2(\text{hydeten})_2\text{Ag}_4(\text{CN})_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$  kompleksi X-ışını, *FT-IR*, element ve termal analiz çalışmaları ile karakterize edilmiştir. Şekil 2.16. görülen kompleksin yapısında bulunan *hydeten*'nin iki *N*- ucunu kullanarak iki dişli ligant olarak davrandığı belirtilmiştir. Kompleksin monoklinik kristal sistemine ve  $\text{P2}_1/\text{c}$  uzay grubuna sahip olduğu, bir *hydeten* ve dört  $\text{CN}^-$  ile oktahedral geometride çevrelenen  $\text{Cd}^{\text{II}}$  iyonlarının, zincir içi ve zincirler arası köprüler kuran  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  birimleri ile birbirine bağlanması neticesinde meydana geldiği rapor edilmiştir. Komplekste arjentofilik etkileşim sonucu ( $d^{10}\text{-}d^{10}$ ) oluşan,  $\text{Ag}\dots\text{Ag}$  mesafelerinin 3,136-3,194 Å aralığında değiştiği ve bu  $\text{Ag}\dots\text{Ag}$  etkileşimlerinin kristal istiflenmesinde etkili olduğu belirtilmiştir.



Şekil 2.16.  $[\text{Cd}_2(\text{hydeten})_2\text{Ag}_4(\text{CN})_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin molekül yapısı

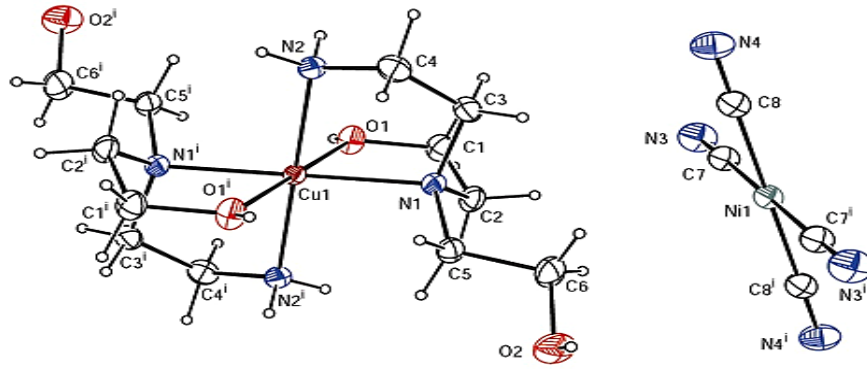
### 2.5.2. *N,N*-Bis(2-hidroksietil)-etilendiamin (*N-bishydeten*)

Şekil 2.17' de görülen,  $H_2NCH_2CH_2N(CH_2CH_2OH)_2$  kapalı formülüne sahip sıvı halde bulunan *N-bishydeten*, 148,21 g/mol molekül ağırlığına ve 1,069 g/ml yoğunluğa sahip şeffaf, organik nötral bir liganttır. *N-bishydeten* ikisi azot ve diğer ikisi oksijen olmak üzere toplam dört verici atoma sahiptir. *N-bishydeten*, sahip olduğu bu N- veya O- atomları üzerinden bir, iki, üç ve dört dişli ile metallere bağlanarak farklı şekillerde koordine olabilmektedir.

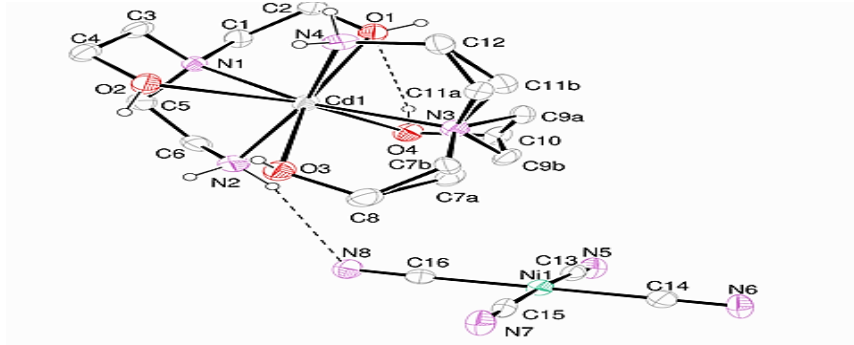


Şekil 2.17. *N-bishydeten* ligandının açık yapısı

Karadağ ve arkadaşları tarafından (2012),  $[M^II_m(N-bishydeten)_nNi(CN)_4]$  ( $m=1,2$  ve  $n=1,2$ ) ( $M^II= Ni, Cu, Zn, Cd$ ) genel yapısına sahip komplekslerin sentezi gerçekleştirilmiş ve çeşitli yöntemlerle karakterize edilmiştir. Sentezlenen komplekslerden  $[Cu(N-bishydeten)_2Ni(CN)_4]$  ve  $[Cd(N-bishydeten)_2Ni(CN)_4]$  komplekslerinin yapıları X-ışınımı kırınımı yöntemiyle aydınlatılmış ve her iki kompleksin de anyon ve kation birimlerden oluşan monomerik yapıya sahip oldukları tespit edilmiştir.  $Cu^{II}$  merkezli komplekse bağlı olan *N-bishydeten*'nin iki N atomu ve bir O atomu üzerinden metale koordine olarak üç dişli ligand olarak davrandığı rapor edilmiştir (Şekil 2.18.).  $Cd^{II}$  merkezli kompleksin yapısında bulunan *N-bishydeten*'lerin ise tüm verici atomları ile metale koordine olarak dört dişli bir ligand karakteri sergilediği belirtilmiştir (Aslan, 2008), (Şekil 2.19.).



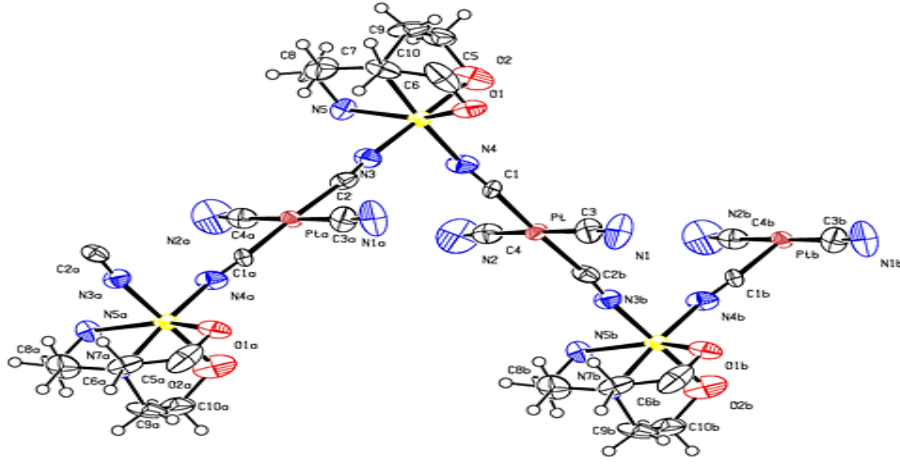
Şekil 2.18.  $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})_2\text{Ni}(\text{CN})_4]$  kompleksinin molekül yapısı



Şekil 2.19.  $[\text{Cd}(\text{N-bishydeten})_2\text{Ni}(\text{CN})_4]$  kompleksinin molekül yapısı

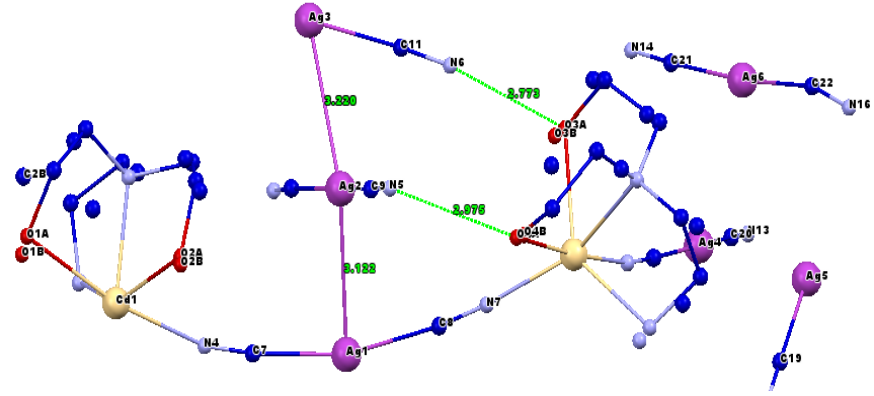
Aslan Korkmaz ve arkadaşları (2013a),  $\text{Pd}^{\text{II}}$  merkezli  $[\text{Ni}(\text{N-bishydeten})\text{Pd}(\text{CN})_4]$ ,  $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Pd}(\text{CN})_4]$ ,  $[\text{Zn}(\text{N-bishydeten})\text{Pd}(\text{CN})_4]$  ve  $[\text{Cd}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Pd}(\text{CN})_4]$  ve  $[\text{Ni}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Pt}(\text{CN})_4]$ ,  $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})\text{Pt}(\text{CN})_4]$  ve  $[\text{Cu}_2(\text{N-bishydeten})_2\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Aslan Korkmaz, 2013b) siyanido köprülü yapıları sentezlemişlerdir. Komplekslerin yapılarını aydınlatılarak, bu komplekslerin çeşitli özellikleri incelenmiştir.

Bu komplekslerden  $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})\text{Pt}(\text{CN})_4]$  (Şekil 2.20.). kompleksinin,  $\text{Cu}^{\text{II}}$  ve  $\text{Pt}^{\text{II}}$  iyonlarının köprü  $\text{CN}^-$  gruplarıyla birbirlerine bağlanmasıyla  $-\text{Cu}(\text{N-bishydeten})-\text{NC}-\text{Pt}(\text{CN})_2-\text{CN}-\text{Cu}(\text{N-bishydeten})-$  şeklinde dizilim gösteren 1D polimerik zincir yapısına sahip olduğu belirtilmiştir. Polimerik komplekste *N-bishydeten*'in,  $\text{NH}_2^-$ , N-, O- ve O' uçlarından koordine olarak dört dişli ligand olarak davranmış olduğu rapor edilmiştir.



Şekil 2.20.  $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})\text{Pt}(\text{CN})_4]$  kompleksinin molekül yapısı

İçerisinde *N-bishydeten*'nin de bulunduğu yardımcı ligandlar kullanılarak yardımcı metalleri  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Zn}^{\text{II}}$  ve  $\text{Cd}^{\text{II}}$  metalleri olan  $\text{Ag}^{\text{I}}$  metal merkezli bir dizi yeni siyanido köprülü kompleks sentezlenmiştir (Korkmaz, 2014). *N-bishydeten*'nin kullanıldığı ve yapısı X-ışını kırınımı tekniği ile aydınlatılan  $[\text{Cd}(\text{N-bishydeten})]_4[\text{Ag}(\text{CN})_2]_8[\text{Ag}(\text{CN})]_2$  kompleksinde  $\text{Cd}^{\text{II}}$  metal merkezine bağlanmış olan *N-bishydeten*'nin tüm verici (N-, N', O-, ve O'-) atomlarıyla koordine olarak dört dişli ligand olarak davrandığı rapor edilmiştir (Şekil 2.21.). Bir boyutlu koordinasyon polimerinin, bir *N-bishydeten* ve iki  $\text{CN}^-$  ligandıyla oktahedral geometride çevrelenen  $\text{Cd}^{\text{II}}$  iyonlarının, zincir içi köprüler kuran  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  yapı bloklarıyla birbirine bağlanması sonucunda meydana geldiği belirtilmiştir.



Şekil 2.21.  $[\text{Cd}(\text{N-bishydeten})]_4[\text{Ag}(\text{CN})_2]_8[\text{Ag}(\text{CN})]_2$  kompleksinin molekül yapısı

Ayrıca literatürde *N-bishydeten* ligandı ile ilgili farklı bazı çalışmalar bulunmaktadır. Bu çalışmalardan birisi Song ve arkadaşları (2001) tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada 2-hidroksi-*N*-(2-hidroksietil)etilamin'den yola çıkılarak 2-Amino-*N,N*-bis(2-hidroksietil)etilamini (*N-bishydeten*) sentezlenmiş, ligandın asitlik sabitleri bulunmuştur. Bir başka çalışma ise *N-bishydeten*'nin literatürde ilaç sentezinde yan grup olarak kullanılmasıdır (Pors ve ark., 2004; Asseline ve ark., 2003; Tian ve ark., 2004). Jocher ve arkadaşlarının (2005) yaptığı çalışmada ise *N-bishydeten*'li oksijen köprülü dinükleer kompleksi 3,5-*di-tert-butylcatekol*'ün yükseltgenmesinde katalizör olarak kullanılmıştır.

## **2.6. Termik Analiz**

Bir maddenin önceden belirlenmiş belli bir sıcaklık programı altında ısıtılıp veya soğutulması sonucunda özelliklerinde meydana gelen fiziksel ve kimyasal değişiklerin incelenmesi, tepkimede absorblanan veya açığa çıkan ısıнын ölçülmesi için kullanılan metotların tümüne termal analiz metotları (TA) denir (Anonim, 2014c). Isıtmayla numunede meydana gelen faz geçişı, erime, süblimleşme, termik bozunma, camısı geçişı, oksitlenme, buharlaşma, heterojen kataliz, katılma ve çift bozunma gibi olaylar TA teknikleri kullanılarak aydınlatılabilir. En çok kullanılan termal analiz yöntemleri ise termogravimetri (TG), türevsel termogravimetri (DTG), diferansiyel termik analiz (DTA), diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) yöntemleridir.

### **2.6.1. Termogravimetri (TG)**

Termogravimetri yöntemi, programlı olarak arttırılan veya azaltılan sıcaklık sonucunda analiz edilecek maddenin kütlesinde meydana gelecek olan değişimleri, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak kaydedilmesine dayanan bir yöntemdir. Elde edilen bu sıcaklık kütle eğrilerine termogram veya termal bozunma eğrileri denilir. TG ile yapısal içeriğı bilinen örneklerin nicel analizleri yapılabilirken yapıları bilinmeyen bileşiklerin bileşimleri de tahmin edilebilir. Ayrıca erime ve kristal-kristal geçişı gibi kütle değişiminin olmadığı faz değişimleri bu yöntemle incelenememektedir.

### **2.6.2. Türevsel Termogravimetri (DTG)**

DTG, zaman veya sıcaklığa bağılı olan TG eğrisinin birinci türevi alınarak kütle değişim hızını ifade eden eğrilerin elde edildiğı yöntemdir. Bu yöntemi termogravimetri yönteminden ayıran ve kullanışlı kılan en büyük faktör bu teknikte belli sıcaklık aralığında gerçekleşen olayların ayırımı ve yorumu TG'ye oranla daha açık ve kolay bir şekilde yapılabilir. Çünkü TG eğrilerinde kütle değişimleri adım şeklinde görülürken, DTG eğrilerinde doruk şeklinde görülür ( Yıldız, 1997).

### **2.6.3. Diferansiyel Termik Analiz (DTA)**

DTA yöntemi, numune ve termal olarak inert olan referans maddeye aynı sıcaklık programı uygulanması sonucunda bu iki madde arasında meydana gelen ısı farkının, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü tekniktir. Bu yöntem ile hem nitel hem de nicel analiz yapılabilir. Bu yöntem, TG yöntemi gibi sadece kütle kaybına bağımlı olmadığı için daha geniş kullanım alanına sahiptir. Isının absorblandığı veya açığa çıktığı her numuneye uygulanabilir. (Anonim, 2014c). TG yönteminden farklı olarak ayrıca bu teknik ile polimerleşme, oksitlenme ve bozunma gibi kimyasal değişimlerin yanında adsorbsiyon, süblimleşme ve erime gibi fiziksel değişimlerde incelenebilir.

### **2.6.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)**

DSC yöntemi, örnek ve referans maddesine aynı sıcaklık uygulanırken, örnekte veya referansda meydana gelecek bir enerji değişikliği durumunda örneğe veya referansa elektrik devre yardımı ile dışarıdan ısı eklenerek her ikisinin aynı sıcaklıkta tutulması temeline dayanan bir yöntemdir. İlave edilen ısı oluşan endotermik veya ekzotermik reaksiyonlar sonucu kaybedilen veya kazanılan ısıyı karşılar. Analiz sonucunda elde edilmiş olan termogram, eklenen ısıнын sıcaklığa karşı çizilen grafiğidir. Bu termogram eğrileri altında kalan alan analizde dışarıdan alınan veya verilen ısı ile doğrudan ilişkilidir. Bu yöntem ile silikatlar, ferritler, killer, oksidler, seramikler ve camlar gibi inorganik bileşiklerin termal davranışları izlenirken, organik bileşiklerin erime, kaynama ve bozunma noktaları basit ve doğru olarak saptanabilmektedir. Ayrıca polimerik maddelerin tanımlanmasında çok geniş bir uygulama alanı bulmaktadır (Anonim, 2014c).

## 2.7. X-Işını Kırınımı (XRD)

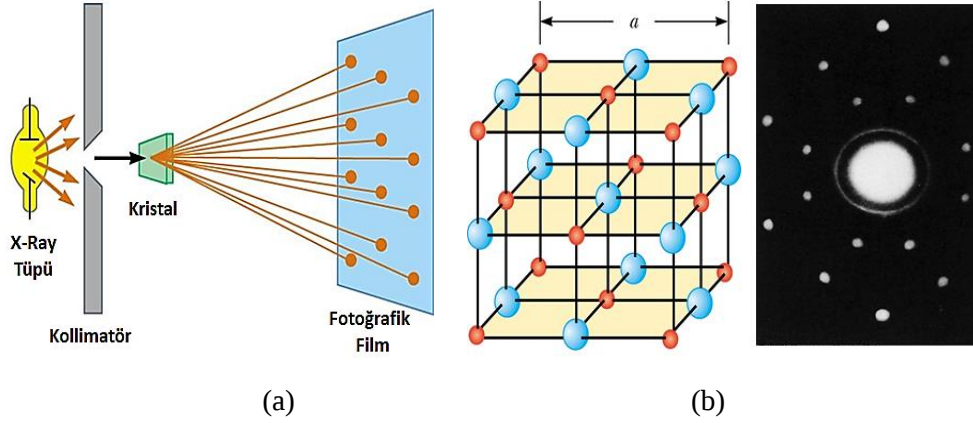
Günümüz görüntüleme yöntemlerinin temelini oluşturan ve bilimde yeni bir çağ açan X-ışınları 1895 yılında Alman Fizik Profesörü Wilhelm Conrad Röntgen tarafından keşfedilmiştir. X-ışınları yüksek enerjili elektronların yavaşlatılması veya atomların iç yörüngelerindeki elektron geçişleri ile meydana gelen dalga boyları 0.1-100 Å arasında değişen elektromanyetik dalgalarlardır.

Kristal yapı, üç boyutlu uzayda düzgün tekrarlanan bir deseni temel alan bir atomik yapıya sahiptir. Bu nedenle katıların kristal yapısı, yapıda bulunan atom gruplarının ya da moleküllerin katıya özgü olacak şekilde geometrik düzende bir araya gelmesi ile oluşur. İlk kez Max van Laue, kristal yapı ve yapı içerisindeki atomların dizilişlerini X-ışını kırınım desenleri kullanarak incelemiştir. Kristallerde X-ışını kırınımı ile kristal hakkında bazı bilgiler elde edilebilmektedir. Bu bilgiler;

- Kristalin yapısının belirlenmesi,
- Kristalin mükemmelliği veya fazın saflığının belirlenmesi,
- Kristalin doğrultularının belirlenmesi,
- Kristalin örgü sabitlerinin belirlenmesi sonucu elde edilen bilgilerdir.

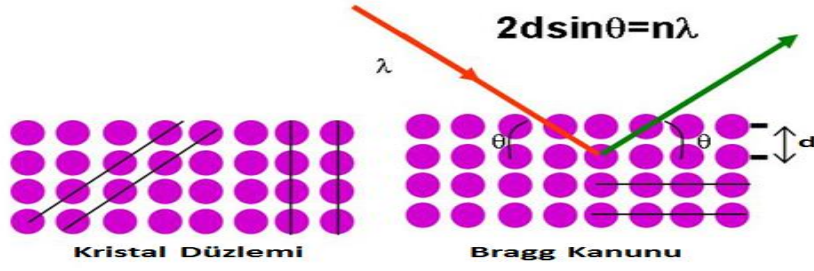
Katıların kristal yapılarını incelemek için en çok kullanılan kırınım tekniği, X ışını kırınımıdır. Bu tekniğin tercih edilmesinin temelinde iki neden bulunmaktadır. Bu nedenlerden ilki X-ışınlarının dalga boyları, yoğunlaştırılmış maddedeki (condensed matter) atomik mesafeler ölçüsündedir ve bu özellik yapısal araştırmalarda kullanılmalarını sağlamaktadır. İkinci neden ise X-ışınlarının yıkıcı olmamasıdır. Bir başka ifade ile incelenen numunenin içeriğini değiştirmemesidir. X-ışınları kristal yapı üzerine düşürüldüğünde, ışınlar katı yüzeyinden küçük geliş açılarıyla tam yansımaya uğrarlar ve ışınlar kristaldeki atomların paralel düzlemleri tarafından saçılırlar (Uyanık, 2011). Kristal yapıdaki bu saçılmalar kırınım olarak adlandırılır ve kırınım çok sayıda atomu içeren saçılmalarla meydana gelmektedir. Kırınıma uğrayan ışına belirli doğrultularda yoğunlaşır. Bu doğrultular kristalin tabakalarından yansıyan dalgalar arasındaki yapıcı girişime karşılık gelir.

Kırınım deseni bir fotoğraf filmi üzerine kaydedilir. Aydınlık nokta dizileri Laue desenleri adını alır (Şekil 2.22.). Kristal yapıları bu noktaların parlaklıkları ve aralarındaki mesafenin analizi ile belirlenir (Uslu, 2014).



Şekil 2.22. (a) X-Ray cihazı çalışma prensibi, (b) NaCl' nin kristal yapısı

X-ışınlarının kristal yapıda kırınımı Bragg Kanunu ile açıklanır ve Bragg kanunun en basit şekli  $n\lambda=2d\sin\theta$  formülü ile verilir (Şekil 2.23.). Orijinal X-ışını demetiyle, kırınıma uğrayan X-ışını arasındaki açı  $\theta$  ile ifade edilirken kristalde atomların oluşturduğu düzlemler arasındaki uzaklıklar  $d$  olarak ifade edilir. Modern X-ışını cihazlarında, kırınıma uğrayan ışının kırınım açısını ve şiddetini ölçen ışınım sayıcılar bulunmaktadır. Böylece kırınım açısı ( $\theta$ )'nın, kırınıma uğrayan ışının şiddetine göre değişimini veren kırınım deseni elde edilir. Desen üzerindeki pik genişliklerine ve zemin şiddetine bakılarak maddenin kristalleşmesi hakkında bilgi edinilir (Uyanık, 2011).



Şekil 2.23. X-ışınlarının kristal düzlemlerinden kırınımı

## 2.8. Kızılötesi (IR) Spektroskopisi

Molekülleri oluşturan atomlar sürekli hareket halinde bulunmaktadır. Moleküllerin sahip olduğu öteleme hareketleri, bir eksen etrafında dönme hareketleri, bir kimyasal bağın uzunluğunun periyodik olarak azalıp çoğalmasına veya moleküldeki açılarının periyodik olarak değişmesine neden olan, eğilme ve gerilme hareketlerini oluşturan titreşim hareketleri vardır. *IR* spektroskopisinin temelinde moleküllerin sahip olduğu bu titreşimler ve *IR* ışığı bulunmaktadır. Kızılötesi spektroskopisi, moleküllerin *IR* ışığını absorpsiyonuyla titreşim ve dönme enerji seviyelerine uyarılmalarının ölçümüne dayanır. *IR* ışınının absorblanabilmesi için bir molekülün titreşim veya dönme hareketi sonucunda dipol momentinde net bir değişim meydana gelmelidir.

*IR* bölgesi,  $4000\text{-}650\text{ cm}^{-1}$  ( $15000\text{-}2500\text{ nm}$ ) aralığında bulunmaktadır. Bu bölgenin  $4000\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$  frekans aralığında, moleküldeki çeşitli fonksiyonel gruplara ait belirgin bantlar görülür.  $1300\text{-}650\text{ cm}^{-1}$  frekans aralığı ise tamamen moleküle özgü yapıdan etkilendiğinden bu frekans aralığına “*parmak izi bölgesi*” denir. Halojen veya ağır metal atomları ağır atom olduklarından bu metallere ait frekanslar da parmak izi bölgesinde gözlenmektedir (Yıldız ve ark., 1997).

### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

#### 3.1. Materyal

Komplekslerin sentezinde  $K[Au(CN)_2]$  (Aldrich),  $Ni(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$  (Alfa Aesar),  $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$  (Aldrich),  $Zn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$  (Aldrich),  $CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$  (Sigma-Aldrich) tuzları ve *N*-(2-hidroksietil)-etilendiamin (*hydeten*) (Aldrich), *N,N*-bis(2-hidroksietil)-etilendiamin (*N-bishydeten*) (Alfa Aesar), ligandları kullanılmıştır. Komplekslerin sentezi etanol, metanol, asetonitril, izopropil alkol ve su çözücülerinde gerçekleştirilmiştir.

#### 3.2. Kullanılan Cihazlar

1. Element Analizi: Komplekslerin element analizleri (C, H ve N) İnönü Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda (*LECO, CHNS-932*) yaptırılmıştır.
2. Kızılötesi (*IR*) Spektroskopisi: Komplekslerin *IR* spektrumları, Gaziosmanpaşa Üniversitesi Kimya Bölümünde “*Jasco FT-IR 340*” model spektrofotometre cihazı ile 4000-400  $cm^{-1}$  aralığında kaydedilmiştir.
3. *XRD* tekniği: *X*-ışınları tek kristal kırınım verileri Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fizik Bölümü'nde toplanmıştır. Ondokuz Mayıs Üniversitesi'nde yapılan çalışmada *STOE IPDS-II difraktometresi* kullanılarak veriler toplanmıştır. Yapı direkt *SHELXS-97* programı kullanılarak çözülmüş ve doğrudan metodu *SHELXS-97* programı ve  $F^2$ ’ye bağlı tam matriksler en küçük kareler metoduyla arıtılmıştır. Moleküler şekiller ise *ORTEPIII* ve *Mercury 3.3* programı kullanılarak elde edilmiştir.

4. Termik Analiz: Komplekslerin termik analizleri Gaziosmanpaşa Üniversitesi Kimya Bölümü’nde bulunan “*Perkin-Elmer Diamond TG/DTA*” model termik analiz cihazıyla yapılmıştır. TG, DTG ve DTA eğrileri, Pt krozede, 5-10 mg örnek kullanılarak, 10 °C/dak ısıtma hızında ve N<sub>2</sub> atmosferinde eş zamanlı olarak kaydedilerek elde edilmiştir.
5. Antikanserojen Çalışma: Gaziosmanpaşa Üniversitesi Biyoloji Bölümü Molekülerbiyoloji Laboratuvarı’nda yapılmıştır.
6. Antibakteriyel Çalışma: Gaziosmanpaşa Üniversitesi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi Biyomühendislik Bölümü Laboratuvarı’nda yapılmıştır.
7. Antifungal Çalışma: Gaziosmanpaşa Üniversitesi Ziraat Fakültesi Bitki Koruma Bölümü Fitopatoloji Laboratuvarı’nda yapılmıştır.

### 3.3. Yöntem

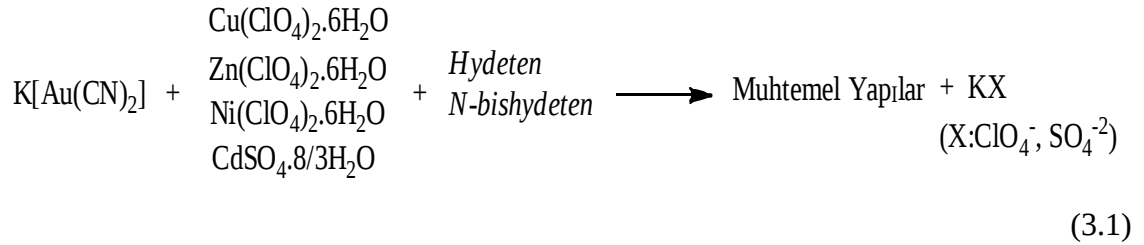
#### 3.3.1. Sentez

Yeni disiyanidoaltın(I) içeren komplekslerin sentez çalışmaları çoğu zaman “tuğla ve harç” yöntemi kullanılarak yapılmıştır. “Tuğla ve harç” yönteminden farklı olarak metal tuzu çözeltilerinin ince deney tüpleri içinde yavaş yavaş difüze olması ile ara fazda kompleks maddelerin oluşumunun sağlandığı tabakalama yöntemi de kullanılmıştır.

“Tuğla ve harç” yönteminde; siyanido kompleks anyonu  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  “harç” olarak adlandırılırken, metal tuzu ve yardımcı ligand ile oluşturulan  $[\text{M}(\text{L})_2]^{2+}$  katyonik kısma “tuğla” denilmektedir. Bu yöntemde ilk olarak su-alkol karışımında hazırlanan 1 mmol  $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$  metal tuzunun berrak çözeltisine, 1 mmol ikinci metal tuzu  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ ,  $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$  ilave edilmiştir.

Elde edilen bu metal tuzlarının çözeltisi üzerine alkolde hazırlanan yardımcı ligandlar *hydeten* veya *N-bishydeten* (1 mmol veya 2 mmol) çözeltisi ilave edilmiştir. Yardımcı ligand ilavesi ile renk değiştiren bu çözeltilerin oda şartlarında kristallenmeye bırakılması sonucunda toz ve kristal yapılarda oluşabilen yeni disiyanidoaltın(I) içeren kompleksler elde edilmiştir.

Bu işlemlerin sonucunda; ikinci metal iyonunun  $Ni^{II}$  ve yardımcı ligandın *hydeten*, ikinci metal iyonunun  $Ni^{II}$ ,  $Cu^{II}$  ve yardımcı ligandın ise *N-bishydeten* olduğu kompleksler toz kristal formunda, diğer kompleksler ise kristal formunda elde edilmiştir. Önerilen reaksiyonlar Şema 3.1’de verilmiştir.



### 3.3.2. Antikanserojen Çalışmalar

#### 3.3.2.1. Hücre Kültürü, Hücre Hatları ve Hücre Hazırlama Prosedürü

Hücre kültürü, hücrelerin kontrollü şartlar altında yetiştirilmesi süreci olup temel ilkesi canlı dokulardan alınan parçaların in vitro (yapay ortam) koşullarda bir hücre hattı oluşturmasını sağlamaktır. Bu hücre hattı flask denen ve içi hücrelerin tutunabileceği materyallerle kaplı olan sıvı besiyeri ortamında idame ettirilir.

Bu tez kapsamında C6 (Sıçan glioma hücreleri), HeLa (İnsan servikal kanser hücreleri) ve HT29 (İnsan kolon kanser hücreleri) kanser hücre hatları kullanılmıştır.

Hücre hazırlama işlemleri ve tüm testler laminar kabinde steril bir ortamda gerçekleştirilmiştir. Hücreler, % 10 (v/v) FBS ve Pen-Strept (10000 U / 10 mg) içeren DMEM besiyeri bulunan (çeşitli tuzlar, tampon maddeleri, aminoasitler, vitaminler ve serum içeren besleyici sıvıların bulunduğu çözelti) flasklarda 37°C sıcaklıkta, % 5 CO<sub>2</sub> ve % 95 nemli hava içeren bir atmosferde 3-4 gün inkübasyona bırakılmıştır. Hücreler konfluent hala geldikten sonra hücre kültüründe kullanılan besiyeri boşaltılmıştır. Hücrelerin flask yüzeyinden ayrılmasını sağlamak için, Flaske 5-6 mL % 0.25'lik Tripsin + EDTA solüsyonunu ilave edilmiştir.

Oluşan hücre süspansiyonu falkon tüplere alınarak üzerlerine (10 ml) taze besiyeri (DMEM) ilave edilmiştir. Besiyeri ilavesi ile Tripsin-EDTA nötralize edilmiştir. Bu hücre süspansiyonları santrifüj edilmiş ve süpertanat kısmı aspire edildikten sonra üzerine taze besiyeri (2 ml) ilave edilerek tekrar süspanse hale getirilmiştir. Hücre sayımı için hücre süspansiyonundan alınan 10 µl hücre, 10 µl tripan mavisi solusyonu ile karıştırılmıştır. Bu karışımın 10 µl'si lam üzerine pipetlenerek hücreler mikroskop altında sayılmış ve hücre konsantrasyonu belirlenmiştir (*Hücre sayısı=5 kuyucukta sayılan toplam hücre sayısı/5 x 2 (tripan blue seyreltme faktörü) x 16 (toplam kare sayısı) x 10.000*). Hücre sayım işleminden sonra yeni bir falkon tüp içinde çalışılacak hücre stok süspansiyonu hazırlanmıştır. Hazırlanan bu hücre süspansiyonundan mikroplate'in her bir kuyusuna 5000 hücre/100 µL olacak şekilde pipetlenmiştir.

Yapılacak olan biyolojik aktivite testine göre mikroplatedeki hücreler üzerine kontrol ve farklı konsantrasyonlardaki test maddelerinin eklenmesinden sonra 37°C'de 24 saat inkübasyona bırakılmıştır.

### 3.3.2.2. BrdU Cell ELİSA Hücre Proliferasyon Deneyi ve Deneysel Prosedürü

ELISA BrdU testi genomik DNA çoğalmasına duyarlı olup, buna paralel olarak hücre çoğalması hakkında bir fikir verir. Test maddeleri ile kanser hücre hatları 24 saat inkübe edildikten sonra bu test protokolü uygulanır. Buna göre, inkübasyonun sonunda ortama bir primidin analogu olan BrdU (5-bromo urasil) eklenir ve 4 saat daha inkübe edilerek, DNA polimerazın BrdU'yu DNA'nın yapısına eklemesi beklenir. Sonra ortama DNA yapısına eklenen BrdU'yu tanıyan antikor eklenir.

Bu antikör üzerinde bir peroksidaz bulunur. Antikora bağılı enzim, ortama eklenen substratı 450-650 nm dalga boyunda maksimum pik veren bir ürüne çevirir. Spektrofotometrede kolorimetrik olarak bu pik değerinde absorbans ölçümü yapılarak % inhibisyon değerleri hesaplanır.

Hücre çoğalma deneyleri 96 kuyulu mikrotatelerde, kolorimetrik BrdU (5-bromo-2'-deoksiüridin) Cell ELISA kiti (Roche) kullanılarak yapılmıştır.

Hazırlanan hücre stoğundan 5000 hücre/kuyu/100 µl olacak şekilde 96 kuyulu steril mikrotatelerin belirlenen kuyularına pipetlenmiştir. Hücre kontrolü için besiyeri, negatif kontrol için çözücü madde olarak kullanılan DMSO, pozitif kontrol için uygun antikanser bileşik olan 5-Florourasil (5-FU) (Sigma F6627) DMSO içerisinde farklı konsantrasyonlarda hazırlanan test maddesi ile aynı konsantrasyonlarda hücreler üzerine ilave edilmiştir. Kuyular son hacim 200 µl olacak şekilde besiyeri ile tamamlanmış ve mikrotate içerisindeki hücreler 37°C, %5 CO<sub>2</sub> ve %95 nemli hava ortamı sağlayan bir inkübatörde 24 saat inkübasyona bırakılmıştır. İnkübasyon işleminden sonra BrdU işaretleme solüsyonu her kuyuya 20 µL eklenmiş ve aynı şartlarda 4 saat tekrar inkübe edilmiştir. Mikrotate tersdüz edilerek içindeki solüsyonlar uzaklaştırılmış ve sıvı kalıntısının tamamen uzaklaşması için mikrotate laboratuvar kâğıdına blotlanmıştır. Hücrelerin lizisini sağlayan FixDenat solüsyonundan 100 µL/kuyu ilave edilmiş ve 45 dakika inkübasyona bırakılmıştır. İnkübasyondan sonra FixDenat solüsyonu mikrotate tersdüz edilerek uzaklaştırılmıştır. Hücreler üzerine Anti-BrdU çalışma solüsyonu 50 µL/kuyu olacak şekilde ilave edilmiş ve yeniden 120 dakika inkübe edilmiştir. Anti-BrdU solüsyonu uzaklaştırılarak hücreler üç kez 200 µL/kuyu olacak şekilde yıkama solüsyonu ile yıkanmış ve mikrotate blotlanarak yıkama solüsyonunun tamamen uzaklaşması sağlanmıştır. Substrat solüsyonu 50 µL olacak şekilde ilave edilmiş ve renk değişikliğinin gözlemlenmesi için otuz dakika inkübe edilmiştir. Son olarak durdurma solüsyonu olan sülfürik asit her kuyuya 25 µL ilave edilmiştir. Örneklerin absorbansı 450-650nm çift dalga boyunda Elisa okuyucusu kullanarak belirlenmiştir. Bulunan absorbans değerlerinden % inhibisyon ve IC<sub>50</sub> değerleri hesaplanmıştır.

### 3.3.2.3 IC<sub>50</sub> Konsantrasyonunun Belirlenmesi

IC<sub>50</sub> konsantrasyonu, maksimum inhibisyonun (gelişmenin engellenmesi) %50'sini meydana getiren madde konsantrasyonu olarak tanımlanır. Test edilecek her maddenin IC<sub>50</sub> konsantrasyonunun belirlenmesi için kompleks maddelerinin belirli bir aralıkta logaritmik olarak artan konsantrasyonları (0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.75 ve 1.0 µl) hücreler üzerinde BrdU yöntemiyle test edilmiştir. Test sonunda elde edilen % inhibisyon değerleri kullanılarak XLfit5 programı yardımıyla IC<sub>50</sub> değerleri hesaplanmıştır.

### 3.3.2.4. Sitotoksik Aktivite Deneyi (LDH) ve Deneysel Prosedürü

Sitotoksite moleküler olaylar sonucu çeşitli makromolekülerin sentezlenmesinin engellenmesi ve buna bağlı olarak hücrenin fonksiyonlarında ve yapısında belirgin hasarlar meydana gelmesi olarak tanımlanır. Laktat dehidrogenaz (LDH) test yönteminin temel ilkesi hasarlı ve ölü hücrelerden açığa çıkan laktat dehidrogenaz miktarının kolorimetrik olarak saptanmasıdır. Hücrede membran hasarı veya sitolizis durumunda açığa çıkan sitoplazmik bir enzim olan laktat dehidrogenazın ölçümü yapılarak sitotoksisite belirlenir.

Sitotoksite aktivite deneyi 96 kuyulu mikrolatelerde LDH kiti (Roche) kullanılarak yapılmıştır.

Daha önce hazırlanan hücre stoğundan 5000 hücre/kuyu/100 µl olacak şekilde 96 kuyulu steril mikrolatelerin belirlenen kuyularına pipetlenmiştir. Plate'e yüklenen hücrelerin üzerine DMSO ile çözündürülmüş IC<sub>50</sub> dozunda test maddeleri, yüksek kontrol için %2 Triton X-100 (LDH salınımına etkisi %100 kabul edilecek), düşük kontrol için herhangi bir test maddesi içermeyen hücre hattı, besi yeri kontrol için sadece besiyeri içeren kuyu ve pozitif kontrol olarak IC<sub>50</sub> dozunda 5-FU eklenerek kuyuların son hacmi besi yeri ile 200 µL'ye tamamlanmıştır ve 24 saat inkübe edilmiştir.

İnkübasyon işleminden sonra hücrelerden arındırılan süpernatant kısımdan 100 µL bir başka mikrotel alınmıştır. Süpernatant üzerine LDH reaksiyon karışımından her bir kuyu için 100 µL/kuyu olacak şekilde eklenmiş ve yarım saat inkübasyona bırakılmıştır.

İnkübasyondan sonra ELISA okuyucusuna yerleştirilen numunenin 492-630 nm çift dalga boyunda absorbanı ölçülmüştür. Her bir kuyuya ait absorban değeri yazdırılır. Bulunan değerlerden background absorban değeri çıkarılarak aşağıdaki formüle göre LDH salınımını gösteren % sitotoksite değeri elde edilmiştir.

$$\% \text{ sitotoksite} = \frac{\text{test maddesi absorban değeri} - \text{düşük kontrol}}{\text{yüksek kontrol} - \text{düşük kontrol}} \times 100$$

### 3.3.2.5. Apoptoz ve Apoptotik DNA'nın Belirlenmesi Deneyi

Apoptoz, çeşitli travmatik hücre dışı lezyonlar ya da genetik faktörlerle aktive edilen ve hücrenin kendisi tarafından programlanmış bir mekanizma vasıtasıyla hücre ölümünü kontrol eden aktif bir işlem olup, hücrenin intiharı olarak tanımlanabilir. Kemoterapi gibi bazı dış etkenler apoptoz meydana getirebilirler.

Koordinasyon bileşiklerinin antikanser etki mekanizmasının apoptozis aracılığıyla gerçekleştiğini test etmek amacıyla, kontrol ve madde ile muamele edilen hücrelerdeki DNA degradasyonu belirlenerek karşılaştırılmıştır. Bu amaçla DNA degradasyon/bantlaşma testi yapılmıştır (Gong ve ark., 1994). Bilindiği gibi apoptozisin en önemli özelliklerinden biri de DNA'nın internukleozomal bölgelerden yaklaşık 180–200 baz çifti veya bunun katları boyutunda DNA parçaları oluşturacak şekilde parçalanmasıdır. Bu durum agaroz jel elektroforezinde merdiven görüntüsü imajının ortaya çıkmasına neden olur. Yeni sentezlenen koordinasyon polimerlerinin antikanser etki mekanizmasının apoptozis aracılığıyla olup olmadığını test etmek amacıyla aşağıdaki yöntem kullanılacaktır. T-25'lik flasklara 750 000 / 5 mL olacak şekilde kanser hücreleri pasaj edildikten sonra 37°C, %5 CO<sub>2</sub> ve %95 nemli hava ortamı sağlayan bir inkübatörde 24 saat inkübe edilmiştir. Bir gece süren inkübasyondan sonra hücrelerin bulunduğu flasklara IC<sub>50</sub> değerinde test edilecek kimyasal maddeler eklenmiş ve 24 saat daha inkübe edilmiştir.

Hücrelerin madde ile inkübasyonun ardından flask yüzeyine yapışan hücreler kazınarak alınmış ve 15 mL'lik falkonlara aktararak santrifüj edilmiştir. Ardından hücreler DPBS ile yıkanarak %70'lik alkolde -20°C'de bir gece bekletilmiştir.

Bir sonraki gün alkol uzaklaştırılarak hücreler fosfat-sitrat tamponu ile 37°C'de 30 dk muamele edilmiştir. Bu süre sonunda 37°C'de 30 dk RNaz ve 30 dk proteinaz K ile inkübe edilmiştir. DNA içeren süpernatant üzerine 5 µL loading buffer çözeltisi eklenerek % 1,5'lik agaroz jele hepsi yüklenmiş ve elektroforez yapılmıştır. Elektroforez işleminin ardından DNA degradasyonu/bantlaşma bir jel görüntüleme sistemi kullanılarak görüntülenmiştir.

### **3.3.3. Antibakteriyel Çalışmalar**

#### **Bakteriler İçin Besiyerinin Hazırlanması**

Mikroorganizmaları laboratuvar koşullarında üretmek için birçok besi maddesine ihtiyaç vardır. Besiyeri mikroorganizmanın gelişimi ve çoğalması için gerekli maddeleri ihtiva eder. Bakterilerin çoğaltılması için besiyeri hazırlama işlemi petri kapları kullanılarak yapılmıştır. Test maddesi emdirilen disklerin etki zonunu ölçmek için Mueller Hinton Agar (MHA) kullanılmıştır. MHA, belli miktarda saf su ile karışım haline getirilerek ısıtılmış ve hazırlanan bu karışım otoklavda bekletilerek steril hale getirilmiştir. Otoklavdan çıkarılan besiyeri jel kıvamına yakın 40-50°C'de steril ortamda petri kaplarına 20 ml dökülerek oda sıcaklığında 1 gece bekletilmiştir. Çalışmalarda kullanılmak için petri kaplarının ağızları kapatılarak uygun koşullarda saklanmıştır.

### Saf Mikroorganizma Kùltürlerinin Hazırlanması ve McFarland Ayarlanması

McFarland standartları, bir sıvı besiyerinde bulunan bakteri sayısını belirlemek amacıyla geliştirilmiştir. McFarland'ın baryum klorür ve sülfirik asit kullanarak geliştirdiğı standart bulanıklık tüpleri, sıvı bir besiyerine ekilen bakterinin miktarına eşdeğer bulanıklık derecelerini içerir.

Bulanıklığı anlamak için McF (Mcfarland) standartları kullanılır. Bu bulanıklığın tonu farklı olabilir. Bulanıklığın tonu sıvı besiyerindeki bakteri sayısına göre değişir. Çalışmalarda McF bulanık standartlarına göre 0,5McF standardı kullanıldı.

Bakteri türleri, test işlemleri gerçekleştirilinceye kadar 4 °C'de Brain Heart Infusion (BHI) agar ortamında bekletilmiştir. Gece aktiveştirilen bakteri kùltürleri 36°C ± 1° C'de 18 saat boyunca etüvde inkübasyona bırakılmış, daha sonra hazırlanan bu bakteri süspansiyonları agar spot testi için 10<sup>8</sup>CFU/mL'ye (Bulanıklık= McFarland baryum sülfat standardı 0,5) steril fizyolojik çözelti ile seyreltilmiştir.

### Agar Spot Metodu ve Minimum İnhibisyon Konsantrasyonu (MIC)

Antibakteriyel duyarlılık testleri, bir antibakteriyel ajanın belli bir bakteri türüne karşı *in vitro* etkinliğini saptamak amacıyla uygulanan testlerdir. Antibakteriyel ajanın duyarlılığın belirlenmesinde göz önünde bulundurulan en önemli parametrelerden biri minimum inhibisyon konsantrasyonudur. MIC, bakterinin gelişmesine engel olan ve üremesini tamamen inhibe eden ve çıplak gözle belirlenebilen en düşük antimikrobiyal madde konsantrasyonu olarak ifade edilir.

Komplekslerin antibakteriyel etkileri bir başka ifade ile MIC değerleri on farklı insan patojeni üzerinde agar spot yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Agar spot metodu, farklı derişimlerde hazırlanan antibakteriyel ajanın (kompleks) duyarlılığı araştırılan organizmanın bulunduğu besiyerine damla şeklinde eklenerek difüze olması temeline dayanmaktadır. Damlalar bir süre sonra çözünüp agara doğru difüze olurken, inoküle edilen mikroorganizma da çoğalmaya başlar. Damla etrafında oluşan inhibisyon zon çapı mm seklinde ölçülerek değerlendirilir ve mikroorganizmanın kullanılan antibakteriyel ajanlara karşı duyarlılık durumu belirlenir.

Bu yöntemde, McFarland 0,5'e göre ayarlanarak hazırlanan bakteri süspansiyonunun 100 µL'si daha önce Mueller Hinton Agar dökülmüş petri kapının yüzeyine yaydırılmıştır. Antibakteriyel özellikleri incelenecek olan kimyasal madde önceden belirlenmiş olan çözeltilerde (su veya DMSO) seyreltilmiş ve 10- 2000 µg/mL aralığında bir dizi farklı konsantrasyonları hazırlanmıştır.

Hazırlanan bu kimyasal süspansiyonların 5 µL'si bakteri kültürlerinin yaydırıldığı petri kabının üzerine damla şeklinde bırakılarak spotlanmıştır. Negatif ve pozitif kontrol süspansiyonlarının 5 µL'si de aynı şekilde spotlanmıştır. Daha sonra petri kapları 24 saat süreyle 37°C'de inkübe edilmiş ve oluşan inhibisyon zonları değerlendirilmiştir. Her test üç defa tekrar edilmiştir.

Negatif kontrol için potasyum siyanür (KCN) ve DMSO, pozitif kontrol olarak da Ampicillin (100 µg) antibiyotiği kullanılmıştır.

### **3.3.4. Antifungal Çalışmalar**

#### *Çalışmalarda Kullanılan Funguslar ve Fungusların Hazırlanması*

Bu tez kapsamında bitki patojenleri olan, *Rhizoctania solani* (Patateste siyah kabukluluk ve gövde kanseri hastalığı etmeni), *Fusarium oxysporum* f.sp. *lycopersici* (Domates solgunluk etmeni) ve *Alternaria solani* (Domates ve patates erken yanıklık hastalığı etmeni) fungusları kullanılmıştır.

Daha önce hazırlanan fungusların 3–4 gün içerisinde gelişen kolonilerinin kenar bölgesinden 5 mm çaplı mantar delici ile çıkarılan misel diskleri Potato Dextrose Agar (PDA) içeren besi ortamlarına aktararak saf kültürler elde edilmiştir.

### Agar Kuyu Difüzyon Yöntemi

Kuyu difüzyon yöntemi için patates dextrose agar (PDA) besiyeri olarak kullanılmıştır. 125 °C’de ve 1 atm basınçta on beş dakika otoklavda sterilize edilen PDA (1000 ml su: 39 gr PDA) katılaşmadan önce 9 cm çaplı petri kapları içerisine 20 ml olacak şekilde doldurulmuştur. Petri kapları içerisinde katılaşan PDA besi ortamı üzerinde fungusların konulacağı noktanın tam karşısına ve 30 mm uzaklığına 5 mm çapında kuyu açılmıştır.

Antifungal aktivitesi araştırılan kompleks maddenin 5, 7,5, 10, 15, 20 µg/ml konsantrasyonlarında hazırlanan çözeltileri PDA üzerinde açılan kuyulara aktararak besiyerine difüze olması sağlanırken, funguslar bu kuyuların karşısına yerleştirilmiştir. Bu işlem her derişimde üç tekerrür olacak şekilde tekrarlanmıştır. Hazırlanan tüm petri kapları karanlık bir ortamda 25±0,1 °C’de 3, 5 ve 7 günlük sürelerde inkübasyona bırakılmıştır.

Antifungal aktivitesi araştırılan kompleks maddenin çözündüğü çözelti (%50 DMSO çözeltisi veya saf su) negative kontrol, pozitif kontrol olarak ise sentetik fungusitler Maneb (2,4 mg/mL) ve Bakır hidroksit (1,25 mg/mL) önerilen dozlarda kullanılmış ve yukarıda bahsedilen işlemler pozitif ve negatif kontrol amaçlı kullanılan maddeler için de yapılmıştır. Belirlenen her gün aralığında fungusların etki çapları okunmuştur. Etki çaplarının okunması için petri kapları inkubatörden çıkarılır, temiz alan ve oluşan misel inhibasyon çapları ölçülmüştür. Bu işlem her tekerrür için ve kontrol amaçlı yapılan petrilere de uygulanmıştır.

Oluşan bu misel inhibasyon çap oranları (GI%),  $GI\% = \frac{dc-dt}{dc} \times 100$  formülü ile hesaplanır. dc kontrolün ölçülen çapı, dt ise maddelerin uygulandığı fungusların gelişimini ifade eden etki çapını ifade etmektedir.

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1. Komplekslerin Fiziksel Özellikleri ve Element Analizi Değerleri

Bu tez kapsamında, sekiz adet yeni disiyonidoaltın(I) kompleksi sentezlendi ve bu komplekslerden  $[\text{Ni}(\text{hydeten})\text{Au}_2(\text{CN})_4]$  (**K1**),  $[\text{Ni}(\text{hydeten})_2\text{Au}_2(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**K2**),  $[\text{Ni}_2(\text{N-bishydeten})_2\text{Au}_4(\text{CN})_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**K6**),  $[\text{Cu}_2(\text{N-bishydeten})_2\text{Au}_4(\text{CN})_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**K7**) ve  $[\text{Zn}(\text{N-bishydeten})]_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$  (**K8**)'in karakterizasyonu *IR* spektroskopisi, element analizleri ve termik analiz çalışmalarıyla yapıp, elde edilen sonuçlar ve mevcut literatür bilgileri ışığında molekül yapıları tahmin edilmeye çalışıldı. Uygun tek kristalleri elde edilen  $[\text{Cu}(\text{hydeten})_2\text{Au}_2(\text{CN})_4]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$  (**K3**),  $[\text{Zn}(\text{hydeten})_2\text{Au}_2(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**K4**) ve  $[\text{Cd}(\text{hydeten})_2\text{Au}_2(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**K5**) komplekslerinin kristal yapıları X-ışını kırınımı yöntemi ile aydınlatılırken, *IR*, elementel ve termik analizi teknikleri ile de karakterizasyonları gerçekleştirildi.

Sentezlenen komplekslerin element analizleri (C, H ve N değerleri), molekül ağırlıkları, renk ve % verimleri Çizelge 4.1.'de verilmiştir. Çizelge 4.1'de görüldüğü gibi, teorik ve deneysel element analiz değerlerinin uyumu komplekslere önerilen kapalı molekül yapılarının doğruluğunu teyit etmektedir.

Komplekslerin sentezlerinde, metal-ligand 1:1 ve 1:2 oranlarında kullanılmış,  $\text{Ni}^{\text{II}}$  ve *hydeten*'nin kullanıldığı komplekslerin dışındaki yapıların 1:2 oranında meydana geldiği görülmüştür.  $\text{Ni}^{\text{II}}$  – *hydeten* komplekslerinde ise metal:ligand oranının 1:1 ve 1:2 olarak kullanılmasıyla farklı stokiyometride ve yapıda komplekslerin oluştuğu *IR*, element ve termik analiz sonuçları ile ortaya çıkarılmıştır.

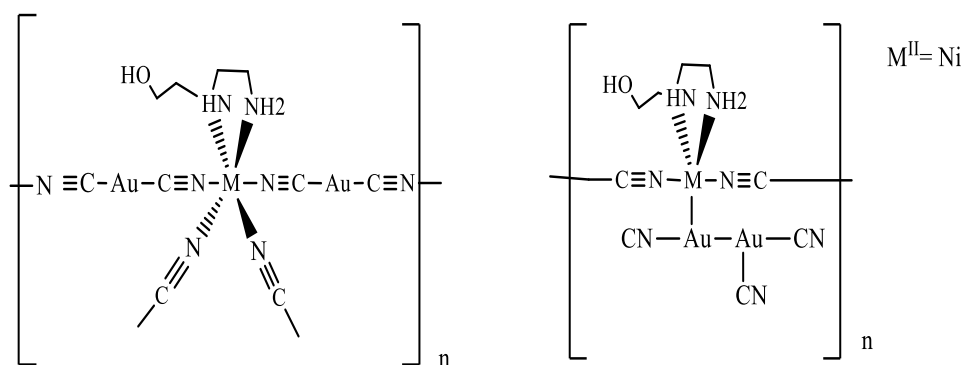
Bu çalışmada, *Cd-N-bishydeten-Au* kompleksinin sentezi gerçekleştirilememiştir.  $[\text{Cu}(\text{hydeten})_2\text{Au}_2(\text{CN})_4]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$  (**K3**),  $[\text{Cd}(\text{hydeten})_2\text{Au}_2(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**K5**) ve  $[\text{Ni}_2(\text{N-bishydeten})_2\text{Au}_4(\text{CN})_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**K6**) kompleksleri suda çözünürken  $[\text{Ni}(\text{hydeten})\text{Au}_2(\text{CN})_4]$  (**K1**),  $[\text{Ni}(\text{hydeten})_2\text{Au}_2(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**K2**),  $[\text{Zn}(\text{hydeten})_2\text{Au}_2(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**K4**),  $[\text{Cu}_2(\text{N-bishydeten})_2\text{Au}_4(\text{CN})_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**K7**) ve  $[\text{Zn}(\text{N-bishydeten})]_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$  (**K8**) kompleksleri ise DMSO da tamamen çözünürken su, metil alkol, etil alkol, gibi çözücülerde kısmen çözünmektedir.

[Cd(*hydeten*)<sub>2</sub>Au<sub>2</sub>(CN)<sub>4</sub>].H<sub>2</sub>O (**K5**), kompleksinin oda şartlarında kararlılığını çok uzun süre koruyamadığı ve nem çekici özelliğe sahip olduğu tespit edilmiştir. Cd<sup>II</sup> komplekslerinin oda şartlarında kararlılığını uzun süre koruyamaması ve nem çekici özelliğe sahip olması, sentezlenemeyen Cd-*N-bishydeten*-Au'nin çok muhtemel çözelti ortamında oluştuğunu fakat kararsız yapısından dolayı kristallenemediğini düşündürmektedir.

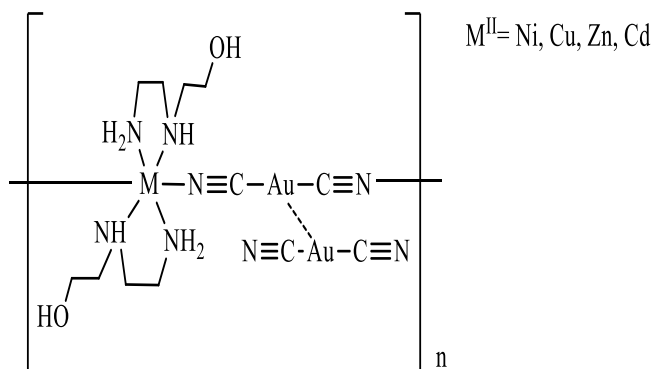
Çizelge 4.1. *Hydeten* ve *N-bishydeten* ligandları içeren komplekslerin element analizleri, % verimleri ve renkleri

| Kompleks                                                                                                                                                                                                                   | MA<br>(g/mol) | %C     |          | %H     |          | %N     |          | %Verim | Renk     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|--------|----------|--------|----------|--------|----------|--------|----------|
|                                                                                                                                                                                                                            |               | Teorik | Deneysel | Teorik | Deneysel | Teorik | Deneysel |        |          |
| [Ni( <i>hydeten</i> )Au <sub>2</sub> (CN) <sub>4</sub> ] ( <b>K1</b> )<br>C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> N <sub>6</sub> OAu <sub>2</sub> Ni                                                                                | 660,84        | 14,54  | 15,13    | 1,83   | 2,13     | 12,72  | 12,47    | 36     | Lila     |
| [Ni( <i>hydeten</i> ) <sub>2</sub> Au <sub>2</sub> (CN) <sub>4</sub> ].H <sub>2</sub> O ( <b>K2</b> )<br>C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> N <sub>8</sub> O <sub>3</sub> Au <sub>2</sub> Ni                                  | 783,01        | 18,41  | 18,79    | 3,35   | 3,55     | 14,01  | 14,31    | 36     | Lila     |
| [Cu( <i>hydeten</i> ) <sub>2</sub> Au <sub>2</sub> (CN) <sub>4</sub> ].CH <sub>3</sub> OH ( <b>K3</b> )<br>C <sub>13</sub> H <sub>28</sub> N <sub>8</sub> O <sub>3</sub> Au <sub>2</sub> Cu                                | 801,89        | 19,47  | 18,10    | 3,52   | 3,51     | 13,97  | 13,73    | 34     | Lacivert |
| [Zn( <i>hydeten</i> ) <sub>2</sub> Au <sub>2</sub> (CN) <sub>4</sub> ]. H <sub>2</sub> O ( <b>K4</b> )<br>C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> N <sub>8</sub> O <sub>3</sub> Au <sub>2</sub> Zn                                 | 789,71        | 18,25  | 18,48    | 3,32   | 3,41     | 14,19  | 13,91    | 26     | Renksiz  |
| [Cd( <i>hydeten</i> ) <sub>2</sub> Au <sub>2</sub> (CN) <sub>4</sub> ]. H <sub>2</sub> O ( <b>K5</b> )<br>C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> N <sub>8</sub> O <sub>3</sub> Au <sub>2</sub> Cd                                 | 836,74        | 17,23  | 18,11    | 3,13   | 3,18     | 13,39  | 13,68    | 35     | Renksiz  |
| [Ni <sub>2</sub> ( <i>N-bishydeten</i> ) <sub>2</sub> Au <sub>4</sub> (CN) <sub>8</sub> ].H <sub>2</sub> O ( <b>K6</b> )<br>C <sub>20</sub> H <sub>34</sub> N <sub>12</sub> O <sub>5</sub> Au <sub>4</sub> Ni <sub>2</sub> | 1427,81       | 16,82  | 17,63    | 2,40   | 2,49     | 11,77  | 11,38    | 9      | Yeşil    |
| [Cu <sub>2</sub> ( <i>N-bishydeten</i> ) <sub>2</sub> Au <sub>4</sub> (CN) <sub>8</sub> ].H <sub>2</sub> O ( <b>K7</b> )<br>C <sub>20</sub> H <sub>34</sub> N <sub>12</sub> O <sub>5</sub> Au <sub>4</sub> Cu <sub>2</sub> | 1437,51       | 16,71  | 17,70    | 2,38   | 2,54     | 11,69  | 11,33    | 2      | Mavi     |
| [Zn( <i>N-bishydeten</i> )] <sub>2</sub> [Au(CN) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ( <b>K8</b> )<br>C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> N <sub>8</sub> O <sub>4</sub> Au <sub>2</sub> Zn <sub>2</sub>                                | 925,17        | 20,77  | 20,89    | 3,48   | 3,36     | 12,11  | 11,87    | 15     | Sarı     |

X-ışını kırınımı yöntemiyle yapısı aydınlatılan **K3**, **K4** ve **K5** ile element analizi, *IR* ve literatür bilgileri ışığında **K1**, **K2**, **K6**, **K7** ve **K8**’ e önerilen olası molekül yapıları Şekil 4.1 ve Şekil 4.2’de verilmiştir.

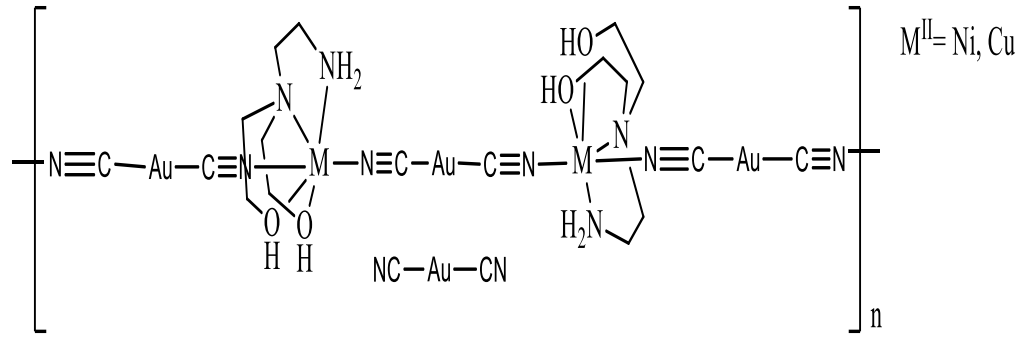


(a)

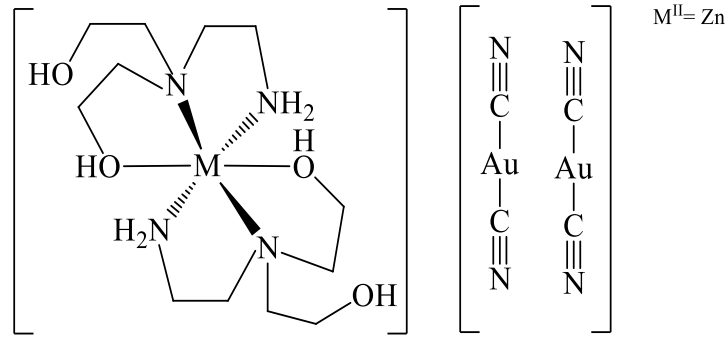


(b)

Şekil 4.1. (a) *Hydten* ligandı içeren (**K1**) kompleksin olası yapıları (b) *hydten* ligandı içeren (**K2**, **K3**, **K4** ve **K5**) komplekslerin olası yapısı



(a)



(b)

Şekil 4.2. (a) *N-bishydeten* ligandı içeren **K6** ve **K7** komplekslerinin olası yapısı (b) *N-bishydeten* ligandı içeren **K8** kompleksinin olası yapısı

X-ışını tek kristal analizi ile yapıları aydınlatılan komplekslerin adlandırılması, *IUPAC*'ın belirlediği kurallar kullanılarak yapılmıştır (Çizelge 4.2.). Adlandırma yapılırken kompleksin tekrarlayan birimi çizilmiş ve zincir üzerindeki metal iyonları  $\text{Cu}^{II}$ ,  $\text{Zn}^{II}$  veya  $\text{Cd}^{II}$  atomundan başlayarak sırasıyla 1, 2, 2' şeklinde numaralandırılmıştır. İsimlendirmeye ilk olarak  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  den başlanmıştır. Daha sonra merkezi metale bağlı siyanürlerden devam ederek zincir boyunca isimlendirme gerçekleştirilmiştir. Ligandlar isimlendirilirken; merkezi metal iyonuna bağlandığı dış sayısı, hangi metale hangi atomuyla bağlandığı ve köprü oluşturup oluşturmadığı belirtilmiştir. Örneğin, 1 ve 2 atomları arasında köprü görevi gören siyanido grupları, di- $\mu$ -siyanido-1:2 $\kappa^2\text{C:N}$  olarak belirtilmiştir.

Çizelge 4.2. X-ışını tek kristal yöntemi ile yapıları aydınlatılan komplekslerin isimleri

| Kompleks                                                                                                | Adı                                                                                                                                                                                                                                |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| [Cu( <i>hydeten</i> ) <sub>2</sub> Au <sub>2</sub> (CN) <sub>4</sub> ].CH <sub>3</sub> OH ( <b>K3</b> ) | <i>zincir-poli-[disiyanido-2'<math>\kappa^2</math>C-di-<math>\mu</math>-siyanido-1:2<math>\kappa^2</math>C:N-bis[N-(2-hidroksietil)etilendiamin-1<math>\kappa^2</math>N,N]bakır<sup>II</sup> diaurat<sup>I</sup>] metanol</i>      |
| [Zn( <i>hydeten</i> ) <sub>2</sub> Au <sub>2</sub> (CN) <sub>4</sub> ].H <sub>2</sub> O ( <b>K4</b> )   | <i>zincir-poli-[disiyanido-2'<math>\kappa^2</math>C-di-<math>\mu</math>-siyanido-1:2<math>\kappa^2</math>C:N-bis[N-(2-hidroksietil)etilendiamin-1<math>\kappa^2</math>N,N]çinko<sup>II</sup> diaurat<sup>I</sup>] monohidrat</i>   |
| [Cd( <i>hydeten</i> ) <sub>2</sub> Au <sub>2</sub> (CN) <sub>4</sub> ].H <sub>2</sub> O ( <b>K5</b> )   | <i>zincir-poli-[disiyanido-2'<math>\kappa^2</math>C-di-<math>\mu</math>-siyanido-1:2<math>\kappa^2</math>C:N-bis[N-(2-hidroksietil)etilendiamin-1<math>\kappa^2</math>N,N]kadmium<sup>II</sup> diaurat<sup>I</sup>] monohidrat</i> |

#### 4.2 Komplekslerin Kızılötesi (FT- IR) Spektrumları

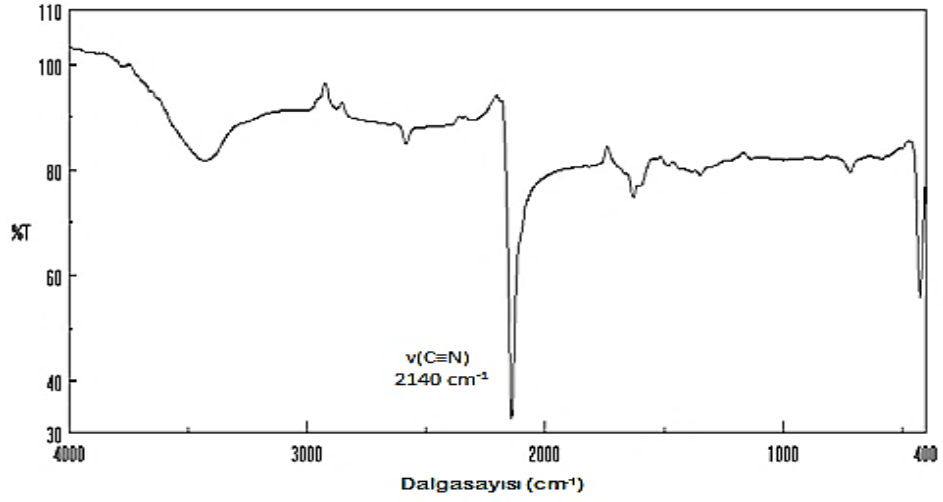
Sentezleri gerçekleştirilen komplekslerin kimliklendirilmesi amacıyla FT-IR spektrumları (4000–400 cm<sup>-1</sup>) kaydedildi ve bu yapılara ait tüm önemli fonksiyonel grupların absorpsiyon bandları belirlendi. Karakteristik K[Au(CN)<sub>2</sub>], *hydeten* ve *N-bishydeten*'e ait bantlar, bunlarda gözlemlenen kayma ya da yarılmalar ve literatür bilgilerini de kullanarak yeni komplekslerin oluşumları hakkında bilgi edinilmeye çalışıldı. Ayrıca, köprü ve uç siyanürlerin varlığı, *hydeten* ve *N-bishydeten*'in metal iyonuna nasıl koordine olduğu, kompleks yapıları örgü sularının bulunup bulunmadığı ve *HB*'nin varlığı ile ilgili yorumlar da komplekslerin IR spektrumlarından tahmin edilmeye çalışıldı.

Komplekslerin IR spektrumlarından yararlanılarak yapılan yapısal tayin çalışmalarında CN<sup>-</sup> gerilme titreşimleri önemle dikkate alınmıştır. Çünkü IR spekturumu incelenen siyanido komplekslerindeki en karakteristik ve ayırt edici pik, CN<sup>-</sup> iyonuna ait titreşim pikidir. CN<sup>-</sup> içeren kompleksler 2200-2000 cm<sup>-1</sup>'de şiddetli ve keskin  $\nu$ (CN) gerilme titreşimi verdiklerinden kolayca belirlenebilirler.

Serbest CN<sup>-</sup>’e ait gerilme titreşim frekansının ise 2080 cm<sup>-1</sup>’de çıktığı bilinmektedir (Nakamoto, 2009). CN<sup>-</sup> grubu bir metale koordine olduğunda  $\sigma$ -verici karakteriyle metale elektron verirken geri bağlanmayla ( $\pi$ -alıcılık) da tekrar elektron kabul eder. Metale sunulan elektron çifti karbonun bağ yapmayan (az da olsa zayıf karşıt bağ karakterli)  $\sigma$  orbitalinden uzaklaştığından  $\sigma$ -vericilik  $\nu(\text{CN})$ ’nin artmasına neden olurken, geri bağlanmayla gelen elektronlar ise karşıt bağ  $\pi^*$  molekül orbitaline yerleştiği için  $\pi$ -geri bağlanması  $\nu(\text{CN})$ ’in düşmesine sebep olmaktadır. CN<sup>-</sup> grubunun  $\sigma$ -verici karakteri,  $\pi$ -alıcı karakterinden daha baskın olduğu için koordine siyanido grupları daha yüksek frekanslara kaymaktadır (Korkmaz, 2014). Ayrıca siyanido komplekslerinin  $\nu(\text{CN})$  titreşim frekansı, elektronegatiflik, yükseltgenme basamağı ve metalin koordinasyon sayısına bağlı olarak değişebilmektedir. Komplekslerde gözlemlenen siyanido piklerinde meydana gelen bir başka özellik ise CN<sup>-</sup> gerilme titreşimlerinin yarılmaya uğramasıdır. M-C $\equiv$ N-M’ tipinde köprü oluşturan CN<sup>-</sup> gerilme titreşimi, tek dişli davranan CN<sup>-</sup>’ya oranla daha yüksek frekansa kaymaktadır. Bu nedenle yapıda, hem köprü hem de uç siyanido gruplarının bulunması durumunda, gerilme titreşimleri çoğu zaman ikiye yarılmaktadır (Nakamoto, 2009).

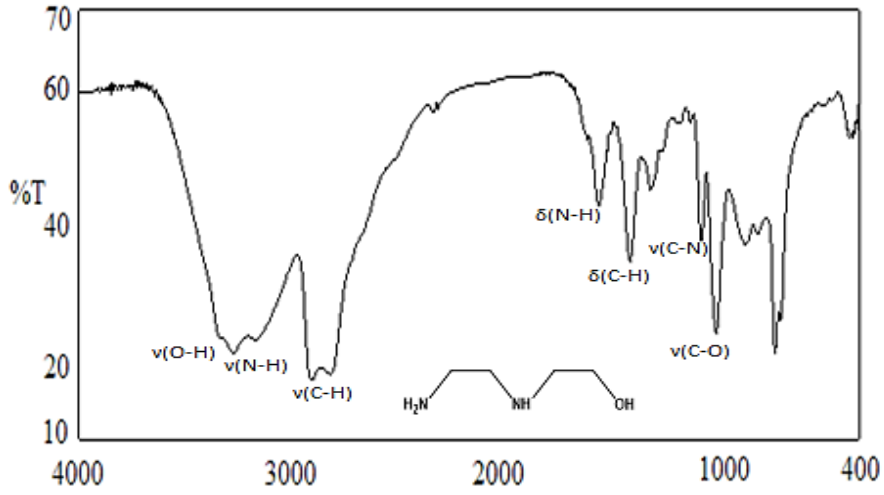
Primer aminlere ait NH<sub>2</sub>- grupları IR spektrumunda yaklaşık olarak 3335 cm<sup>-1</sup>’de iki keskin band halinde gözlemlenmektedir (Stuart, 2002). Serbest haldeyken 3600 cm<sup>-1</sup> civarında keskin bir  $\nu(\text{OH})$  bandı veren alkol grupları, bir metale koordine olduklarında IR spektrumunda daha düşük dalga sayılarında gözlemlenirken, HB’lı bir  $\nu(\text{O-H})$  titreşim piki ise 3500-3200 cm<sup>-1</sup>’de geniş bir band olarak ortaya çıkmaktadır. (Yıldız ve ark., 1997; Coates, 2000). Bu bilgiler ışığında, komplekslerde amin türevli *hyderten* ve *N-bishydeten* ligandlarına ait OH- ve NH<sub>2</sub>- gruplarına ait pikler ve pik kaymaları sorgulanmaya çalışıldı.

Nötral ligandların yapısında bulunan CH<sub>2</sub>- gruplarına ait titreşim frekanslarının genellikle 3000-2800 cm<sup>-1</sup> aralığında ortaya çıktığı, parmak izi bölgesinde (1500-400 cm<sup>-1</sup>) görülen piklerin ise amin türevi ligantların O-H, C-O ve C-N gerilme ve eğilme titreşimlerine ait oldukları bilinmektedir (Nakamoto, 2009). Diğer taraftan, metal iyonları ile oluşan M'-C, M-O ve M-N bağları ise parmak izi bölgesinin 600-400 cm<sup>-1</sup> aralığında, düşük pik şiddetinde ve birbirlerinden kolay ayırtedilemeyen pikler olarak belirmektedir.



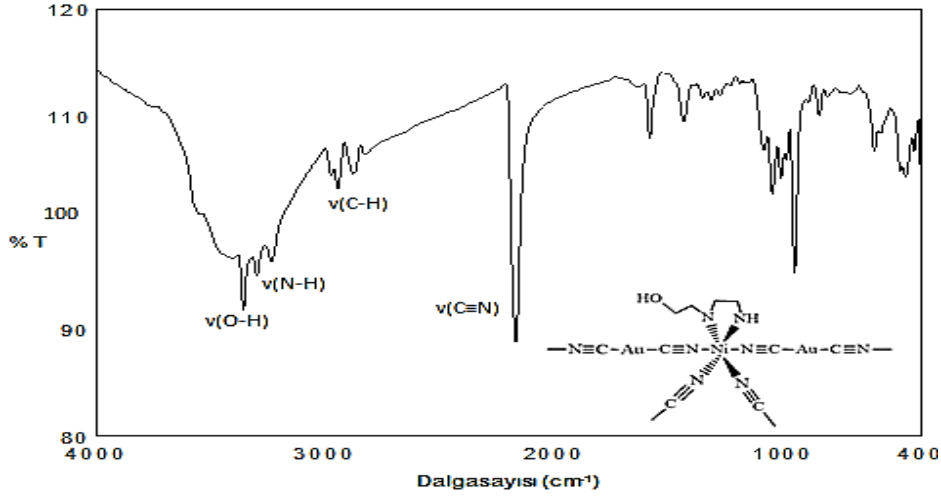
Şekil 4.3. K[Au(CN)<sub>2</sub>] kompleksinin *IR* spektrumu

Şekil 4.3’de görüldüğü gibi K[Au(CN)<sub>2</sub>] kompleksi 2140 cm<sup>-1</sup>’de karakteristik keskin bir  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  gerilme piki vermektedir. Komplekslerdeki  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  titreşim pik değerleri  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ ’e ait  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  titreşim frekansı ile karşılaştırılarak komplekslerin yapısı hakkında bilgi edinilmeye çalışıldı.



Şekil 4.4. Hydeten ligandının IR spektrumu

*Hydeten* ligandının IR spektrumundaki karakteristik pikler Şekil 4.4’de gösterilmiştir. Sentezlenen komplekslerin spektrumlarında oluşan bu piklerin varlığı, *hydeten*’nin komplekslerin yapısında bulunduğunun kanıtıdır. *Hydeten*’nin IR spektrumu incelendiğinde, OH- gruplarının hidrojen bağı oluşturduğu ve bunun sonucunda  $\nu(\text{OH})$  ( $3349 \text{ cm}^{-1}$ ) titreşiminin geniş bir aralığa yayılarak  $3289 \text{ cm}^{-1}$ ’de ortaya çıkan N-H gerilme titreşimiyle örtüştüğü görülmektedir.  $\text{CH}_2$  gruplarından kaynaklanan gerilme titreşimleri iki pik şeklinde  $2923$  ve  $2838 \text{ cm}^{-1}$ ’de görülmektedir. Bu piklere ilave olarak Çizelge 4.3’de verilen  $1600$  ve  $1128 \text{ cm}^{-1}$ ’de ortaya çıkan orta şiddetteki piklerin sırasıyla N-H eğilme ve C-N gerilme titreşimine,  $1455 \text{ cm}^{-1}$ ’de ortaya çıkan pikin ise  $\text{CH}_2$  gruplarından kaynaklanan eğilme titreşimlerine karşılık geldiği düşünülmektedir. Ayrıca parmak izi bölgesinde görülen ( $1058 \text{ cm}^{-1}$ ) orta şiddetli pikin ise C-O gerilme titreşimine ait olduğu tahmin edilmektedir.

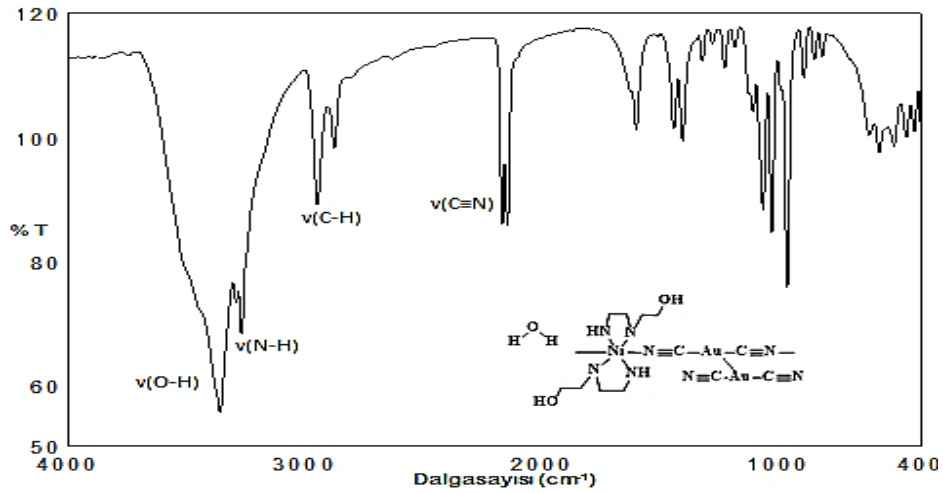


Şekil 4.5.  $[\text{Ni}(\text{hydeten})\text{Au}_2(\text{CN})_4]$  (**K1**) kompleksinin IR spektrumu

**K1**'in IR spektrumu incelendiğinde, *hydeten*'e ait karakteristik; 3363  $\nu(\text{O-H})$ ; 3303, 3239  $\nu(\text{N-H})$  ve 2977, 2950, 2886  $\text{cm}^{-1}$ 'de de  $\nu(\text{C-H})$ 'a karşılık gelen spektrum hatları, kompleks spektrumunda görülür (Şekil 4.5). Kompleksteki N-H gerilme titreşimlerinde meydana gelen yarılmayı *hydeten*'nin azot üzerinden metale koordinasyonu ile ligant çevresinde oluşan değişime bağlamak olasıdır. IR spektrumunda 3363  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pikin *hydeten*'e ait koordine olmayan OH- grubuna ait olduğu ve bu grubun oluşturduğu HB etkileşimleriyle de pikin yayvanlaştığı görülmektedir (Şekil 4.5.). Bu IR verilerinden *hydeten*'nin iki dişli bir ligand olarak azot atomları üzerinden  $\text{Ni}^{\text{II}}$  iyonuna koordine olduğu tahmin edilmektedir.  $\nu(\text{CH})$  titreşimlerinde meydana gelen yarılmayı ise *hydeten* ligandının  $\text{Ni}^{\text{II}}$ 'ye koordinasyonu sonucu  $\text{CH}_2$  gruplarının kimyasal çevrelerinin farklılaşmasına bağlamak mümkün gözükmemektedir.

Şekil 4.5'de 2173  $\text{cm}^{-1}$ 'de şiddetli ve tek pik halinde meydana gelen  $\text{CN}^-$  gerilme titreşiminin daha yüksek frekanslara kaydığı gözükmemektedir. Tek bir  $\text{CN}^-$  pikinin meydana gelmesi kompleksin yapısında bulunan tüm  $\text{CN}^-$ 'lerin köprü konumunda bulunduğu ya da uç  $\text{CN}^-$  gruplarının zayıf HB etkileşimlerine katıldığını veya tüm siyanido gruplarının eş çevreye sahip olması sonucunda titreşimlerin tek bir pik olarak meydana gelebileceği ihtimallerini akla getirmektedir.

Spektrumun parmak izi bölgesinin  $1589\text{--}1047\text{ cm}^{-1}$  aralığında, kompleksin yapısındaki *hydeten*'nin varlığını doğrulayan  $1589\text{ cm}^{-1}$ 'de  $\delta(\text{N-H})$  ve  $1436\text{ cm}^{-1}$ 'de  $\delta(\text{CH}_2)$  pikleri belirlenmiştir. Ayrıca  $400\text{--}600\text{ cm}^{-1}$  aralığında görülen küçük şiddetteki piklerin,  $\text{Ni}^{\text{II}}$  ve  $\text{Au}^{\text{I}}$  iyonları ile ligandların C ve N uçları arasında oluşan koordinasyon bağlarından kaynaklandığı tahmin edilmektedir.

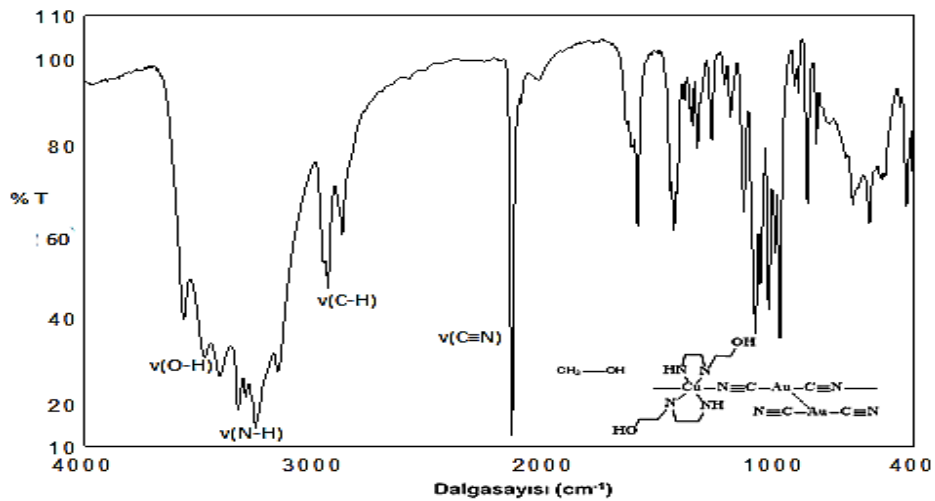


Şekil 4.6.  $[\text{Ni}(\text{hydeten})_2\text{Au}_2(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**K2**) kompleksinin IR spektrumu

Şekil 4.6'da verilen **K2** kompleksinin IR incelendiğinde, **K1** kompleksinde tek pik olarak ortaya çıkan  $\text{CN}^-$  pikine karşılık, **K2** kompleksinin  $\text{CN}^-$  pikinin yarılmaya uğradığı ve  $2169, 2146\text{ cm}^{-1}$  frekanslarında iki ayrı pik olarak ortaya çıktığı görülmektedir. Yarıлма sonucu ortaya çıkan iki pikten daha yüksek frekansta ( $2169\text{ cm}^{-1}$ ) olan pikin köprü  $\text{CN}^-$ 'ya, daha düşük frekansta ( $2146\text{ cm}^{-1}$ ) olan pikin ise uç  $\text{CN}^-$  ligandına ait olduğu düşünülmektedir.  $3357$  ve  $2877\text{ cm}^{-1}$  aralığında gözlemlenen  $3357\text{ cm}^{-1}$ 'de  $\nu(\text{O-H})$ ;  $3291, 3268\text{ cm}^{-1}$ 'de  $\nu(\text{N-H})$  ve  $2948, 2877\text{ cm}^{-1}$ 'de  $\nu(\text{C-H})$  piki *hydeten*'nin kompleksin yapısında bulunduğunu kanıtlayan piklerdir. Kompleksin IR spektrumunun, bu tez kapsamında sentezlenen ve yapıları X-ışını tek kristal tekniği ile aydınlatılan **K4** ve **K5**'in spektrumları ile benzerlik gösterdiği belirlenmiştir.

Bu komplekslerdeki *hydeten*'lerin azot atomlarından metale koordine olması, **K2**'deki *hydeten*'lerin azot uçlarını kullanarak metale koordine olduğu fikrini destekler niteliktedir. Kompleksin yapısında bulunan örgü suyu spektrumda  $3357\text{ cm}^{-1}$ 'de pik vermekte ve muhtemelen ligand ile oluşturduğu *HB* etkileşimleriyle birlikte bu bölgede genişlemeye sebep olmaktadır.

Spektrumun parmak izi bölgesinde,  $1602\text{-}1054\text{ cm}^{-1}$  aralığında gözlemlenen çoklu piklerin *hydete*ne ait  $\delta(\text{N-H})$ ,  $\delta(\text{CH}_2)$ ,  $\nu(\text{CN})$  ve  $\nu(\text{CO})$  eğilme ve gerilme titreşimleri olduğu tahmin edilmektedir. Bu piklerin sırasıyla 1602, 1442, 1105, 1054  $\text{cm}^{-1}$ 'de meydana geldikleri belirlenmiştir. Ayrıca parmak izi bölgesine düşen piklerin  $\text{Au}^{\text{I}}\text{-C}$  ya da  $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-N}$  ve  $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-O}$  koordinasyon bağlarına ait olduğu söylenebilir.

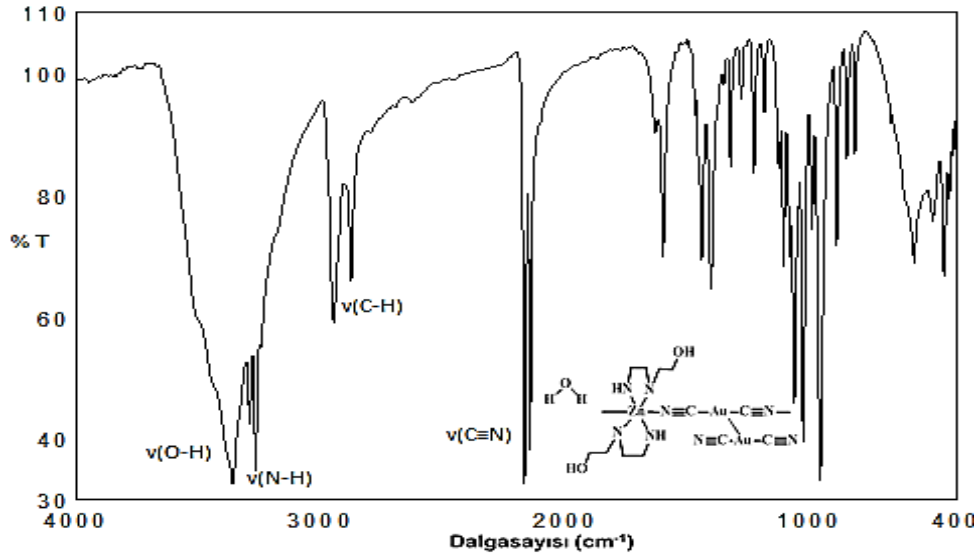


Şekil 4.7.  $[\text{Cu}(\text{hydeten})_2\text{Au}_2(\text{CN})_4]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$  (**K3**) kompleksinin IR spektrumu

**K3**'e ait IR spektrum pikleri konumlarında meydana gelen kaymalar ve değişimler ile oluşmuştur. Komplekse ait O-H grupları  $3569, 3478, 3411\text{ cm}^{-1}$ , N-H grupları  $3334, 3301, 3257, 3160\text{ cm}^{-1}$  ve C-H grupları  $2944, 3881\text{ cm}^{-1}$  frekanslarında pikler meydana getirmişlerdir. Kompleks yapısında bulunan *hydeten*'lerin iki azot atomu ile  $\text{Cu}^{\text{II}}$ 'ye koordine olduğu X-ışını tek kristal tekniği ile aydınlatılmıştır.

Bu durum yarılmaya uğramış olan  $\nu(\text{N-H})$  titreşimleri tarafından desteklenmektedir. Kompleksin X-ışını tek kristal verileri, *hydeten*'e ait serbest OH- uçları ile metil alkolün OH- uçlarında disorder (düzensizlik) meydana geldiğini söylemektedir. Bu uçlarda meydana gelen düzensiz titreşimlerin ise kompleks spektrumunda üç farklı  $\nu(\text{O-H})$  piki meydana getirdiği düşünülmektedir. X ışını tek kristal tekniği ile yapısı aydınlatılan komplekste hem uç hem de köprü siyanido ligandları bulunmaktadır. Bu durum karşısında üçlü bağ bölgesinde ikiye yarılmış  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  titreşim pikleri beklenirken  $2144\text{ cm}^{-1}$ 'de tek  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  piki mevcuttur. X-ışını tek kristal tekniği verileri kompleks yapısında bulunan uç siyanido gruplarının kuvvetli *HB* oluşturduğunu söylemektedir ve meydana gelen tek  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  pikini bu duruma bağlamak olası görünmektedir.

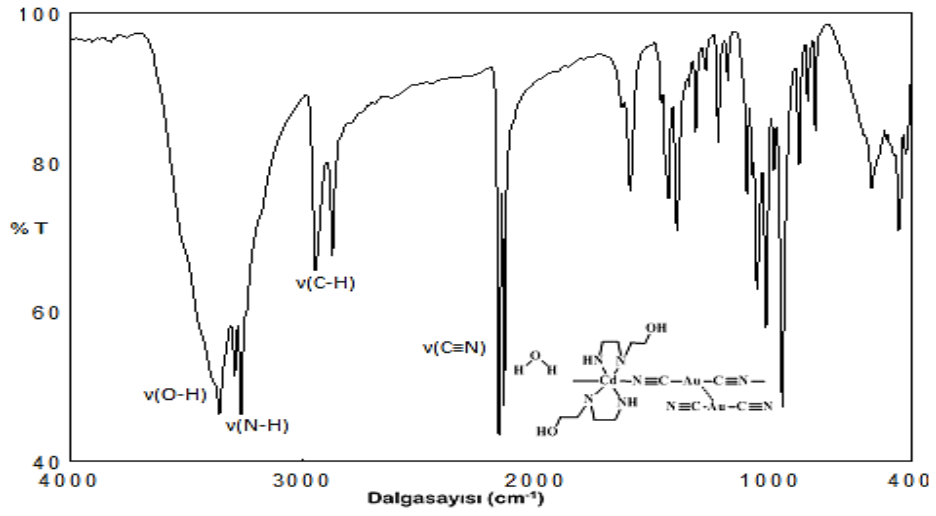
$\delta(\text{N-H})$ ,  $\delta(\text{CH}_2)$ ,  $\nu(\text{CN})$  ve  $\nu(\text{CO})$  eğilme ve gerilme titreşimlerine ait olduğu tahmin edilen piklerin sırasıyla  $1596$ ,  $1434$ ,  $1133$ ,  $1064\text{ cm}^{-1}$  frekanslarda meydana geldikleri Şekil 4.7'de görülmektedir. Bu piklere ilave olarak, metal ile ligand atomları arasında oluşan bağlara ait pikler  $600\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  aralığında meydana gelmektedir.



Şekil 4.8.  $[\text{Zn}(\text{hydeten})_2\text{Au}_2(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**K4**) kompleksinin IR spektrumu

**K4**'ün IR spektrumunda  $3361\text{ cm}^{-1}$ 'de tek bir pikinin gözlemlenmesi kompleks yapısında bulunan iki *hydeten*'e ait serbest OH- gruplarının spektrumda çakışıklarına ve yapıda özdeş konumda bulunduklarına işaret etmektedir (Şekil 4.8.). Ayrıca, kompleks yapısında bulunan hidrat suyuna ait  $\nu(\text{OH})$  pikinin bu gruplara ait  $\nu(\text{OH})$  piki ile çakışarak spektrumun bu bölgesinde genişlemeye sebep olduğu ve serbest OH- gruplarının oluşturduğu HB etkileşimlerinin de bu genişlemeye katkı sağladığı düşünülmektedir. X-ışını tek kristal bilgileri *hydeten*'nin iki azot ucu ile  $\text{Zn}^{\text{II}}$ 'ye koordine olduğunu söylerken, spektrumda  $3291$  ve  $3266\text{ cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkan N-H grubundan kaynaklanan gerilme titreşimleri bu durumu desteklemektedir.  $2946$  ve  $2877\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen piklerin ise ligandın  $\text{CH}_2$  gruplarına ait gerilme titreşimleri olduğu tahmin edilmektedir.

Üçlü bağ bölgesinde  $2167$  ve  $2144\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlenen iki pik, kompleksin X-ışını kırınım verileri tarafından desteklenen sırasıyla köprü ve uç  $\text{CN}^-$  gruplarının varlığına işaret etmektedir. Ayrıca,  $1600$ ,  $1438$ ,  $1105$  ve  $1054\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen piklerin sırasıyla ligandın  $\text{NH}_2$ - eğilme,  $\text{CH}_2$ - eğilme,  $\text{CN}^-$  gerilme ve  $\text{CO}^-$  gerilme titreşimlerine ait olduğu düşünülmektedir.

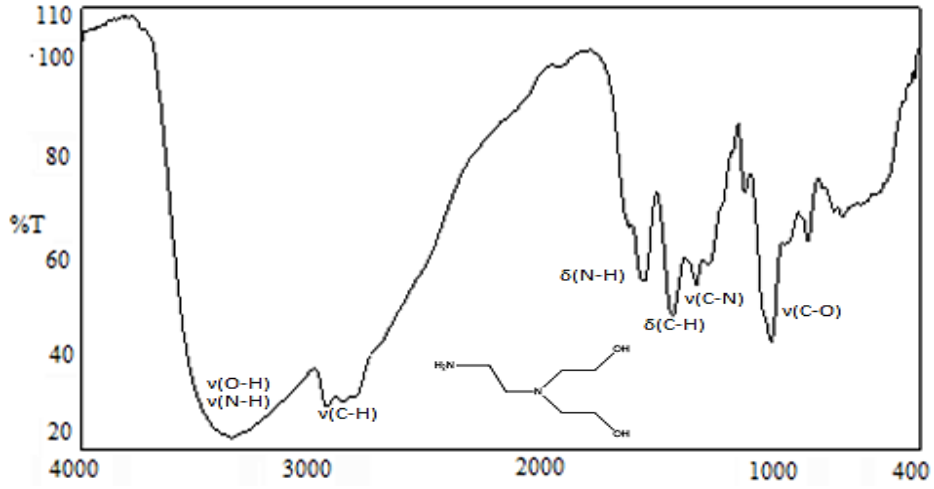


Şekil 4.9.  $[\text{Cd}(\text{hydeten})_2\text{Au}_2(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**K5**) kompleksinin *IR* spektrumu

X-ışını tek kristal tekniği ile kristal yapısı aydınlatılan **K5**'in Şekil 4.9'da verilen *IR* spektrumu incelendiğinde, bir önceki bölümde bahsedilen aynı kristal yapıya sahip **K4** ile benzer spektrumu sahip olduğu görülmektedir. Komplekse ait eğilme ve gerilme titreşim frekanslarına Çizelge 4.3'de yer verilmiştir.

Çizelge 4.3. *Hydeten* ligandı içeren komplekslerin *IR* spektrum verileri

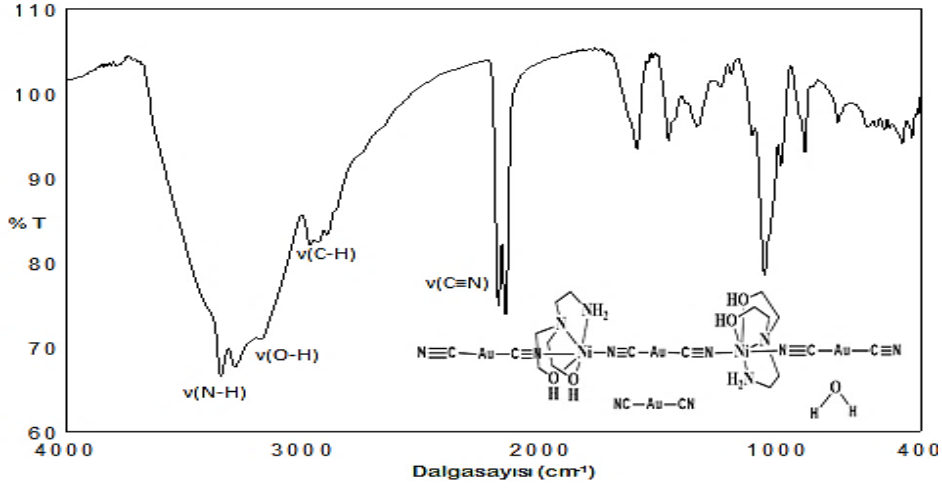
| Bileşikler                                                                                                      | Dalga Sayısı (cm <sup>-1</sup> ) |                           |                     |                               |                      |                       |                   |                   |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|---------------------------|---------------------|-------------------------------|----------------------|-----------------------|-------------------|-------------------|
|                                                                                                                 | $\nu(\text{O-H})$                | $\nu(\text{N-H})$         | $\nu(\text{C-H})$   | $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ | $\delta(\text{N-H})$ | $\delta(\text{CH}_2)$ | $\nu(\text{C-N})$ | $\nu(\text{C-O})$ |
| <b><i>Hydeten</i></b><br>(NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) | 3349                             | 3289                      | 2923, 2838          | -                             | 1600                 | 1455                  | 1128              | 1058              |
| [Ni( <i>hydeten</i> )Au <sub>2</sub> (CN) <sub>4</sub> ] ( <b>K1</b> )                                          | 3363                             | 3303, 3239                | 2977, 2950,<br>2886 | 2173                          | 1589                 | 1436                  | 1097              | 1047              |
| [Ni( <i>hydeten</i> ) <sub>2</sub> Au <sub>2</sub> (CN) <sub>4</sub> ].H <sub>2</sub> O ( <b>K2</b> )           | 3357                             | 3291, 3268                | 2948, 2877          | 2169,2146                     | 1602                 | 1442                  | 1105              | 1054              |
| [Cu( <i>hydeten</i> ) <sub>2</sub> Au <sub>2</sub> (CN) <sub>4</sub> ].CH <sub>3</sub> OH( <b>K3</b> )          | 3569, 3478,<br>3411              | 3334, 3301,<br>3257, 3160 | 2944, 2881          | 2144                          | 1596                 | 1434                  | 1133              | 1064              |
| [Zn( <i>hydeten</i> ) <sub>2</sub> Au <sub>2</sub> (CN) <sub>4</sub> ].H <sub>2</sub> O ( <b>K4</b> )           | 3361                             | 3291, 3266                | 2946, 2877          | 2167, 2144                    | 1600                 | 1438                  | 1105              | 1054              |
| [Cd( <i>hydeten</i> ) <sub>2</sub> Au <sub>2</sub> (CN) <sub>4</sub> ].H <sub>2</sub> O ( <b>K5</b> )           | 3361                             | 3295, 3266                | 2948, 2877          | 2163, 2142                    | 1600                 | 1434                  | 1101              | 1054              |



Şekil 4.10. *N-bishydeten* ligandının *IR* spektrumu

Şekil 4.10’da görülen *N-bishydeten* ligandının *IR* spektrumu incelendiğinde, *N-bishydeten* için spesifik kabul edilebilecek olan  $\nu(\text{OH})$ ,  $\nu(\text{N-H})$  ve  $\nu(\text{C-H})$  pikleri meydana gelen bazı farklılıklar ile oluşmuştur. Alkol türevi bileşiklere ait OH- grupları genellikle spektrumun  $3700\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$  aralığında pik vermektedir. (Yıldız ve ark., 1997; Coates, 2000). Spektrumda meydana gelmesi beklenen OH- piki ligandın  $\text{NH}_2$ - grupları ile karışarak  $3400\text{-}3250\text{ cm}^{-1}$  aralığında geniş bir band şeklinde oluşum göstermektedir. OH- gruplarının  $\text{CH}_2$ - gruplarına ait gerilme titreşimleri  $2948$ ,  $2876$  ve  $2832\text{ cm}^{-1}$ ’de iken eğilme titreşimleri  $1471\text{ cm}^{-1}$ ’de ortaya çıkmaktadır.

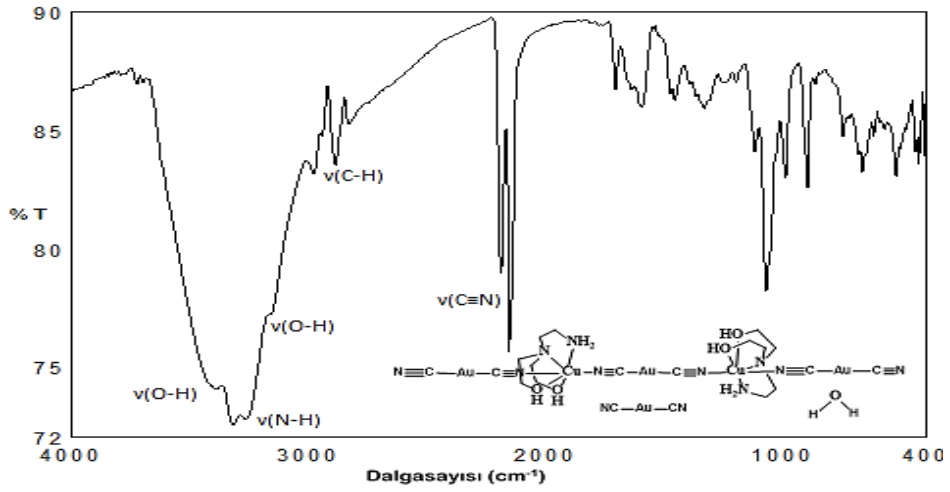
Bu piklere ilave olarak  $1600$ ,  $1128$  ve  $1036\text{ cm}^{-1}$ ’de ortaya çıkan orta şiddetteki piklerin sırasıyla N-H eğilme, C-N gerilme titreşimine ve C-O gerilme titreşimlerine karşılık geldiği düşünülmektedir.



Şekil 4.11.  $[\text{Ni}_2(\text{N-bishydeten})_2\text{Au}_4(\text{CN})_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**K6**) kompleksinin IR spektrumu

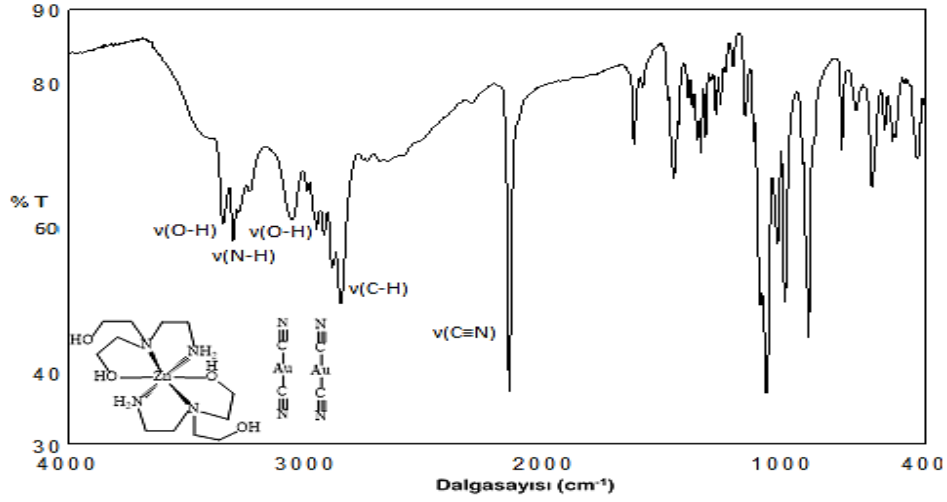
**K6**'nin IR spektrumu Şekil 4.11'de verilmiştir. *N-bishydeten*'nin  $\text{NH}_2$ - gruplarına ait olduğu düşünülen gerilme titreşimleri  $3349$  ve  $3289\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlenirken,  $\text{OH}$ - gruplarına ait olduğu düşünülen titreşimler ise  $3178\text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir. Serbest haldeyken  $3600\text{ cm}^{-1}$  civarında keskin bir  $\nu(\text{OH})$  bandı veren alkol grupları, bir metale koordine olduklarında IR spektrumunda daha düşük dalga sayılarında gözlemlenir. Bu bilgiler ışığında kompleksin yapısında bulunan *N-bishydeten*'lerin tüm elektron verici atomları ( $\text{NH}_2$ -,  $\text{N}$ -,  $\text{O}$ - ve  $\text{O}'$ ) ile metal merkezine koordine olduğu ve dört dişli ligand olarak davrandığı şeklinde yorumlanabilir. Termik ve element analizi verilerinde var olduğu belirlenen hidrat suyuna ait  $\text{O-H}$  pikinin *N-bishydeten*'e ait  $\text{NH}_2$ - ve  $\text{OH}$ - pikleri ile  $3677\text{-}3016\text{ cm}^{-1}$  aralığında çakışarak bu bölgede yayvanlaşma meydana getirdiği tahmin edilmektedir.

Spektrumda  $2973$ ,  $2942$ ,  $2894$  ve  $2868\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen dörtlü pik topluluğu nötral amin türevi ligandın  $\text{CH}_2$ - gruplarından kaynaklanmaktadır.  $2179$  ve  $2148\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlenen pikler, kompleksin yapısında sırasıyla köprü ve uç siyanido gruplarının varlığına işaret etmektedir. Ayrıca,  $1596$ ,  $1459$ ,  $1140$  ve  $1056\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen piklerin sırasıyla nötral liganda ait  $\text{NH}_2$ - eğilme,  $\text{CH}_2$ - eğilme,  $\text{CN}$ - gerilme ve  $\text{CO}$ - gerilme titreşimleri olduğu düşünülmektedir. Bu piklere ilave olarak, metal ile ligand atomları arasında oluşan bağlara ait pikler  $600\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  aralığında meydana gelmektedir.



Şekil 4.12.  $[\text{Cu}_2(\text{N-bishydeten})_2\text{Au}_4(\text{CN})_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**K7**) kompleksinin IR spektrumu

**K7**'nin IR spektrumunda 3316, 3257 ve 3158  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlemlenen piklerin sırasıyla dört dişli şelat bir ligand olarak davranıldığı düşünülen *N-bishydeten*'nin  $\text{Cu}^{\text{II}}$ 'ye koordine olan  $\text{NH}_2$ - ve  $\text{OH}$ - gruplarına ait gerilme titreşimleri oldukları tahmin edilmektedir. Ayrıca, element ve termik analiz sonuçlarına göre önerilen kompleks yapısında varolan hidrat suyu spektrumunda yaklaşık olarak 3600 -3400  $\text{cm}^{-1}$  aralığında pik vermekte ve yüksek olasılıkla *HB* etkileşimi oluşturduğundan bu bölgede piklerin genişlemesine sebep olmaktadır. İlave olarak, kompleksin yapısında bulunan nötral ligandın metilen gruplarına ait gerilme titreşimleri 2985-2888  $\text{cm}^{-1}$  aralığında pik çokluğu şeklinde gözlemlenirken, eğilme titreşimi 1445  $\text{cm}^{-1}$ 'de bir pik olarak ortaya çıkmaktadır. Kompleksin üçlü bağ bölgesinde 2192 ve 2156  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısında gözlemlenen iki pik, kompleks yapısında sırasıyla köprü ve uç siyanido gruplarının var olduğunu göstermektedir (Şekil 4.12.). Yine aynı liganda ait diğer eğilme ve gerilme titreşimleri Çizelge'de gösterildiği gibi beklenen aralıklarda ortaya çıkmaktadır. Ayrıca 400-600  $\text{cm}^{-1}$  aralığında görülen küçük şiddetteki piklerin, kompleksin yapısındaki  $\text{Cu}^{\text{II}}$  ve  $\text{Au}^{\text{I}}$  iyonları ile ligandların C,N ve O uçları arasında oluşan koordinasyon bağlarından kaynaklandığı tahmin edilmektedir.



Şekil 4.13.  $[\text{Zn}(\text{N-bishydeten})]_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$  (**K8**) kompleksinin IR spektrumu

Şekil 4.13' de verilen **K8**'nin IR spektrumunda  $3060 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülen pikin, *N-bishydeten*'in  $\text{Zn}^{\text{II}}$  iyonuna koordine olan OH- grubuna ait gerilme titreşimi olduğu düşünülmektedir. Nötral *N-bishydeten*'nin  $\nu(\text{NH})$  piklerinin  $3309$  ve  $3237 \text{ cm}^{-1}$ 'de ikiye yarılmış şekilde ortaya çıkmasını ligandın iki  $\text{NH}_2$ - grubunun koordinasyona katıldıklarına ve ligand çevresinde meydana gelen değişime bağlamak olasıdır.  $3351 \text{ cm}^{-1}$ 'de meydana gelen OH- pikinin ise  $\text{NH}_2$ -, N- ve O- uçları ile  $\text{Zn}^{\text{II}}$  koordine olduğu düşünülen *N-bishydeten*'nin serbest halde kalan OH- grubuna ait olduğu tahmin edilmektedir. Ligandın alkil gruplarından kaynaklanan gerilme titreşimlerine ise  $2987$ - $2856 \text{ cm}^{-1}$  aralığında pik çokluğu halinde rastlanmaktadır.

Komplekse ait  $\nu(\text{CN})$  pikinin  $2148 \text{ cm}^{-1}$ 'de tek pik halinde olduğu görülmektedir. Tek bir  $\text{CN}^-$  pikinin meydana gelmesi kompleksin yapısında bulunan uç  $\text{CN}^-$  gruplarının zayıf *HB* etkileşimlerine katıldığını veya tüm siyanido gruplarının eş çevreye sahip olması sonucunda titreşimlerin tek bir pik olarak meydana gelebileceği ihtimallerini akla getirmektedir.  $1619$ - $1018 \text{ cm}^{-1}$  aralığında nötral liganda ait eğilme ve gerime titreşimlerine ait olduğu düşünülen pikler meydana gelmiştir. Ayrıca  $\text{Zn}^{\text{II}}$  ve  $\text{Au}^{\text{I}}$  iyonları ile ligandar arasında oluşan bağlara ait küçük şiddetteki piklerin  $600$ - $400 \text{ cm}^{-1}$ 'de oluşum gösterdiği görülmektedir.

Çizelge 4.4. *N-bishydeten* ligandı içeren komplekslerin *IR* spektrum verileri

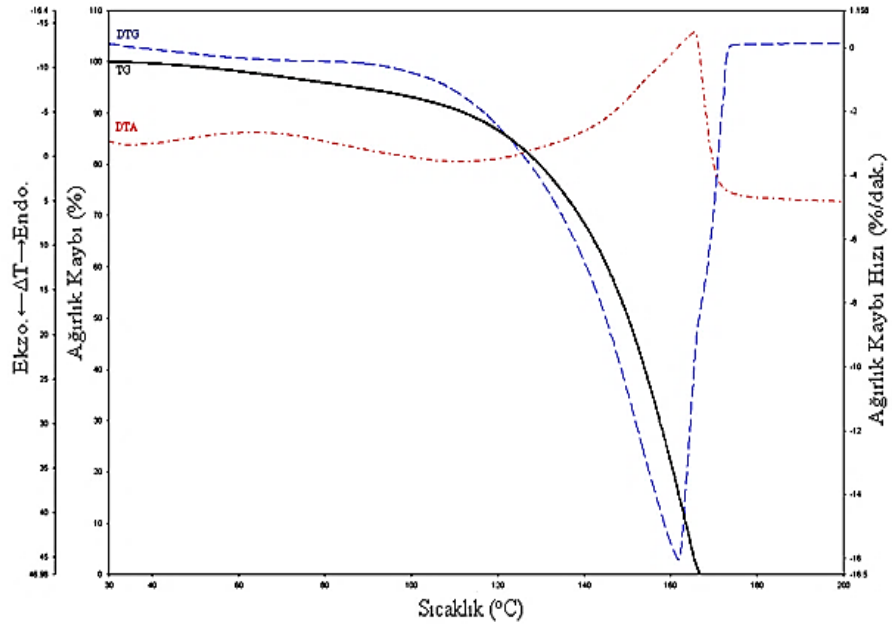
| Bileşikler                                                                                                                   | Dalga Sayısı (cm <sup>-1</sup> ) |                   |                           |                               |                      |                       |                   |                   |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|-------------------|---------------------------|-------------------------------|----------------------|-----------------------|-------------------|-------------------|
|                                                                                                                              | $\nu(\text{O-H})$                | $\nu(\text{N-H})$ | $\nu(\text{C-H})$         | $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ | $\delta(\text{N-H})$ | $\delta(\text{CH}_2)$ | $\nu(\text{C-N})$ | $\nu(\text{C-O})$ |
| <i>N-bishydeten</i><br>(NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub> ) | 3400-3250                        |                   | 2948, 2876, 2832          | -                             | 1570                 | 1471                  | 1148              | 1036              |
| [Ni <sub>2</sub> ( <i>N-bishydeten</i> ) <sub>2</sub> Au <sub>4</sub> (CN) <sub>8</sub> ].H <sub>2</sub> O ( <b>K6</b> )     | 3178                             | 3349, 3289        | 2973, 2942, 2894,<br>2861 | 2179, 2148                    | 1596                 | 1459                  | 1140              | 1056              |
| [Cu <sub>2</sub> ( <i>N-bishydeten</i> ) <sub>2</sub> Au <sub>4</sub> (CN) <sub>8</sub> ].H <sub>2</sub> O ( <b>K7</b> )     | 3158                             | 3316, 3257        | 2985, 2931, 2888          | 2192, 2156                    | 1594                 | 1455                  | 1120              | 1062              |
| [Zn( <i>N-bishydeten</i> )] <sub>2</sub> [Au(CN) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ( <b>K8</b> )                                   | 3351, 3060                       | 3309, 3237        | 2987, 2958, 2888,<br>2856 | 2148                          | 1619                 | 1448                  | 1149              | 1018              |

### 4.3. Komplekslerin Termik Analiz Çalışmaları

Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen  $[\text{Ni}(\text{hydeten})\text{Au}_2(\text{CN})_4]$  (**K1**),  $[\text{Ni}(\text{hydeten})_2\text{Au}_2(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**K2**),  $[\text{Cu}(\text{hydeten})_2\text{Au}_2(\text{CN})_4] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  (**K3**),  $[\text{Zn}(\text{hydeten})_2\text{Au}_2(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**K4**),  $[\text{Cd}(\text{hydeten})_2\text{Au}_2(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**K5**),  $[\text{Ni}_2(\text{N-bishydeten})_2\text{Au}_4(\text{CN})_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**K6**),  $[\text{Cu}_2(\text{N-bishydeten})_2\text{Au}_4(\text{CN})_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**K7**),  $[\text{Zn}(\text{N-bishydeten})]_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$  (**K8**) kompleksleri, *hydeten* ve *N-bishydeten* ligandlarının termik analiz eğrileri Şekil 4.13- 4.23’de verilmiştir. Komplekslerin termik bozunma basamaklarına ilişkin termoanalitik verileri ise Çizelge 4.5- 4.6’da verilmiştir.

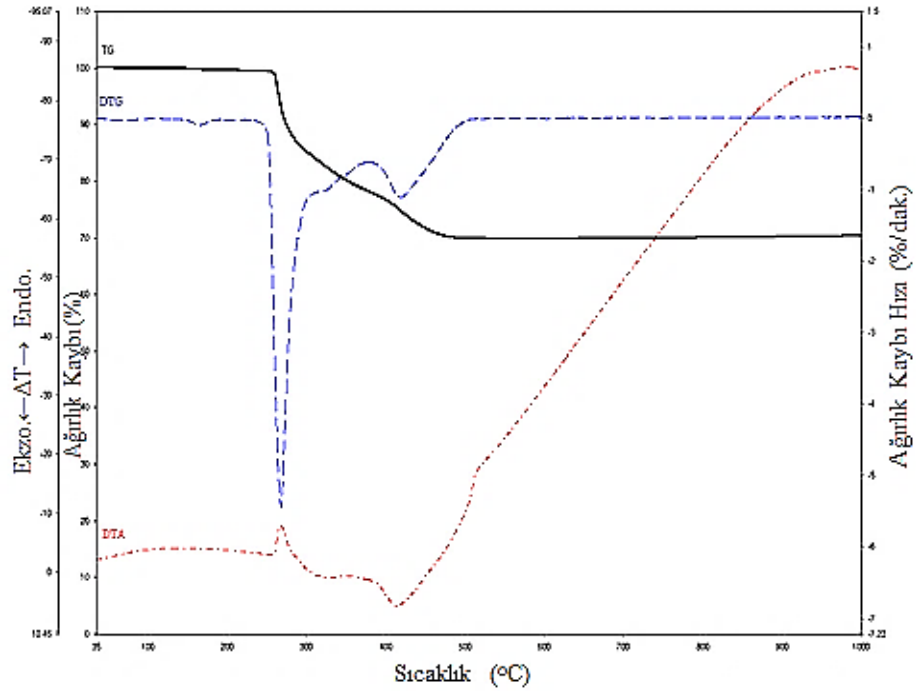
Komplekslerin termal bozunma davranışları 10 °C/dak ısıtma hızında, azot atmosferinde ve 35-1200 °C sıcaklık aralığında incelenmiştir. Elde edilen termik analiz eğrileri incelendiğinde, komplekslerin yapısında bulunuyorsa önce örgü suyu, daha sonra *hydeten* veya *N-bishydeten* nötral ligandları ve son olarak da siyanido ligandlarının yapıdan uzaklaştığı görülmüştür. Analiz sonucunda ortamda kalan kalıntının ise metal ya da metal oksit karışımları olduğu tahmin edilmektedir. Cd metali barındıran komplekslerin termik analiz eğrileri incelendiğinde ise Cd metalinin bir kısmının veya tamamının yapıdan uzaklaştığı görülmüştür. Cd metalinin kaynama noktasının (767 °C ) nispeten düşük olması sebebiyle bu durumun meydana geldiği belirlenmiştir.

Takip eden kısımda sırasıyla *hydeten* ve *N-bishydeten* içeren komplekslerin termik analiz eğrileri incelenmiştir. Komplekslerin termik analiz eğrilerinden yararlanarak tahmin edilen bozunma basamakları Şema 4.1- 4.8’de verilmiştir.



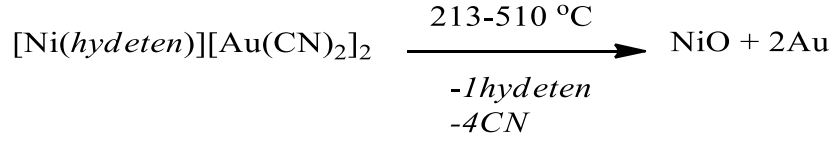
Şekil 4.14. *Hydeten* ligandının termik analiz eğrileri

Şekil 4.14’ de *hydeten*’e ait termik analiz eğrileri verilmiştir. 30-300 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilen analiz sonucunda *hydeten*’ nin 30-173 °C sıcaklık aralığına sahip tek bir basamakta termik bozunmaya uğradığı görülmüştür. Yapılan hesaplamalar sonucunda %99,26’lık kütle kaybıyla yapının tamamen bozunmaya uğradığı anlaşılmıştır.

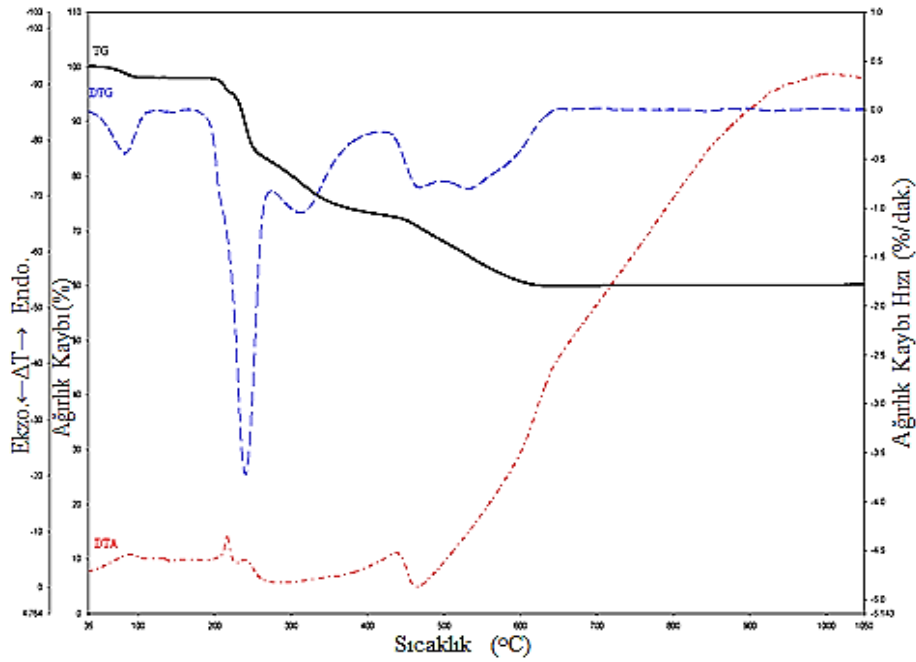


Şekil 4.15.  $[\text{Ni}(\text{hydeten})\text{Au}_2(\text{CN})_4]$  (**K1**) kompleksinin termik analiz eğrileri

**K1** kompleksinin azot atmosferinde alınan termik analiz eğrileri incelendiğinde, kompleksin 213 °C'ye kadar termik kararlılığını koruduğu ve bu sıcaklıktan itibaren 213- 310 °C aralığında gerçekleşen bozunma basamağında, yapısında bulunan *hydeten* ligandının tamamen bozunmaya uğradığı düşünülmektedir (Şekil 4.15.). Ancak, *hydeten*'in ortamdan uzaklaşması tamamlanmadan siyanido ligandının bir kısmının da bu basamakta yapıdan ayrılmaya başladığı tahmin edilmektedir. (Hes.= % 15,30; Bul.= % 15,44). Bir sonraki basamakta gözlemlenen % 6,20'lik kütle kaybı, yapıdan ayrılan siyanidoların olduğuna işaret etmektedir (Hes.= % 6,29). 420°C DTG maximum değerine sahip son basamak da ise siyanidoların tamamının uzaklaştığı düşünülmektedir (Hes.= % 7,48; Bul.= % 7,96). Ligandların tamamının uzaklaşmasının ardından analizin ortamda kalan NiO ve iki altın metali ile tamamlanması beklenmektedir. Yapılan hesaplamalar analiz sonucunda kalan kütlenin NiO ve iki mol Au metaline karşılık geldiğini doğrulamaktadır (Hes.= % 70,31 Bul.= % 70,40) Kompleksin termik analiz eğrilerinden yararlanarak tahmin edilen bozunma basamakları aşağıda şema halinde verilmiştir (Şema 4.1).



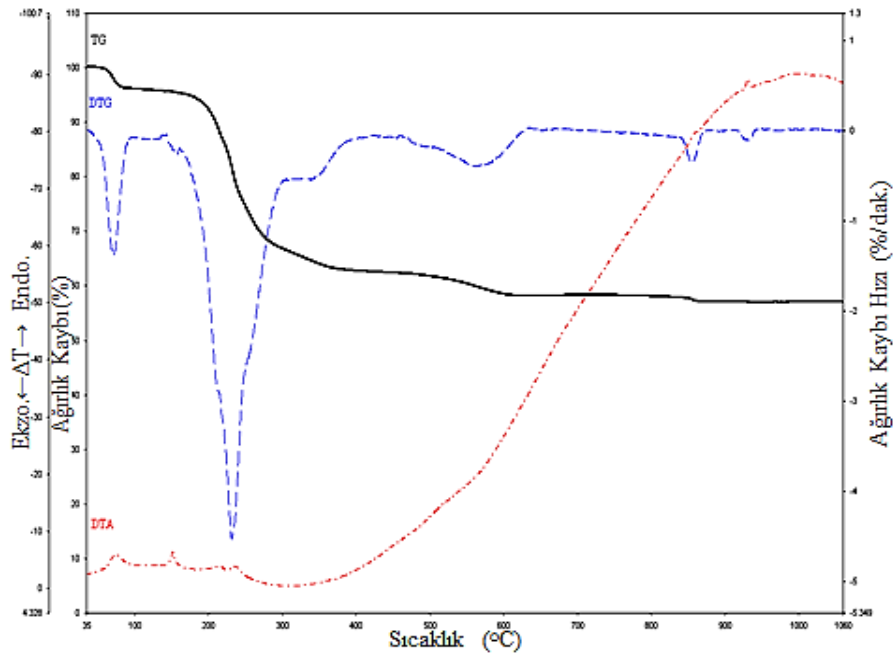
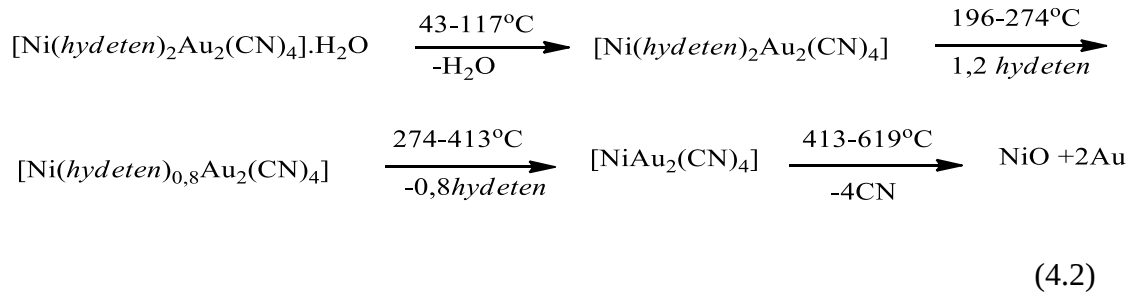
(4.1)



Şekil 4.16.  $[\text{Ni}(\text{hydeten})_2\text{Au}_2(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**K2**) kompleksinin termik analiz eğrileri

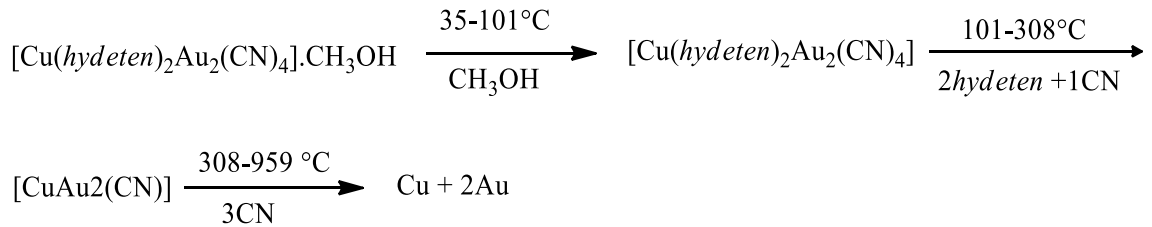
**K2** kompleksinin termik analiz eğrileri incelendiğinde, ilk basamakta % 2,10'luk kütle kaybıyla kompleksin yapısında bulunan örgü suyunun uzaklaştığı düşünülmektedir (Hes.= % 2,30). Örgü suyunun uzaklaşmasından sonraki üç basamakta oluşan % 24,75'lik kütle kaybının *hydeten*'lerin uzaklaşmasına karşılık geldiği tahmin edilmektedir (Hes.= % 24,54) (Şekil 4.16.) Ortamda kalan siyanido ligandlarının da 413-619 °C sıcaklık aralığında gerçekleşen son iki basamakta % 4,86 ve % 8,09'lük kütle kayıpları ile bozunduğu düşünülmektedir. (Hes.= % 4,98; % 8,31).

Ligandların yapıdan tamamen uzaklaşmasının ardından ortamda NiO ve iki mol Au kalıntı olarak kalmaktadır (Hes.=% 59,84 Bul.=% 60,02). Kompleksin termik bozunma basamakları Şema 4.2’de verilmiştir.

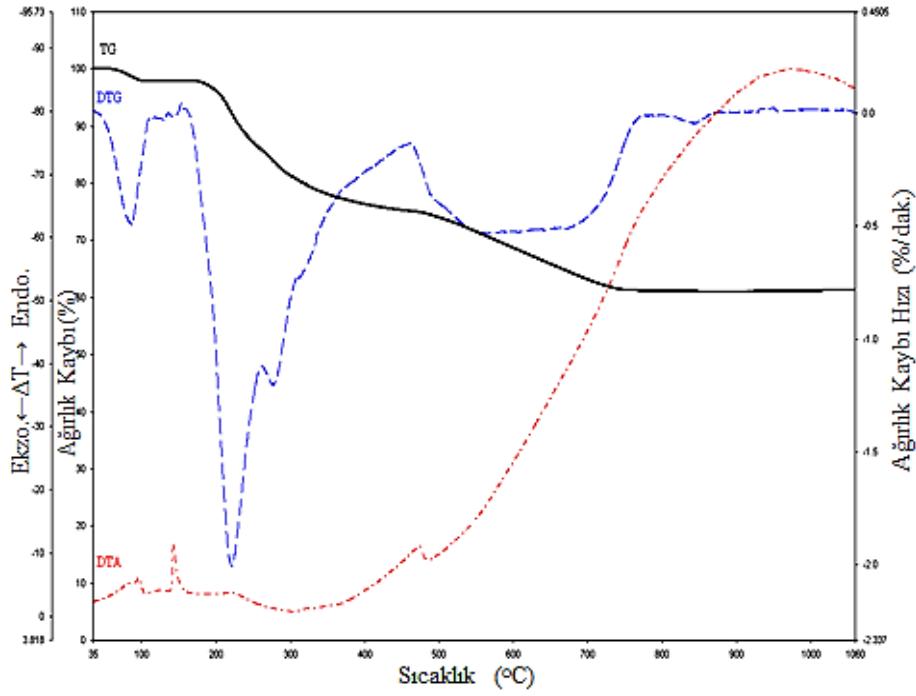


Şekil 4.17.  $[\text{Cu}(\text{hydeten})_2\text{Au}_2(\text{CN})_4] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  (**K3**) kompleksinin termik analiz eğrileri

Şekil 4.17’de termogramı verilen X-ışını tek kristal tekniği ile yapısı aydınlatılmış olan **K3** kompleksinin bu çalışmalar kapsamında sentezlenen komplekslerden farklı olarak yapısında sentezleme çalışmalarında çözelti olarak kullanılan metil alkolü barındırdığı bulunmuştur. Kompleksin 35-101 °C sıcaklık aralığında gerçekleşen birinci basamağında, yapıda bulunan metil alkolün bozunarak uzaklaştığı düşünülmektedir (Hes.= % 3,99; Bul.= %3,99). Bu basamağı takip eden 232 DTG maksimumuna sahip olan basamakta *hydeten* ve siyanido ligandlarının eş zamanlı olarak bozunmaya uğradığı ve *hydeten*’lerin tamamının bu basamakta bozunduğu düşünülmektedir (Hes.= % 29,21; Bul.= %29,75). Kompleksin 308-959 °C sıcaklık aralığında gerçekleşen sırasıyla 343 ve 573 DTG maksimumuna sahip olan son iki basamağında ise ortamda kalan tüm siyanidoların % 9,30’luk bir kütle kaybıyla bozunduğu tahmin edilmektedir (Hes.= %9,72). Şema 4.3’de bozunma basamakları özetlenen komplekse ait kalıntının Cu ve 2 Au meteline ait olduğu yapılan hesaplamalar sonucunda desteklenmiştir (Hes.= % 57,04; Bul.= %56,94).

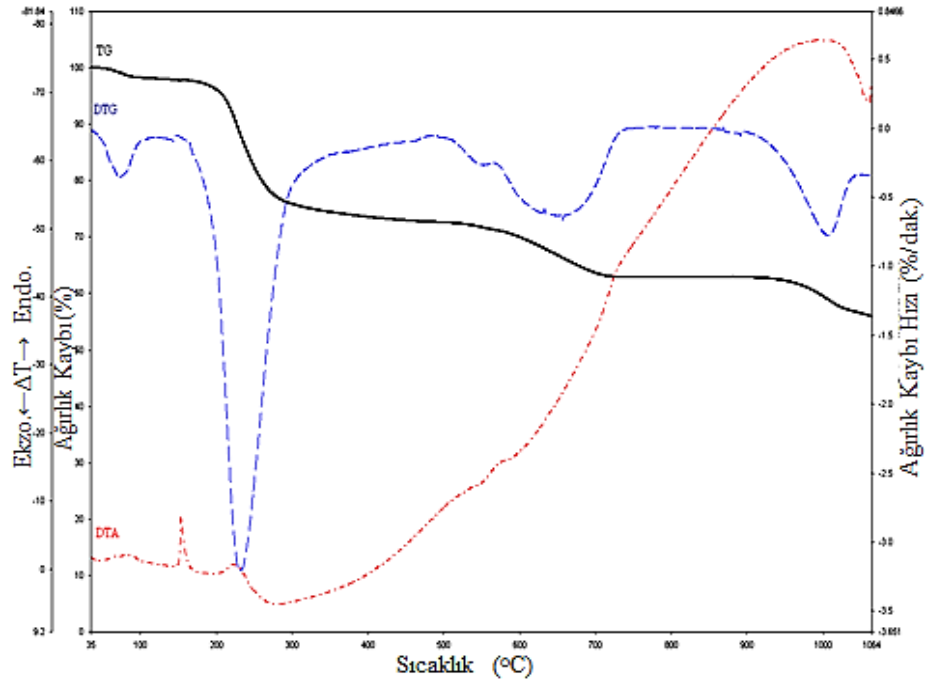
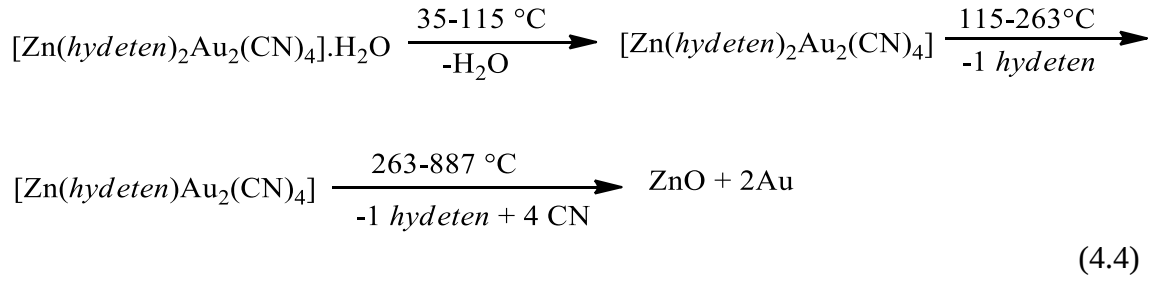


(4.3)



Şekil 4.18.  $[Zn(hydeten)_2Au_2(CN)_4].H_2O$  (**K4**) kompleksinin termik analiz eğrileri

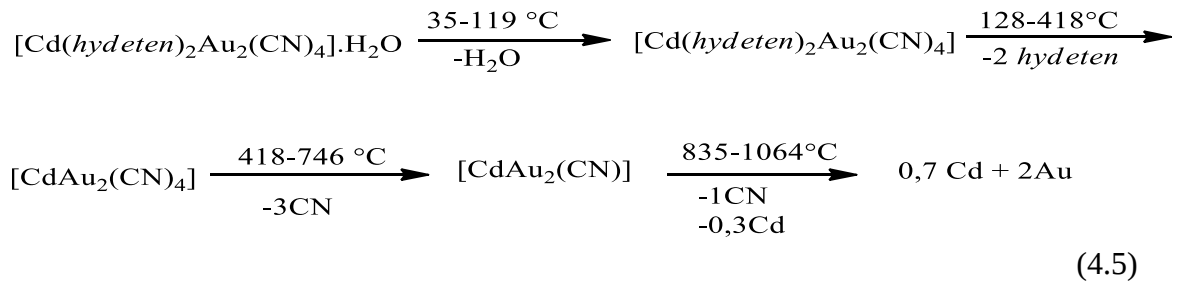
**K4** kompleksinin TG ve DTG eğrilerinde de görüldüğü gibi kompleksin termik bozunmasının ard arda gerçekleşen basamaklardan meydana geldiği görülmektedir (Şekil 4.18.). İlk basamakta % 2,14'lük kütle kaybıyla kompleksin yapısında bulunan bir mol örgü suyu uzaklaşmaktadır (Hes.= % 2,27). Kompleksin TG eğrisinden elde edilen veriler kullanılarak yapılan hesaplamalarda, sonraki basamakta oluşan %12,41'lik kütle kaybının kompleksin yapısında bulunan *hydeten*'nin bir molünün uzaklaşmasına karşılık geldiği tahmin edilmektedir (Hes.= %12,17). Bu basamağı takip eden basamakta *hydeten*'nin bozunmasının devam ettiği düşünülmektedir (Hes.= % 10,95 Bul.= % 10,60). 557 °C DTG maksimumuna sahip bir sonraki bozunma basamağında, kalan *hydeten*'nin ve siyanido ligandlarının tamamının bu basamakta yapıdan ayrıldığı tahmin edilmektedir. Bu ligandların eş zamanlı olarak bozunması 887 °C'de tamamlanmaktadır. (Hes.= % 14,39; Bul.= % 14,06). Ortamda kalan kütlenin ise ZnO ve 2Au'ya karşılık geldiği belirlenmiştir (Hes.= % 60,18; Bul.= % 60,79). Komplekse ait termik bozunma basamakları Şema 4.4'de belirtilmiştir.



Şekil 4.19.  $[\text{Cd}(\text{hydeten})_2\text{Au}_2(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**K5**) kompleksinin termik analiz eğrileri

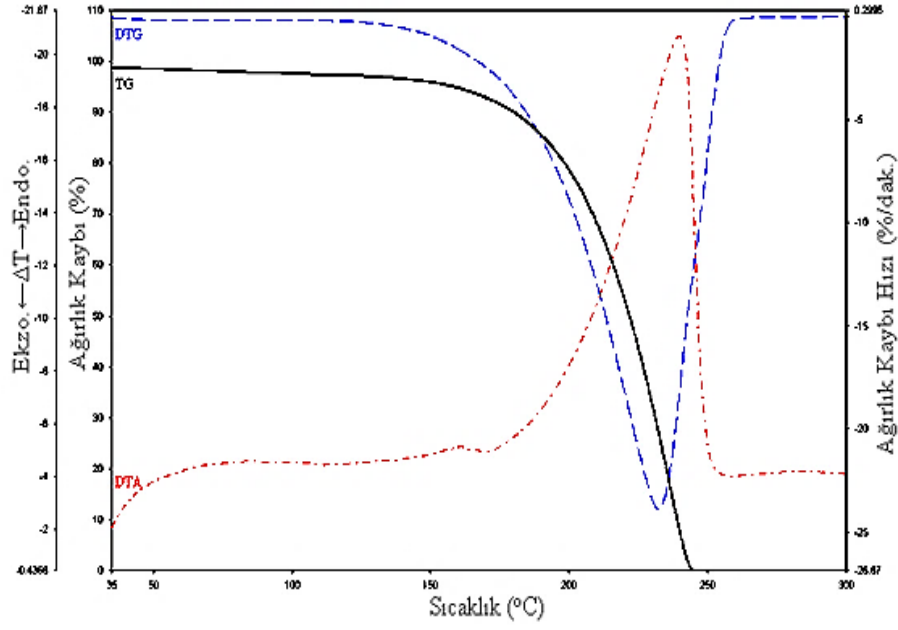
**K5** kompleksine ait termal eğrilerin verildiği Şekil 4.19 incelendiğinde, ilk bozunma basamağında X-ışını tek kristal tekniği ile yapısında örgü suyu olduğu kanıtlanan kompleksin yapısındaki bir mol örgü suyu uzaklaşmaktadır (Hes.= % 2,15; Bul.= % 1,94), (Şema 4.5).

233°C DTG maksimumuna sahip olan ikinci bozunma basamağında % 24,72'lik kütle kaybı ile kompleksin yapısında bulunan *hydeten*'lerin tamamının yapıdan uzaklaştığı düşünülmektedir (Hes.= % 24,89). 418-746 °C sıcaklık aralığında gerçekleşen iki bozunma basamağında ise siyanidoların bir kısmının %10,40'lık kütle kaybıyla kompleksten uzaklaştığı tahmin edilmektedir (Hes.= % 9,32). Geriye kalan siyanidoların da % 3,10'luk bir kütle kaybının gözlemlendiği bir basamakta bozunması beklenmektedir. Ancak, TG eğrisi incelendiğinde kütle kaybının beklenilenden daha fazla olduğu gözlemlenmiştir. Bu fazla kütle kaybının, kaynama noktası analizin sıcaklık aralığı düşen Cd'nin buharlaşmasına ait olduğu düşünülmüş ve hesaplamalar da bir miktar Cd'nin bozunduğu yönünde sonuçlanmıştır (Hes.= % 7,13; Bul.= % 7,10). Yapılan hesaplamalar, kalan kütlenin 0,7 Cd ve 2 Au meteline karşılık geldiğini doğrulamaktadır (Hes.= % 56,48; Bul.= % 55,84).



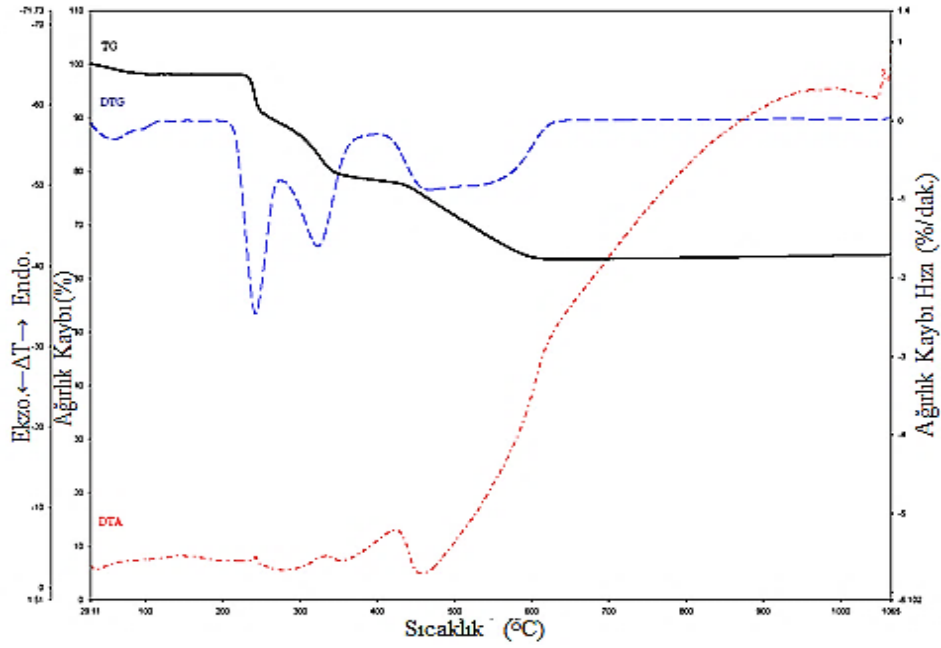
Çizelge 4.5. *Hydeten* ligandı içeren komplekslerin termooanalitik verileri

| Kompleks                                                                                                                                                                                                        | Basama<br>k | Sıcaklık<br>Aralığı<br>(°C) | DTG <sub>mas</sub><br>(°C) | Kütle Kaybı,<br>Δm (%) |      | Toplam Kütle<br>Kaybı, Δm (%) |       | Uzaklaşan<br>Grup      |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|-----------------------------|----------------------------|------------------------|------|-------------------------------|-------|------------------------|
|                                                                                                                                                                                                                 |             |                             |                            | Bul.                   | Hes. | Bul.                          | Hes.  |                        |
| [Ni( <i>hydeten</i> )Au <sub>2</sub> (CN) <sub>4</sub> ] ( <b>K1</b> )<br>MA: 660,84 g/mol<br>C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> N <sub>6</sub> OAu <sub>2</sub> Ni                                                 | 1           | 213-310                     | 268                        | 15,44                  |      |                               |       |                        |
|                                                                                                                                                                                                                 | 2           | 311-383                     | 327                        | 6,20                   |      |                               |       |                        |
|                                                                                                                                                                                                                 | 3           | 383- 510                    | 419                        | 7,96                   |      | 29,6                          | 29,07 | <i>hydeten</i> + 4CN   |
| [Ni( <i>hydeten</i> ) <sub>2</sub> Au <sub>2</sub> (CN) <sub>4</sub> ].H <sub>2</sub> O ( <b>K2</b> )<br>MA: 783,01 g/mol<br>C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> N <sub>8</sub> O <sub>3</sub> Au <sub>2</sub> Ni   | 1           | 43-117                      | 85                         | 2,10                   |      | 2,10                          | 2,30  | H <sub>2</sub> O       |
|                                                                                                                                                                                                                 | 2           | 196-223                     | 217                        | 2,68                   |      |                               |       |                        |
|                                                                                                                                                                                                                 | 3           | 223-274                     | 242                        | 12,46                  |      |                               |       |                        |
|                                                                                                                                                                                                                 | 4           | 274-413                     | 315                        | 9,61                   |      | 24,75                         | 24,54 | 2 <i>hydeten</i>       |
|                                                                                                                                                                                                                 | 5           | 413-498                     | 466                        | 4,86                   |      |                               |       |                        |
|                                                                                                                                                                                                                 | 6           | 498-619                     | 532                        | 8,09                   |      | 39,80                         | 40,13 | 4CN                    |
| [Cu( <i>hydeten</i> ) <sub>2</sub> Au <sub>2</sub> (CN) <sub>4</sub> ].CH <sub>3</sub> OH ( <b>K3</b> )<br>MA: 801,89 g/mol<br>C <sub>13</sub> H <sub>28</sub> N <sub>8</sub> O <sub>3</sub> Au <sub>2</sub> Cu | 1           | 35-101                      | 72                         | 3,99                   |      | 3,99                          | 3,99  | CH <sub>3</sub> OH     |
|                                                                                                                                                                                                                 | 2           | 101-308                     | 232                        | 29,75                  |      | 33,74                         | 33,20 | 2 <i>hydeten</i> + 1CN |
|                                                                                                                                                                                                                 | 3           | 308-424                     | 343                        | 3,76                   |      |                               |       |                        |
|                                                                                                                                                                                                                 | 4           | 424-959                     | 573                        | 5,54                   |      | 43,04                         | 42,92 | 3CN                    |
| [Zn( <i>hydeten</i> ) <sub>2</sub> Au <sub>2</sub> (CN) <sub>4</sub> ].H <sub>2</sub> O ( <b>K4</b> )<br>MA: 789,71 g/mol<br>C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> N <sub>8</sub> O <sub>3</sub> Au <sub>2</sub> Zn   | 1           | 35-115                      | 85,08                      | 2,14                   |      | 2,14                          | 2,27  | 1H <sub>2</sub> O      |
|                                                                                                                                                                                                                 | 2           | 115-263                     | 221,46                     | 12,41                  |      | 14,55                         | 14,44 | 1 <i>hydeten</i>       |
|                                                                                                                                                                                                                 | 3           | 263-463                     | 277,93                     | 10,60                  |      |                               |       |                        |
|                                                                                                                                                                                                                 | 4           | 463-887                     | 557,1                      | 14,06                  |      | 39,21                         | 39,78 | 1 <i>hydeten</i> + 4CN |
| [Cd( <i>hydeten</i> ) <sub>2</sub> Au <sub>2</sub> (CN) <sub>4</sub> ].H <sub>2</sub> O ( <b>K5</b> )<br>MA: 836,74 g/mol<br>C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> N <sub>8</sub> O <sub>3</sub> Au <sub>2</sub> Cd   | 1           | 35-119                      | 74                         | 1,94                   |      | 1,94                          | 2,15  | 1H <sub>2</sub> O      |
|                                                                                                                                                                                                                 | 2           | 128-418                     | 233                        | 24,72                  |      | 26,66                         | 27,04 | 2 <i>hydeten</i>       |
|                                                                                                                                                                                                                 | 3           | 418-746                     | 654                        | 10,40                  |      | 37,06                         | 36,36 | 3CN                    |
|                                                                                                                                                                                                                 | 4           | 835-1064                    | 1007                       | 7,10                   |      | 44,16                         | 43,49 | 1CN + 0,3Cd            |



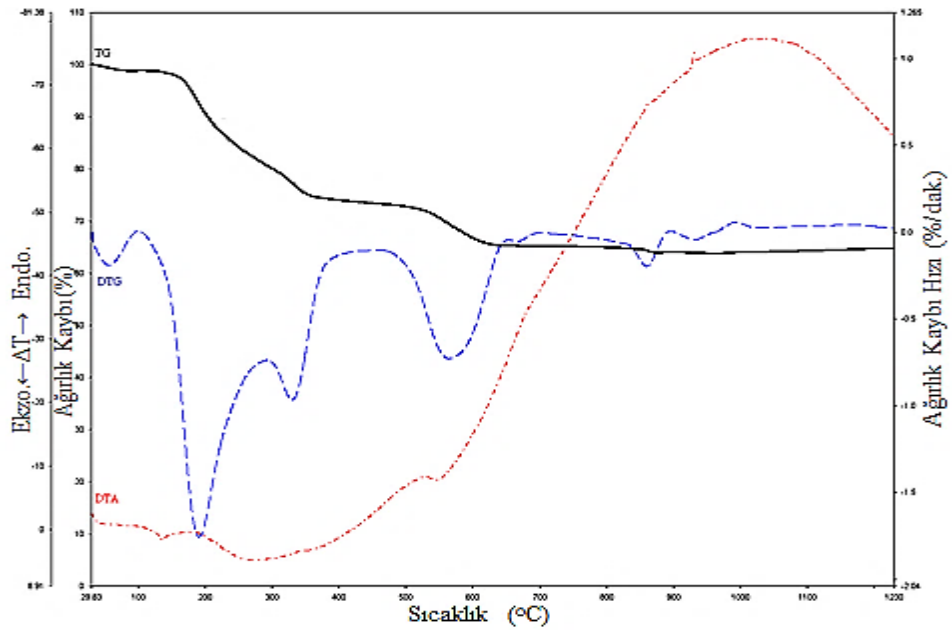
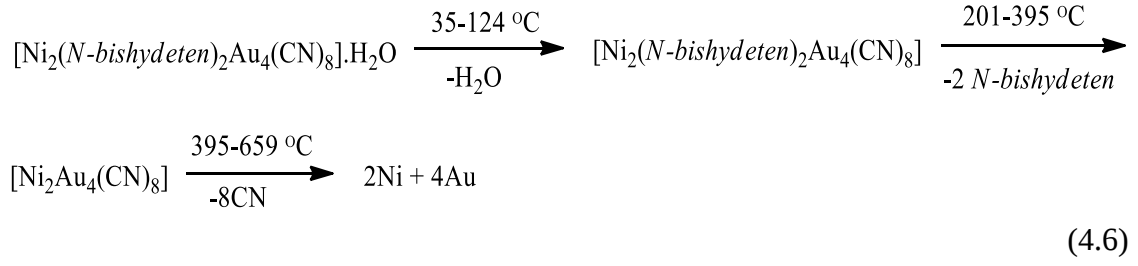
Şekil 4.20. *N-bishydeten* ligandının termik analiz eğrileri

Şekil 4.20’de *N-bishydeten* ligandına ait termik analiz eğrileri verilmiştir. 35-300 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilen analiz sonucunda *N-bishydeten*’nin 145-245 °C sıcaklık aralığına sahip tek bir basamakta bozunmaya uğradığı görülmüştür. Yapılan hesaplamalar sonucunda 233 °C DTG maksimumuna sahip bu basamakta %99,26’lık kütle kaybıyla nötral ligandın tamamen uzaklaştığı belirlenmiştir.



Şekil 4.21.  $[\text{Ni}_2(\text{N-bishydeten})_2\text{Au}_4(\text{CN})_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**K6**) kompleksinin termik analiz eğrileri

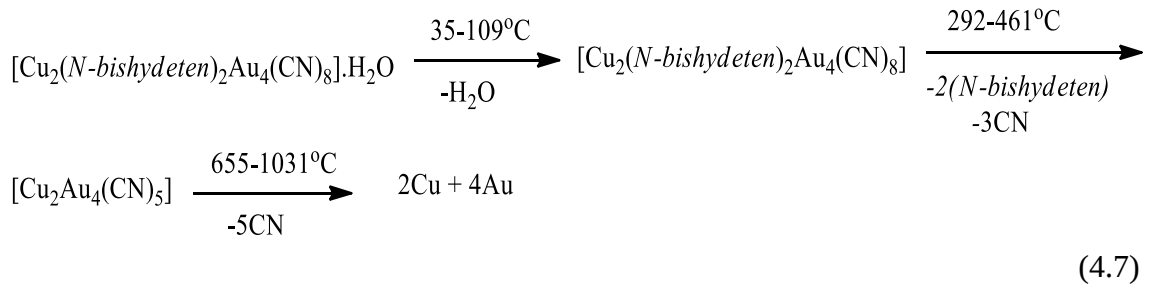
**K6** kompleksinin termogramı incelendiğinde (Şekil 4.21.), termik bozunmanın beş basamaklı bir süreçte gerçekleştiği görülmektedir. Kompleksin ilk bozunma basamağında komplekste bulunan bir mol hidrat suyu uzaklaşmaktadır (Hes.=% 1,26; Bul.=% 1,78). Bu basamaktan sonra gerçekleşen sırasıyla 243°C, 323°C DTG maksimumuna sahip iki basamakta kompleksin yapısında bulunan iki mol *N-bishydeten*'nin bozunarak yapıdan tamamen uzaklaştığı tahmin edilmektedir (Hes.=% 20,66; Bul.=% 19,69). Kompleksin yapısında bulunan sekiz mol siyanido ligandının ise sırasıyla %7,47, %7,28'lik kütle kayıpları ile iki basamakta bozunarak analizi tamamladığı düşünülmektedir (Hes.=% 7,28; Bul.=%7,28). Ligandların yapıdan tamamen uzaklaşmasının ardından termal bozunma ortamında kalan kütlenin 2Ni ve 4Au metale karşılık geldiği düşünülmektedir (Hes.=% 63,40; Bul.=%63,78). Komplekse ait termik bozunma basamakları şema halinde verilmiştir (Şema 4.6).

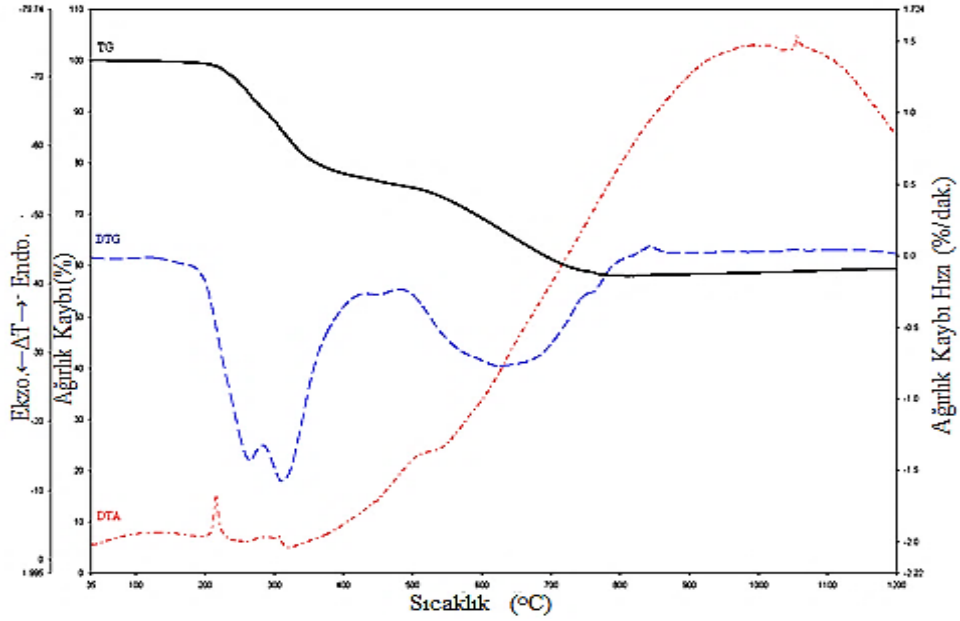


Şekil 4.22.  $[\text{Cu}_2(\text{N-bishydeten})_2\text{Au}_4(\text{CN})_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**K7**) kompleksinin termik analiz eğrileri

**K7** kompleksinin Şekil 4.22’de verilen TG ve DTG eğrilerinde de görüldüğü gibi termik bozunmasının çok basamaklı bir süreçte gerçekleştiği görülmektedir. İlk basamakta % 1,10’lük kütle kaybıyla kompleksin yapısında bulunan bir mol örgü suyu uzaklaşmaktadır (Hes.= % 1,25). Kompleksin TG eğrisinden elde edilen veriler kullanılarak yapılan hesaplamalarda, sonraki basamakta oluşan %18,20’lik kütle kaybının *N-bishydeten*’nin bir kısmının uzaklaşmasına karşılık geldiği düşünülmektedir (Hes.= %18,55).

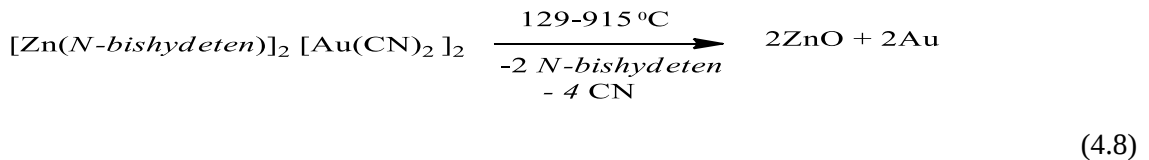
330 °C DTG maksimuma sahip bir sonraki bozunma basamağında, kalan *N-bishydeten*'nin ortamdan uzaklaşması tamamlanmadan siyanido ligandlarının bir kısmında bu basamakta yapıdan ayrılmaya başladığı tahmin edilmektedir. Ligandların eş zamanlı olarak bozunması 461°C'de tamamlanmaktadır. (Hes.= % 7,36; Bul.= % 7,50). *N-bishydeten*'lerin tamamının uzaklaşmasının ardından ortamda kalan siyanidoların sırasıyla 565 °C ve 860 °C DTG maksimum değerine sahip olan iki basamakta gözlemlenen % 7,93 ve % 1,30'lük kütle kayıpları ile yapıdan tamamen uzaklaştığı düşünülmektedir (Hes.= % 7,24; Hes.= % 1,81). Şema 4.7'de belirtildiği gibi ortamda kalan kütlenin beklenildiği gibi 2Cu ve 4Au'ya karşılık geldiği belirlenmiştir (Hes.= % 63,65; Bul.= % 64,11).





Şekil 4.23.  $[\text{Zn}(\text{N-bishydeten})]_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$  (**K8**) kompleksinin termik analiz eğrileri

**K8** kompleksinin termik analiz eğrileri kompleksin kararlılığını 129 °C'ye kadar koruduğunu söylemektedir (Şekil 4.23.). Kompleksin yapısında bulunan *N-bishydeten*'lerin bir kısmının peş peşe gerçekleşen iki basamakta bozunduğu tahmin edilmektedir (Hes.=% 8,88; Bul.=% 9.48). Son basamakta görülen % 18,73'lük kütle kaybı ile yapıda kalan *N-bishydeten*'nin ve tüm siyanido ligandlarının uzaklaştığı düşünülmektedir (Hes.=% 18,27). Yapılan hesaplamalar sonucunda kalan kütlenin iki ZnO ve iki altın metaline karşılık gelmesi beklenmektedir (Hes.=% 61,46; Bul.=% 58,56). Fakat kalan kütlenin teorik ve deneysel sonuçları incelendiğinde %2,9'luk bir kütle kaybı farkı görülmektedir. Yapılan termik analiz, inert azot atmosferde 35-1200 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Bu kütle farkına, 907 °C kaynama noktasına sahip olan Zn metalinin buharlaşmasının sebep olduğu düşünülmektedir. Bu durumda yapıdan bir miktar Zn metalinin uzaklaştığı tahmin edilmektedir. Kompleksin gerçekleşen bozunma basamakları Şema 4.8'de özetlenmiştir.



Çizelge 4.6. *N-bishydeten* ligandı içeren komplekslerin termoanalitik verileri

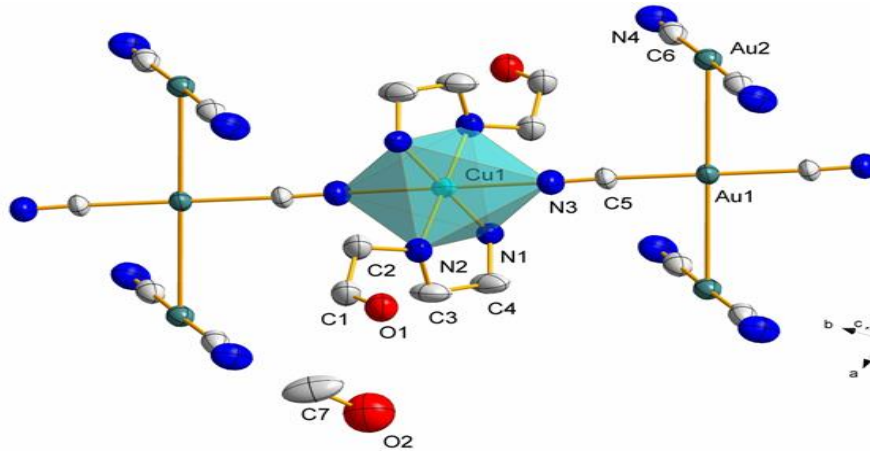
| Kompleks                                                                                                                                                                                                                                           | Basamak | Sıcaklık Aralığı (°C) | DTG <sub>maks</sub> (°C) | Kütle Kaybı, Δm (%) |      | Toplam Kütle Kaybı, Δm (%) |       | Uzaklaşan Grup             |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|-----------------------|--------------------------|---------------------|------|----------------------------|-------|----------------------------|
|                                                                                                                                                                                                                                                    |         |                       |                          | Bul.                | Hes. | Bul.                       | Hes.  |                            |
| [Ni <sub>2</sub> ( <i>N-bishydeten</i> ) <sub>2</sub> Au <sub>4</sub> (CN) <sub>8</sub> ].H <sub>2</sub> O<br>( <b>K6</b> )<br>MA:1427,81 g/mol<br>C <sub>20</sub> H <sub>34</sub> N <sub>12</sub> O <sub>5</sub> Au <sub>4</sub> Ni <sub>2</sub>  | 1       | 35-124                | 60                       | 1,78                |      | 1,78                       | 1,26  | 1H <sub>2</sub> O          |
|                                                                                                                                                                                                                                                    | 2       | 201-273               | 243                      | 9,05                |      | 21,47                      | 22,02 | 2 <i>N-bishydeten</i>      |
|                                                                                                                                                                                                                                                    | 3       | 273-395               | 324                      | 10,64               |      |                            |       |                            |
|                                                                                                                                                                                                                                                    | 4       | 395-509               | 465                      | 7,47                |      |                            |       |                            |
|                                                                                                                                                                                                                                                    | 5       | 509-659               | 547                      | 7,28                |      | 36,22                      | 36,31 | 8CN                        |
| [Cu <sub>2</sub> ( <i>N-bishydeten</i> ) <sub>2</sub> Au <sub>4</sub> (CN) <sub>8</sub> ].H <sub>2</sub> O<br>( <b>K7</b> )<br>MA: 1437,51 g/mol<br>C <sub>20</sub> H <sub>34</sub> N <sub>12</sub> O <sub>5</sub> Au <sub>4</sub> Ni <sub>2</sub> | 1       | 35-109                | 57                       | 1,10                |      | 1,10                       | 1,25  | 1H <sub>2</sub> O          |
|                                                                                                                                                                                                                                                    | 2       | 109-292               | 191                      | 18,20               |      |                            |       | 2 <i>N-bishydeten</i> +3CN |
|                                                                                                                                                                                                                                                    | 3       | 292-461               | 330                      | 7,36                |      | 26,66                      | 27,3  |                            |
|                                                                                                                                                                                                                                                    | 4       | 461-655               | 566                      | 7,93                |      |                            |       |                            |
|                                                                                                                                                                                                                                                    | 5       | 655-1031              | 861                      | 1,30                |      | 35,89                      | 36,35 | 5CN                        |
| [Zn( <i>N-bishydeten</i> )] <sub>2</sub> [Au(CN) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub><br>( <b>K8</b> )<br>MA: 925,17 g/mol<br>C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> N <sub>8</sub> O <sub>4</sub> Au <sub>2</sub> Zn <sub>2</sub>                                 | 1       | 129-285               | 265                      | 9,48                |      |                            |       | 2 <i>N-bishydeten</i> +4CN |
|                                                                                                                                                                                                                                                    | 2       | 285-427               | 312                      | 13,23               |      |                            |       |                            |
|                                                                                                                                                                                                                                                    | 3       | 427-915               | 453                      | 18,73               |      | 41,44                      | 41,25 |                            |

#### 4.4. X- Işınları Tek Kristal Çalışmaları

Uygun tek kristali elde edilen  $\{[\text{Cu}(\text{hydeten})_2\text{Au}_2(\text{CN})_4]\cdot\text{CH}_3\text{OH}\}_n$  (**K3**),  $\{[\text{Zn}(\text{hydeten})_2\text{Au}_2(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**K4**) ve  $\{[\text{Cd}(\text{hydeten})_2\text{Au}_2(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**K5**) komplekslerinin yapıları X-ışınları tek kristal yöntemiyle aydınlatıldı. Bu veriler ışığında komplekslerdeki merkez atomlarına koordine olan ligandların sayısı ve konumları, hangi atomlar üzerinden koordine oldukları, atomlara ait bağ uzunlukları, bağ açıları, komplekslerin geometrisi, birim hücrelerinin türü, birim hücrelerindeki molekül sayısı ve birim hücrelerinin hacmi gibi kristal parametreler belirlendi. Her bir komplekse ait X-ışını tek kristal çalışmalarıyla ilgili kristallografik parametreler alt başlıklar halinde verilerek açıklanmaya çalışılmıştır.

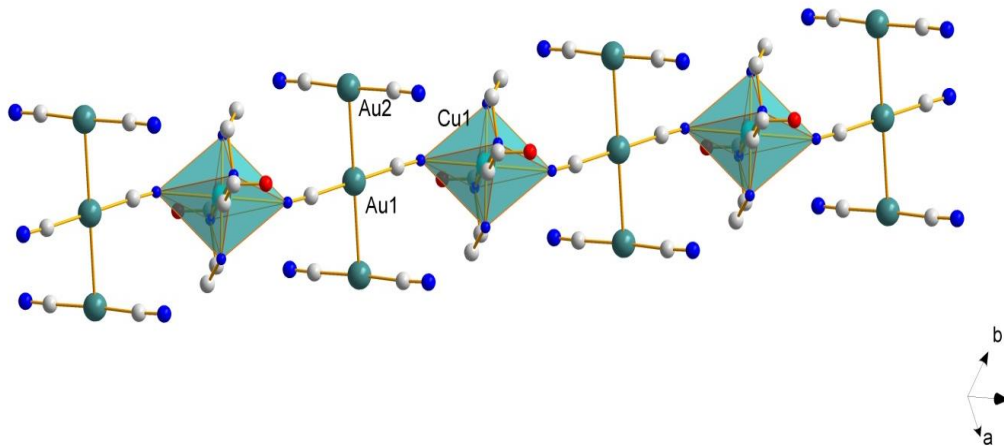
##### 4.4.1. $[\text{Cu}(\text{hydeten})_2\text{Au}_2(\text{CN})_4]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (**K3**) Kompleksinin Kristal Yapısı

X-ışını tek kristal yapısı aydınlatılmış olan **K3** kompleksinin uygun tek kristalleri, metal:ligand oranının 1:2 kullanıldığı reaksiyon karışımının oda sıcaklığında bekletilmesiyle elde edilmiştir. I2/a uzay grubunda ve monoklinik sistemde kristallenen polimerik kompleksin ortaya çıkarılan molekül yapısı incelendiğinde, *hydeten* ligandlarının *N*- ve *N'*- verici atomlarını kullanarak iki dişli ligand olarak davrandıkları anlaşılmıştır. Şekil 4.24'de asimetrik birimi verilen bu koordinasyon polimerinin, iki *hydeten* ve iki siyanido ligandıyla çevrelenen  $\text{Cu}^{\text{II}}$  iyonları ile zincir içi köprüler kuran  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  yapı bloklarıyla birbirine bağlanması sonucunda meydana geldiği anlaşılmaktadır.



Şekil 4.24.  $[\text{Cu}(\text{hydeten})_2\text{Au}_2(\text{CN})_4] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  (**K3**)'nin elde edilen asimetrik birimi

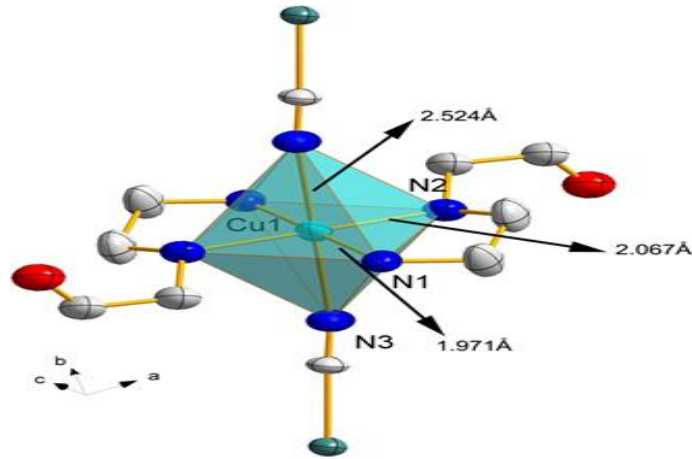
Komplekste işlevsel ve yapısal olarak iki farklı  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  iyonu bulunmaktadır. Bunlardan birincisi, sahip olduğu tüm siyanido ligandlarının köprü konumunda bulunduğu ve zincir içi köprüler kurarak bu siyanido ligandları ile  $\text{Cu}^{\text{II}}$  metal merkezine bağlanan ve polimerik yapının oluşumunu sağlayan  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  iyonudur. İkinci iyon ise, tüm siyanido gruplarının uç konumda bulunduğu, diğer  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  iyonu ile aurofilik etkileşim oluşturarak kompleksin boyut kazanmasına ve istiflenmesine katkı sağlayan  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  iyonudur.



Şekil 4.25.  $[\text{Cu}(\text{hydeten})_2\text{Au}_2(\text{CN})_4] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  (**K3**)'nin  $-\text{CN}-\text{Cu}(\text{hydeten})-\text{NC}-\text{Au}(1)-\text{CN}-\text{Cu}(\text{hydeten})-\text{CN}-$  zinciri

Çizelge 4.7. [Cu(hydeten)<sub>2</sub>Au<sub>2</sub>(CN)<sub>4</sub>]. CH<sub>3</sub>OH (**K3**) kompleksine ait kristallografik veriler

|                                                            |                                                                                  |
|------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Kristal Bilgileri</b>                                   |                                                                                  |
| Molekül formül                                             | C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> Au <sub>2</sub> N <sub>8</sub> O <sub>2</sub> Cu |
| Formül ağırlığı / F(000)                                   | 769,86/ 1420                                                                     |
| Kristal sistemi / uzay grubu                               | Monoklinik/ I 2/a                                                                |
| $a = 11,6556$ (9) Å                                        | $\alpha=90^\circ$                                                                |
| $b = 14,2528$ (15) Å                                       | $\beta=98,262(5)^\circ$                                                          |
| $c = 13,4694$ (12) Å                                       | $\gamma=90^\circ$                                                                |
| Birim hücre hacmi / molekül sayısı                         | $V = 2214,4$ (3) Å <sup>3</sup> / 4                                              |
| $D_x$ (Mg/m <sup>3</sup> ) / $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )     | 2,309/ 14,19                                                                     |
| Renk / biçim                                               | Mavi/-                                                                           |
| Kristal boyutları (mm)                                     | -                                                                                |
| <b>Veri Toplama</b>                                        |                                                                                  |
| -                                                          | w/2 $\theta$ taraması                                                            |
| $\theta_{\min} - \theta_{\max}$                            | 2,1°- 28,2°                                                                      |
| Soğurma düzeltmesi                                         | -                                                                                |
| Ölçülen yansıma sayısı                                     | 6136                                                                             |
| Bağımsız yansıma sayısı                                    | 2068                                                                             |
| $h, k, l$ aralığı                                          | $-14 \leq h \leq 14, -17 \leq k \leq 15, -16 \leq l \leq 16$                     |
| Geçirgenlik faktörü $T_{\min}, T_{\max}$ (%)               | -                                                                                |
| $R_{\text{int}}$                                           | 0,136                                                                            |
| <b>Aritım Parametreleri</b>                                |                                                                                  |
| Aritımda kullanılan yansıma sayısı                         | 2068                                                                             |
| $[I \geq 2\sigma(I)]$                                      |                                                                                  |
| Aritılan parametre sayısı                                  | 117                                                                              |
| $R_1$ ve $wR_2$ değerleri                                  | 0,060 ve 0,171                                                                   |
| $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0917P)^2 + 13.7419P]$         | $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$                                                         |
| $S, (\Delta/\sigma)_{\max}$                                | 1,12 ve 0,001                                                                    |
| $\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}$ (eÅ <sup>-3</sup> ) | 2,81 ve -1,32                                                                    |



Şekil 4.26.  $[\text{Cu}(\text{hydeten})_2\text{Au}_2(\text{CN})_4] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  (**K3**)'nin  $\text{Cu1}^{\text{II}}$  iyonunun koordinasyon çevresi

293 K'de ve 0,71073 Å dalga boyunda karakteristik  $\text{MoK}_\alpha$  ışınması kullanılarak uygun tek kristalden elde edilen verilerin değerlendirilmesi sonucunda (Çizelge 4.7.)  $\text{Cu}^{\text{II}}$  iyonunun çevresinin, eksen konumlarında iki *hydeten*'nin azot atomları, ekvatoryal kısımda ise köprü iki siyanido grubunun azot atomları ile doldurulduğu tespit edilmiştir. Eksen konumundaki Cu-N bağ uzunluğu 2.524 Å iken, ekvatoryal konumundaki Cu-N mesafeleri 1.971 Å ve 2.067 Å'dur. Ekvatoryal ve eksen konumlarında  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -N mesafelerinde görülen farklılığın,  $d^9$  elektron dizilimine sahip  $\text{Cu}^{\text{II}}$  iyonunda görülen Jahn-Teller etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Köprü siyanido gruplarının azot atomlarının Cu metaline koordine olması sonucunda oluşan 2,524 Å uzunluğuna sahip Cu-N bağınının  $[\{\text{Cu}(\text{acac})(\text{bipy})\}_2\{\text{Au}(\text{CN})_2\}](\text{ClO}_4)0.5\text{CH}_3\text{CN}$  (Madalan ve ark., 2006),  $[\{\text{Cu}_2(\text{pa})_2\}\{\text{Au}(\text{CN})_2\}_2]$  (*pa* = deprotonated propanolamine) (Paraschiv ve ark., 2005),  $\text{Cu}(\text{dien})[\text{Au}(\text{CN})_4]_2$  (*dien* ) diethylenetriamine) (Shorrock ve ark., 2003) ve  $\text{Cu}(\text{cyclen})[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$  (*cyclen* = 1,4,7,10-tetraazacyclododecane) (Yeung ve ark., 2000) komplekslerinin sahip olduğu ilgili bağ mesafelerinden daha uzun değere sahip olduğu belirlenmiştir. *Hydeten*'lerin ikincil amin tarafındaki Cu-N (Cu1-N2) bağlarının (2.067 Å) birincil amin tarafındaki Cu-N (Cu1-N1) bağlarından (1,971 Å) daha uzun olduğu görülmektedir. Bunun nedeninin ise N atomları arasındaki sterik farklılıklar olduğu tahmin edilmektedir.

Bu Cu-N bağ uzunluklarının daha önce literatürde sentezlenen heteronükleer  $[\text{Zn}(\text{hydeten})_2\text{Pd}(\text{CN})_4]$ ,  $[\text{Cd}(\text{hydeten})_2\text{Pd}(\text{CN})_4]$  (Karadağ ve ark., 2007),  $[\text{Cu}(\text{hydeten})_2\text{Pt}(\text{CN})_4]$  (Önal, 2007) ve  $[\text{Cd}(\text{hydeten})_2\text{Ni}(\text{CN})_4]$  (Karadağ ve ark., 2004) kompleksleri ile benzer,  $[\text{Cd}_2(\text{hydeten})_2\text{Ag}_4(\text{CN})_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin (Korkmaz, 2014) sahip olduğu Cu-N mesafesinden daha kısa mesafelere sahip olduğu görülmüştür.

$\text{Cu}^{\text{II}}$ 'nin koordinasyon çevresindeki açılara bakıldığında, *hydeten*'lerin N atomlarının Cu1 ile meydana getirdiği eksen konumlarındaki açılar (  $\text{N2-Cu1-N2}^{\text{ii}}=180,0^\circ$ ;  $\text{N1-Cu1-N1}^{\text{ii}}=180,0^\circ$  ), ideal doğrusal açıya sahip olduğu görülmektedir. Ekvatoryal konumundaki  $85,4^\circ$  ve  $94,6^\circ$  değerlerine sahip N-Cu-N açılarında ideallikten sapmanın (  $90^\circ$  ) gerçekleştiği göze çarpmaktadır.

Çizelge 4.8.  $[\text{Cu}(\text{hydeten})_2\text{Au}_2(\text{CN})_4]$  (**K3**) kompleksine ait önemli bağ uzunlukları ve bağ açıları

| Bağ Uzunlukları (Å)  |           |         |           |
|----------------------|-----------|---------|-----------|
| Au1—Au2 <sup>1</sup> | 3,1930(4) | N4—C6   | 1,14(2)   |
| Au1—Au2              | 3,1929(3) | N3—C5   | 1,094(16) |
| Au1—C5 <sup>1</sup>  | 2,006(11) | N1—C4   | 1,487(18) |
| Au1—C5               | 2,006(11) | N2—C3   | 1,44(2)   |
| Au2—Au1 <sup>2</sup> | 3,1929(4) | N2—C2   | 1,48(2)   |
| Au2—C6 <sup>2</sup>  | 2,018(19) | N2—C2A  | 1,48(2)   |
| Au2—C6               | 2,018(19) | C4—C3   | 1,45(3)   |
| Cu1—N1               | 1,971(13) | C2—C1   | 1,44(3)   |
| Cu1—N1 <sup>3</sup>  | 1,971(13) | C1—O1   | 1,30(4)   |
| Cu1—N2               | 2,067(11) | C2A—C1A | 1,44(3)   |
| Cu1—N2 <sup>3</sup>  | 2,067(11) | C1A—O1A | 1,60(4)   |
| Cu1—N3               | 2,524     | O2—C7   | 1,40(3)   |

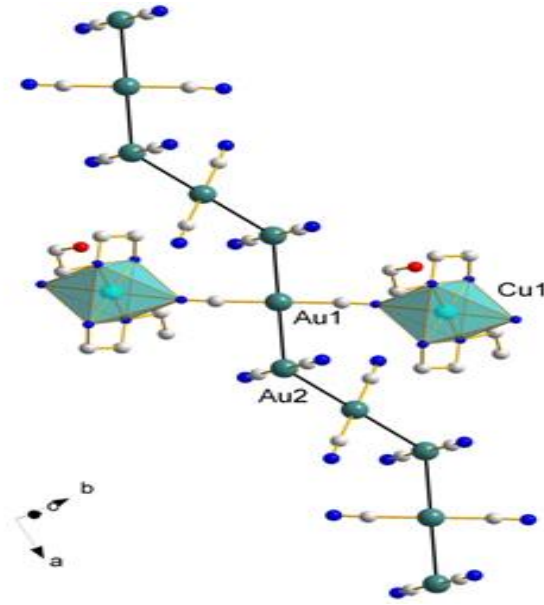
Çizelge 4.8. (Devam)  $[\text{Cu}(\text{hydeten})_2\text{Au}_2(\text{CN})_4]$  (**K3**) kompleksine ait önemli bağ uzunlukları ve bağ açıları

| Bağ Açıları ( $^\circ$ )              |            |         |            |
|---------------------------------------|------------|---------|------------|
| Au2—Au1—Au2 <sup>1</sup>              | 180,0      | Cu1—N2  | 179,999(1) |
| C5—Au1—Au2                            | 94,3(3)    | N1—Cu1  | 107,4(10)  |
| C5 <sup>1</sup> —Au1—Au2              | 85,7(3)    | N2—Cu1  | 107,9(11)  |
| C5—Au1—Au2 <sup>1</sup>               | 85,7(3)    | N2—Cu2  | 122(2)     |
| C5 <sup>1</sup> —Au1—Au2 <sup>1</sup> | 94,3(3)    | N2—C2A  | 100,7(19)  |
| C5—Au1—C5 <sup>1</sup>                | 180,000(1) | N2—Cu1  | 117,2(15)  |
| Au1 <sup>2</sup> —Au2—Au1             | 131,74(2)  | N2—Cu1  | 118,8(13)  |
| C6 <sup>2</sup> —Au2—Au1              | 83,9(4)    | N2—C2   | 24,7(19)   |
| C6—Au2—Au1 <sup>2</sup>               | 83,9(4)    | C6—Au2  | 176,4(15)  |
| C6—Au2—Au1                            | 97,5(4)    | C5—Au1  | 177,5(12)  |
| C6 <sup>2</sup> —Au2—C6 <sup>2</sup>  | 176,6(8)   | C4—N1   | 113,8(14)  |
| N1 <sup>3</sup> —Cu1—N1               | 1800(7)    | C3—C4   | 109,5(13)  |
| N1 <sup>3</sup> —Cu1—N2               | 94,6(5)    | C2—N2   | 111(3)     |
| N1 <sup>3</sup> —Cu1—N2 <sup>3</sup>  | 85,4(5)    | C1—C2   | 124(3)     |
| N1—Cu1—N2                             | 85,4(5)    | C1A—O1A | 116(2)     |
| N1—Cu1—N2 <sup>3</sup>                | 94,6(5)    |         |            |

Siyanido köprülü komplekslerde  $\text{M}-\text{C}\equiv\text{N}$  açısının, hemen hemen düzlemsel olduğu veya kristal paketlenme kuvvetlerinden dolayı düzlemsellikten küçük miktarda saptığı belirtilmiştir (Černák ve ark., 2002). Bu durum göz önüne alınarak C-Au-C ve N-C-Au açıları incelendiğinde  $180,0^\circ$  (C5-Au1-C5),  $178,7^\circ$  (Au1-C5-N3),  $176,6^\circ$  (C6-Au2-C6) değerlerine sahip  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  iyonunun, açılarının doğrusallığa yakın olduğu gözlemlenmiştir (Çizelge 4.8.).  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  iyonunun ilgili bağ uzunlukları incelendiğinde, kompleksin bünyesinde uç hem ve köprü siyanido gruplarının sırasıyla  $2,018 \text{ \AA}$  (Au2-C6, Au2-C6<sup>ii</sup>),  $2,006 \text{ \AA}$  (Au1-C5, Au1-C5<sup>ii</sup>) değerlerine sahip olduğu Au-C bağ mesafelerinde bir miktar farklılık gözlemlenmektedir.

Bu tez kapsamında sentezlenen **K4**,  $[\text{Ni}(\text{tpyimo})_2]_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_4$  (*tpyimo*=4,5-dihydro-4,4,5,5-tetramethyl-2-(pyridin-2-yl)-1*H*-imidazol-1-yloxy) (Wang ve ark., 2005),  $[\text{Ni}(\text{en})_2\text{Au}(\text{CN})_2][\text{Au}(\text{CN})_2]$  (Colacia ve ark., 2003) ve  $[\text{Cu}(\text{dmeda})_2\text{Au}(\text{CN})_4][\text{Au}(\text{CN})_4]$  (*dmeda*= *N,N*-dimethylethylenediamine) (Shorrock ve ark., 2003) komplekslerinde meydana gelen Au-C bağ uzunlukları ile yakın değerlere sahip olduğu belirlenmiştir.

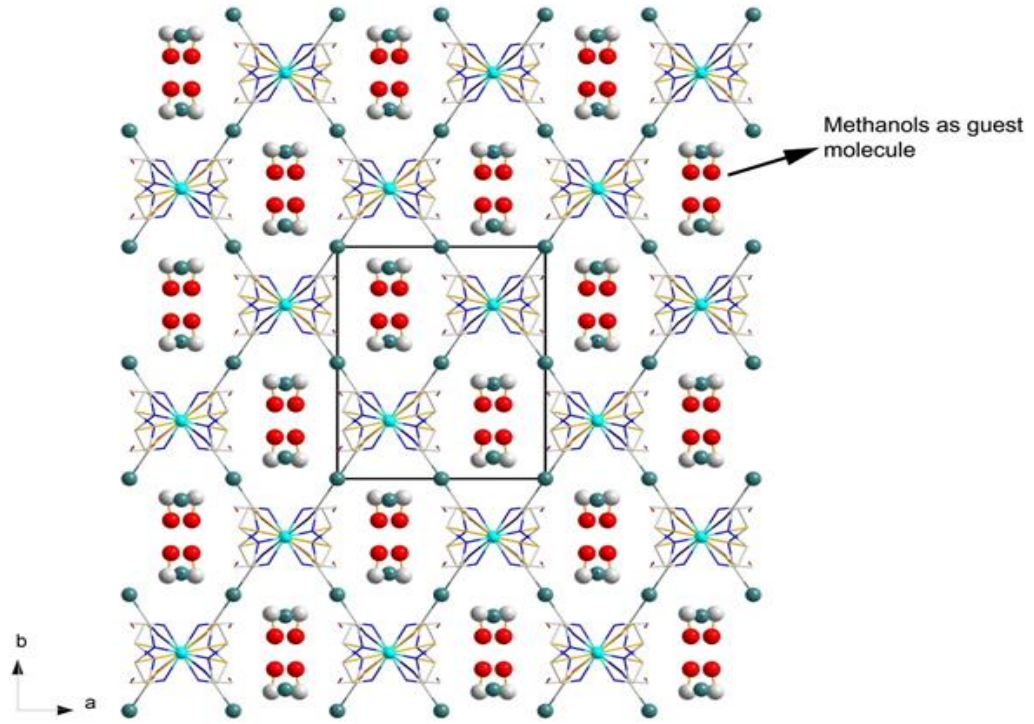
Altın bileşiklerinin karakteristiği olan aurofilik etkileşiminin kompleksin yapısında bulunduğu (şekil 4.27.), kristalin istiflenmesinde ve polimerik yapı oluşturmasında büyük rol oynadığı anlaşılmıştır.  $-\text{CN}-\text{Cu}(\text{hydeten})-\text{NC}-\text{Au}(1)-\text{CN}-\text{Cu}(\text{hydeten})-\text{CN}-$  zincirleri (şekil 4.25.) ve *a* eksenini boyunca meydana gelen  $-\text{Au}(1)(\text{CN})_2-\text{Au}(2)(\text{CN})_2-\text{Au}(1)(\text{CN})_2-\text{Au}(2)(\text{CN})_2-$  tipi aurofilik etkileşimlerin keşişmesi sonucu kristal 3*D* formu kazanmaktadır. Au–Au metalleri arasındaki mesafenin aurofilik etkileşim sayesinde iki altın atomu arasında meydana gelen van der Waals atom yarıçapı toplamından (3,60 Å) daha kısa bir uzunluk olan 3,1930 Å olduğu tespit edilmiştir. Bu tez kapsamında sentezlenen, yapıları X-ışını tek kristal yöntemi ile aydınlatılan ve benzer geometrilere sahip oldukları anlaşılan **K4** ve **K5** komplekslerinin,  $[\{\text{Cu}_4(\text{mea})_4\}\{\text{Au}(\text{CN})_2\}_4.\text{H}_2\text{O}]$  (Paraschiv ve ark., 2005),  $\text{Cu}(\text{cyclen})[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$  (Yeung ve ark., 2000) ve  $\{\text{Zn}(\text{NH}_3)_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2\}$  (Katz ve ark., 2008) kompleksleri ile yakın Au...Au mesafelerine sahip olduğu bulunmuştur.



Şekil 4.27.  $[\text{Cu}(\text{hydeten})_2\text{Au}_2(\text{CN})_4]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$  (**K3**)'nin a eksenini boyunca oluşan Au...Au etkileşimleri

Literatürde Madalan ve arkadaşları (2006) tarafından sentezlenen sırasıyla 3,295 Å, 3,389 Å değerlerine sahip  $[\{\text{Cu}(\text{acac})(\text{phen})\}_2\{\text{Au}(\text{CN})_2\}](\text{ClO}_4)0.5\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $[\{\text{Cu}(\text{acac})(\text{bipy})\}_2\{\text{Au}(\text{CN})_2\}](\text{ClO}_4)0.5\text{CH}_3\text{CN}$  kompleksleri, 3,192-3,312 Å değerlerine sahip  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Au}(\text{CN})_2]_2$  kompleksi (Leznoff ve ark., 2005) ve sırasıyla 3,408 Å, 3,283 Å değerlerine sahip  $[\text{Cd}(\text{edbea})_2][\text{Au}(\text{CN})_2]_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}(\text{bishydeten})][\text{Au}(\text{CN})_2]_2$  komplekslerinin (Karadağ ve ark., yayınlanmamış çalışma) **K3** kompleksinin sahip olduğu Au-Au mesafesinden daha uzun mesafelere sahip olduğu anlaşılmıştır. Au-Au açılarına gelindiğinde ise C6-Au2-Au1 ve C6<sup>ii</sup>-Au2-Au1<sup>ii</sup> açısında (83,9°) bir miktar bükülmenin olduğu görülmektedir. Au2-Au1-Au2<sup>ii</sup> ve Au1-Au2-Au1<sup>i</sup> bağ açıları ise sırasıyla 180,0°, 131,74° değerlerindedirler. 131,74° değerine sahip bağ açısı  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  iyonları arasında zig-zag yapıları bir zincir meydana getirmektedir (bkz. Çizelge 4.8.). İntramoleküler Cu...Au mesafeleri sırasıyla Cu(1)...Au(1): 5,450 (4) Å ve Cu(1)...Au(2): 6,690(4) Å'dır.

3D yapıları **K3** kompleksi boşluklar içermektedir (Şekil 4.28.). Boş hacimi ifade eden Vvoid, Platon programı (Spek, J., 2003) kullanılarak hesaplanan toplam kristal hacminin 8,4%'dür. Metanolden kaynaklanan çözücü hacim boşluğu ise 186,1 Å<sup>3</sup>'dür.



Şekil 4.28.  $[\text{Cu}(\text{hydeten})_2\text{Au}_2(\text{CN})_4] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  (**K3**)'nin paket yapısı ve konuk metanol molekülleri ile doldurulmuş boşlukları

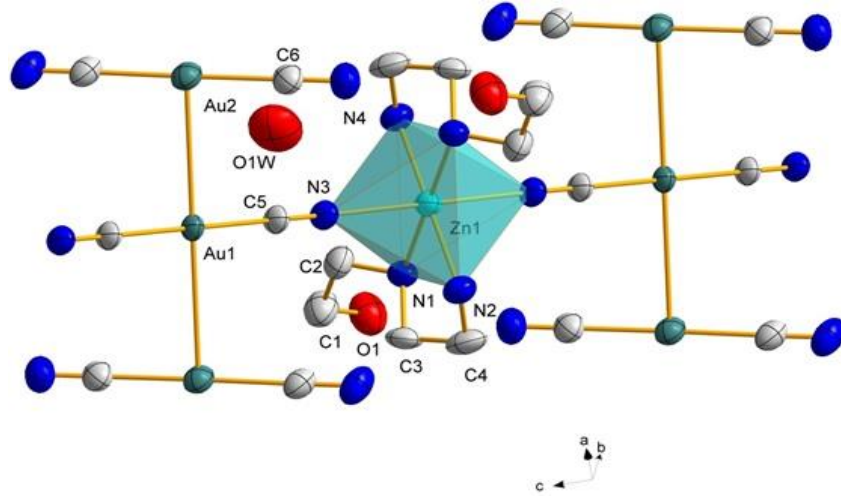
**K3** kompleksinin diğer sentezlenen komplekslerden farklı olarak, asimetrik biriminde konuk metil alkol barındırdığı X- ışını kırınım verilerinin değerlendirilmesi sonucu bulunmuştur. Bunun nedeni, **K4** ve **K5** komplekslerinden farklı olarak komplekste  $\text{N}_{\text{hydeten}} \dots \text{N}_{\text{siyanür}}$ ,  $\text{C}_{\text{methanol}} \dots \text{N}_{\text{siyanür}}$  ve  $\text{N}_{\text{hydeten}} \dots \text{O}-$  tipi farklı hidrojen bağı etkileşimlerin varolmasıdır. Çizelge 4.9.'da özetlenen bu hidrojen bağları kompleksin 3D yapısına katkı sağlamaktadır.

Çizelge 4.9. [Cu(hydeten)<sub>2</sub>Au<sub>2</sub>(CN)<sub>4</sub>].CH<sub>3</sub>OH (**K3**)’e ait hidrojen bağ verileri

| <i>D-H...A</i>             | <i>d(D-H)</i> | <i>d(H...A)</i> | <i>d(D...A)</i> | <i>&lt;(DHA)</i> | <i>Simetri kodları*</i> |
|----------------------------|---------------|-----------------|-----------------|------------------|-------------------------|
| N1-H1A...O1 <sup>1</sup>   | 0,90          | 2,04            | 2,91(3)         | 163,4            | +x,1/2-y,1/2+z          |
| N1-H1A...O1A <sup>1</sup>  | 0,90          | 2,26            | 3,10(2)         | 154,6            | 1/2+x,-y,+z             |
| N1-H1B...N4 <sup>2</sup>   | 0,90          | 2,60            | 3,39(2)         | 147,2            | 5/2-x,1/2-y,1/2-z       |
| C2A-H2AA...N1 <sup>3</sup> | 0,97          | 2,73            | 3,32(3)         | 120,2            | 5/2-x,+y,-z             |
| O1-H1... N3 <sup>4</sup>   | 0,82          | 2,45            | 3,15(3)         | 144,7            | 7/2-x,+y,-z             |
| O2-H2C...O2 <sup>5</sup>   | 0,82          | 1,71            | 2,34(5)         | 131,5            | -1+x,1/2-y,-1/2+z       |
| C7-H7A...N4 <sup>6</sup>   | 0,96          | 2,03            | 2,73(3)         | 127,5            | -                       |
| C7-H7C...O1                | 0,96          | 1,99            | 2,75(4)         | 134,3            | -                       |

#### 4.4.2. $[\text{Zn}(\text{hydeten})_2\text{Au}_2(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**K4**) Kompleksinin Kristal Yapısı

Uygun tek kristalleri elde edilen  $\text{Zn}(\text{hydeten})_2\text{Au}_2(\text{CN})_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**K4**) kompleksinin X-ışını tek kristal analizinden elde edilen verilerinin arıtılması sonucunda Şekil 4.29.'de verilen kristal yapıya sahip olduğu anlaşılmıştır. **K4** bu tez kapsamında sentezlenen Cd-*hydeten*-Au kompleksi olan **K5** kompleksi ile özdeş kristal yapıya sahiptir.  $\text{Zn}^{\text{II}}$  iyonlarının iki *hydeten* ligandı ve  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  iyonlarının iki köprü siyano azotu ile oktahedral çevrede bağlanmasıyla polimerik yapı meydana gelmektedir. Komplekste **K3** kompleksinde olduğu gibi, sahip olduğu tüm siyanido gruplarının köprü konumunda bulunduğu ve siyanido azotları ile  $\text{Zn}^{\text{II}}$  iyonunun çevresini oktahedral geometriye tamamlayan ve polimer zincirinin oluşmasını sağlayan  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  iyonundan farklı olarak, bu  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  grubuyla aurofilik etkileşim meydana getirerek kristalin istiflenmesinde ve kararlılık kazanmasında büyük rol oynayan, sahip olduğu iki siyanidonun da uç konumda bulunduğu  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  iyonu bulunmaktadır.



Şekil 4.29.  $[\text{Zn}(\text{hydeten})_2\text{Au}_2(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**K4**)'nin asimetrik birimi

I2/a uzay grubuna sahip kompleksin moleköl yapısında, *hydeten*'lerin  $[\text{Cu}(\text{hydeten})_2\text{Au}_2(\text{CN})_4]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$  (**K3**),  $[\text{Cd}(\text{hydeten})_2\text{Au}_2(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**K5**)  $[\text{Zn}(\text{hydeten})_2\text{Pt}(\text{CN})_4]$  (Önal, 2007) ve  $[\text{Cd}_2(\text{hydeten})_2\text{Ag}_4(\text{CN})_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (Korkmaz, 2014) komplekslerinde olduğu gibi iki azot atomunu kullanarak iki dişli davrandığı ve Zn metalinin ekvatoryal düzlemine yerleştığı görölmektedir. Bu Zn-N bağ uzunlukları Zn-N4 düzleminde küçük bir tetragonal bozulmayı göstermektedir. Bu durumun sebebi olarak *hydeten* ligandlarının ikincil amin tarafındaki Zn-N bağlarının ( $\text{Zn1-N1}$ ;  $\text{Zn-N1}^i=2,191 \text{ Å}$ ) birincil amin tarafındaki Zn-N bağlarından ( $\text{Zn1-N2}$ ;  $\text{Zn-N2}^i=2,139 \text{ Å}$ ) daha uzun olması gösterilebilir. Bunun nedeninin ise N atomları arasındaki sterik farklılıklar olduğu tahmin edilmektedir.

Bütün N–Zn–N bağ açıları incelendiğinde,  $\text{Zn}^{\text{II}}$  atomunun *hydeten* ligandları ile yaptığı  $97,7^\circ$ ,  $88,7^\circ$  ve  $91,3^\circ$  ( $\text{N2-Zn1-N1}^i$ ;  $\text{N2}^i\text{-Zn1-N3}^i=\text{N2-Zn1-N3}$ ;  $\text{N2-Zn1-N3}^i=$ ;  $\text{N2}^i\text{-Zn1-N3}$ ) değerlerine sahip bağ açıları beklenen bağ açılarından ( $90^\circ$ ) bir miktar sapma gösterirken,  $179,9^\circ$  ( $\text{N2-Zn1-N2}^i$ ;  $\text{N3}^i\text{-Zn1-N3}$ ) değerlerine sahip bağ açıları diğer *hydeten* içeren komplekslerin literatür değerleri (Önal, 2007; Karadağ, 2004) ve beklenen bağ açıları ( $180^\circ$ ) ile uyum içerisindedir (Çizelge 4.11.).

Çizelge 4.10.  $[\text{Zn}(\text{hydeten})_2\text{Au}_2(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**K4**) kompleksine ait kristallografik veriler

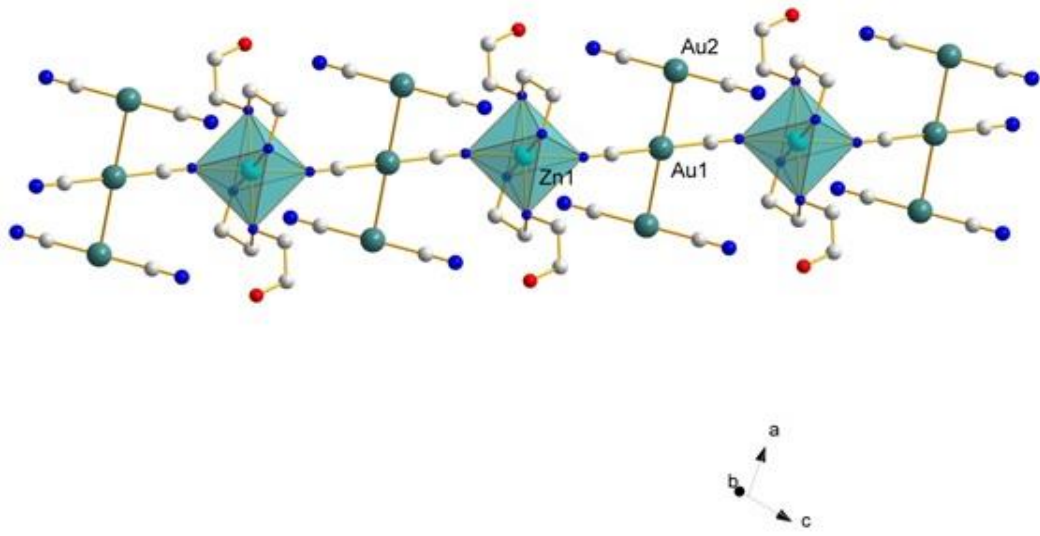
| Kristal Bilgileri                            |                                                                      |
|----------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
| Molekül formöl                               | $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{Au}_2\text{N}_8\text{O}_3\text{Zn}$ |
| Formöl ağırlığı / F(000)                     | 789,71/ 1464                                                         |
| Kristal sistemi / uzay grubu                 | Monoklinik/ I2/a                                                     |
| $a = 10,8950 (6) \text{ Å}$                  | $\alpha=90^\circ$                                                    |
| $b = 12,6494 (6) \text{ Å}$                  | $\beta=101,857(5)^\circ$                                             |
| $c = 15,5745 (9) \text{ Å}$                  | $\gamma=90^\circ$                                                    |
| Birim hücre hacmi / molekül sayısı           | $V = 2100.6 (2) \text{ Å}^3 / 4$                                     |
| $D_x (\text{Mg/m}^3) / \mu (\text{mm}^{-1})$ | 2,497/ 15,09                                                         |
| Renk / biçim                                 | Renksiz/-                                                            |
| Kristal boyutları (mm)                       | -                                                                    |

Çizelge 4.10. (Devam)  $[\text{Zn}(\text{hydeten})_2\text{Au}_2(\text{CN})_4]$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  (**K4**) kompleksine ait kristallografik veriler

| Veri Toplama                                                            |                                                                    |
|-------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| -                                                                       | w/2 $\theta$ taraması                                              |
| $\theta_{\min} - \theta_{\max}$                                         | 2,1°- 28,2°                                                        |
| Soğurma düzeltmesi                                                      | -                                                                  |
| Ölçülen yansıma sayısı                                                  | 7555                                                               |
| Bağımsız yansıma sayısı                                                 | 2596                                                               |
| $h, k, l$ aralığı                                                       | $-14 \leq h \leq 11$ , $-16 \leq k \leq 16$ , $-20 \leq l \leq 20$ |
| Geçirgenlik faktörü $T_{\min}$ , $T_{\max}$ (%)                         | -                                                                  |
| $R_{\text{int}}$                                                        | 0,059                                                              |
| Aritım Parametreleri                                                    |                                                                    |
| Aritımda kullanılan yansıma sayısı                                      | 2017                                                               |
| $[I \geq 2\sigma(I)]$                                                   |                                                                    |
| Aritılan parametre sayısı                                               | 127                                                                |
| $R_1$ ve $wR_2$ değerleri                                               | 0,036 ve 0,087                                                     |
| $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0479P)^2]$                                 | $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$                                           |
| $S$ , $(\Delta/\sigma)_{\max}$                                          | 0,95 ve 0,001                                                      |
| $\Delta\rho_{\max}$ , $\Delta\rho_{\min}$ ( $\text{e}\text{\AA}^{-3}$ ) | 1,39 ve -1,49                                                      |

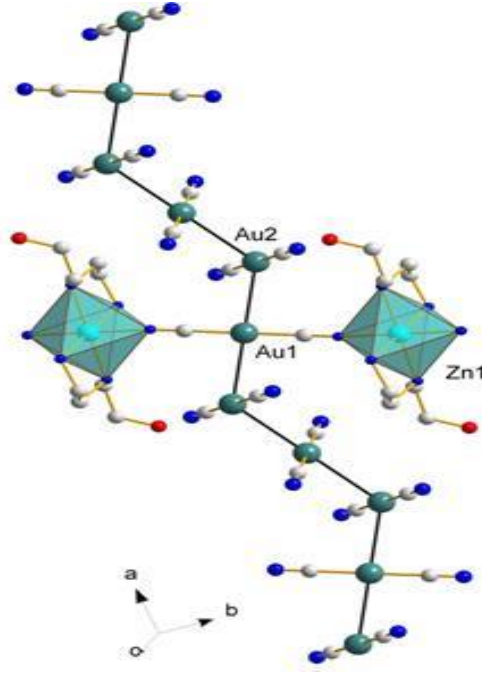
Monoklinik sisteme sahip kompleksin yapısında bulunan bir diğer önemli N-Zn-N bağ açısı ve bağ uzunluğu,  $\text{Au}^{\text{I}}$  ve  $\text{Zn}^{\text{II}}$  metalinin birbirine bağlanmasını sağlayan ve arada köprü konumunda bulunan siyanido gruplarının N- uçlarının  $\text{Zn}^{\text{II}}$  metali meydana getirdiği uzunluklar ve açılardır. Bu Zn1-N3 ( $\text{Zn1-N3}^{\text{i}}$ ) bağ uzunluğu ve N3-Zn1-N3<sup>i</sup> bağ açısı sırasıyla 2,21 Å ve 179,9 derecedir (Çizelge 4.11.). Bu değerler literatürde sentezlenen  $[\text{Zn}(\text{bishydeten})\text{Ni}(\text{CN})_4]$ ,  $[\text{Zn}(\text{bishydeten})\text{Pd}(\text{CN})_4]$ ,  $[\text{Zn}(\text{bishydeten})\text{Pt}(\text{CN})_4]$  (Şenocak, 2010) ve  $[\text{Zn}(\text{tpyimo})_2]_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_4$  (Wang ve ark., 2005) komplekslerinin ilgili bağ açılarıyla yakın değerdedir.

$\text{Zn}^{\text{II}}(\text{hydeten})[\text{Au}^{\text{I}}(\text{CN})_2]_2$  birimleri, yapısı aydınlatılan diğer komplekslerde de olduğu gibi  $-\text{CN}-\text{Zn}(\text{hydeten})-\text{NC}-\text{Au}(1)-\text{CN}-\text{Zn}(\text{hydeten})-\text{CN}-$  zincirleri ve a eksenini boyunca ilerleyen aurofilik etkileşime sahip  $-\text{Au}(1)(\text{CN})_2-\text{Au}(2)(\text{CN})_2-\text{Au}(1)(\text{CN})_2-\text{Au}(2)(\text{CN})_2-$  zig-zag yapıları zincirleri ile bağlanmaktadır (Şekil 4.30.). Bu iki zincir  $\text{Au}(1)$  metali üzerinden keşişerek kompleksin 3D formunda paketlenmesini sağlamaktadır.



Şekil 4.30.  $[\text{Zn}(\text{hydeten})_2\text{Au}_2(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**K4**)'nin  $-\text{CN}-\text{Zn}(\text{hydeten})-\text{NC}-\text{Au}(1)-\text{CN}-\text{Zn}(\text{hydeten})-\text{CN}-$  zinciri

Komplekste aurofilik etkileşim ( $d^{10}-d^{10}$ ) sonucu 3,149 Å değerindeki  $\text{Au} \dots \text{Au}$  ( $\text{Au}1-\text{Au}2 = \text{Au}1-\text{Au}2^{\text{ii}}$ ) mesafesi bu tez kapsamında sentezlenen **K3** ile **K5** ve  $\{\text{Cd}(\text{bipy})_2(\text{H}_2\text{O})[\text{Au}(\text{CN})_2]\}[\text{Au}(\text{CN})_2]$  (Guo ve ark., 2010) komplekslerindeki  $\text{Au} \dots \text{Au}$  uzunluklarıyla yakın değerlere sahip iken,  $[\text{M}(\text{tpymo})_2]_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_4$  (Wang ve ark., 2005),  $[\text{Cu}(\text{bishydeten})][\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ ,  $[\text{Cd}(\text{edbea})_2][\text{Au}(\text{CN})_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Karadağ ve ark., Yayınlanmamış çalışma) ve  $[\text{Pt}\{\text{C}(\text{NHMe})_2\}_4][\text{Au}(\text{CN})_2]_2$  (Stork ve ark., 2005) komplekslerine göre daha kısa bağ mesafesine sahiptir. Bu kısa  $\text{Au} \dots \text{Au}$  aurofilik etkileşimler  $\text{Au}^{\text{I}}$  bileşiklerinin karakteristiğidir ve kristalin istiflenmesinde katkıda bulunduğu için önemlidir.



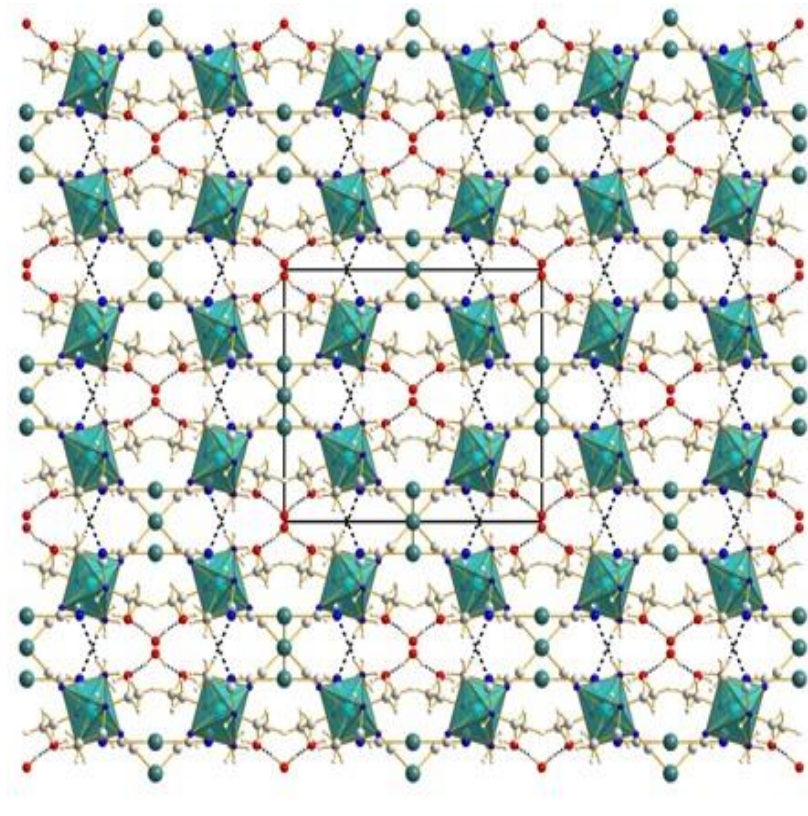
Şekil 4.31.  $[\text{Zn}(\text{hydeten})_2\text{Au}_2(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}(\text{K4})$ 'nin a eksenini boyunca oluşan  $\text{Au}\cdots\text{Au}$  etkileşimleri

$[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  iyonları arasında meydana gelen  $\text{Au}^{\text{II}}-\text{Au}^{\text{I}}-\text{Au}^{\text{II}}$  ve  $\text{Au}^{\text{I}}-\text{Au}^{\text{II}}-\text{Au}^{\text{I}}$  bağ açıları sırasıyla  $180,0^\circ$  ,  $119,75^\circ$  değerlerindedirler (Çizelge 4.11).  $119,75^\circ$  değerine sahip bağ açısı  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  iyonları arasında **K3** ve **K5** komplekslerinde de görülen zig-zag yapılı bir zincir meydana getirmektedir.

Çizelge 4.11.  $[\text{Zn}(\text{hydeten})_2\text{Au}_2(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**K4**) kompleksine ait önemli bağ uzunlukları ve bağ açıları

| Bağ Uzunlukları (Å)                  |            |                                       |             |
|--------------------------------------|------------|---------------------------------------|-------------|
| C1—C2                                | 1,479(15)  | N2—Zn1                                | 2,139(7)    |
| C1—O1                                | 1,400(13)  | N3—Zn1                                | 2,212(6)    |
| C2—N1                                | 1,457(12)  | Zn1—N1 <sup>1</sup>                   | 2,191(7)    |
| C3—C4                                | 1,517(15)  | Zn1—N2 <sup>1</sup>                   | 2,139(7)    |
| C3—N1                                | 1,486(10)  | Zn1—N3 <sup>1</sup>                   | 2,212(6)    |
| C4—N2                                | 1,474(12)  | Au1—C5 <sup>2</sup>                   | 1,993(6)    |
| C5—N3                                | 1,134(9)   | Au1—Au2                               | 3,1491(3)   |
| C5—Au1                               | 1,993(6)   | Au1—Au2 <sup>2</sup>                  | 3,1491(3)   |
| C6—N4                                | 1,135(11)  | Au2—C6 <sup>3</sup>                   | 2,001(9)    |
| C6—Au2                               | 2,001(9)   | Au2—Au1 <sup>3</sup>                  | 3,1490(3)   |
| N1—Zn1                               | 2,191(7)   |                                       |             |
| Bağ Açıları (°)                      |            |                                       |             |
| O1—C1—C2                             | 117,1(10)  | N2—Zn1—N1 <sup>1</sup>                | 97,7(3)     |
| N1—C2—C1                             | 117,1(8)   | N2—Zn1—N2 <sup>1</sup>                | 179,999(1)  |
| N1—C3—C4                             | 109,8(7)   | N2—Zn1—N3                             | 88,7(3)     |
| N2—C4—C3                             | 107,8(7)   | N2 <sup>1</sup> —Zn1—N3               | 91,3(3)     |
| N3—C5—Au1                            | 179,7(8)   | N2—Zn1—N3 <sup>1</sup>                | 91,3(3)     |
| N4—C6—Au2                            | 179,1(9)   | N2 <sup>1</sup> —Zn1—N3 <sup>1</sup>  | 88,7(3)     |
| C2—N1—C3                             | 113,3(7)   | N3—Zn1—N3 <sup>1</sup>                | 179,999(1)  |
| C2—N1—Zn1                            | 116,5(6)   | C5 <sup>2</sup> —Au1—C5               | 180,0(4)    |
| C3—N1—Zn1                            | 104,6(5)   | C5 <sup>2</sup> —Au1—Au2 <sup>2</sup> | 91,9(2)     |
| C4—N2—Zn1                            | 107,2(6)   | C5—Au1—Au2 <sup>2</sup>               | 88,1(2)     |
| C5—N3—Zn1                            | 168,7(7)   | C5 <sup>2</sup> —Au1—Au2              | 88,1(2)     |
| N1 <sup>1</sup> —Zn1—N1              | 179,999(1) | C5—Au1—Au2                            | 91,9(2)     |
| N1—Zn1—N3 <sup>1</sup>               | 89,5(3)    | Au2—Au1—Au2 <sup>2</sup>              | 180,0       |
| N1 <sup>1</sup> —Zn1—N3              | 89,5(3)    | C6 <sup>3</sup> —Au2—C6               | 178,7(5)    |
| N1—Zn1—N3                            | 90,5(3)    | C6 <sup>3</sup> —Au2—Au1 <sup>3</sup> | 87,7(3)     |
| N1 <sup>1</sup> —Zn1—N3 <sup>1</sup> | 90,5(3)    | C6—Au2—Au1                            | 87,7(3)     |
| N2—Zn1—N1                            | 82,3(3)    | C6—Au2—Au1 <sup>3</sup>               | 92,9(2)     |
| N2 <sup>1</sup> —Zn1—N1 <sup>1</sup> | 82,3(3)    | C6 <sup>3</sup> —Au2—Au1              | 92,9(2)     |
| N2 <sup>1</sup> —Zn1—N1              | 97,7(3)    | Au1 <sup>3</sup> —Au2—Au1             | 119,751(15) |

Kompleksin  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  iyonlarında bulunan uç ve köprü siyanido gruplarının karbon atomu ile yaptıkları Au-C bağ uzunluklarının (  $\text{Au1-C5} = \text{Au1-C5}^i = 2,006 \text{ \AA}$ ;  $\text{Au2-C6} = \text{Au2-C6}^i = 2,018 \text{ \AA}$  ) birbirine yakın değerler gösterdiği ve literatür de bulunan bazı komplekslerin (Wang ve ark., 2005; Stork ve ark., 2005; Colacio ve ark., 2003; Shorrock ve ark., 2003) ilgili bağ uzunlukları ile yakın aralıklarda olduğu tespit edilmiştir. C-Au-C ve N-C-Au ve açıları incelendiğinde açıların doğrusallığa yakın ( $\text{C5-Au1-C5}^i = 180,0^\circ$ ;  $\text{C6-Au1-C6}^i = 178,7^\circ$ ;  $\text{N3-C5-Au1} = 179,7^\circ$ ) C-N-Zn açısı ( $\text{Zn1-N3-C5} = 168,7^\circ$ ) ise doğrusallıktan bir miktar sapmaktadır (bkz. Çizelge 4.11.).



Şekil 4.32.  $[\text{Zn}(\text{hydeten})_2\text{Au}_2(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**K4**)'nin paket yapısı ve hidrojen bağ etkileşimleri

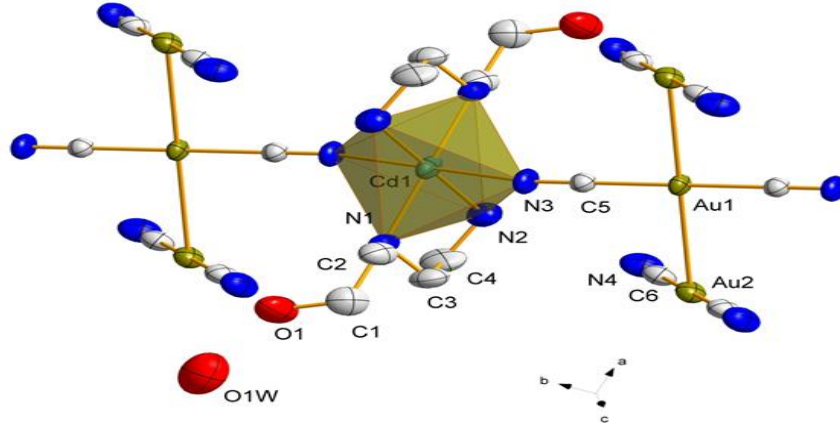
Kompleksin paket yapısı incelendiğinde *hydeten*'in O-, siyanido N'leri ve örgü suları arasında O<sub>w</sub>-H...O, O-H...N and N-H...N tipi *HB* etkileşimlerinin olduğu görülmektedir (Çizelge 4.12.). Oluşan bu etkileşimlerin, kompleksin Şekil 4.32.'de verilen 3D paketlenmesine katkı sağladığı ve örgü sularının yapı içindeki kararlılığını da arttırdığı düşünülmektedir. Özellikle su ve *hydeten* ligandının oksijeni hidrojen bağlarına önemli katkılar sağlamaktadır. Bu bağlar ( O1<sub>w</sub>...O1: 2,776 Å, O1...N4: 2,871 Å) diğer hidrojen bağlarına oranla daha kısadır.

Çizelge 4.12. [Zn(*hydeten*)<sub>2</sub>Au<sub>2</sub>(CN)<sub>4</sub>]. H<sub>2</sub>O (**K4**) kompleksine ait hidrojen bağ verileri (Å, °)

| <i>D-H...A</i>            | <i>d(D-H)</i> | <i>d(H...A)</i> | <i>d(D...A)</i> | <i>&lt;(DHA)</i> | <i>Simetri kodları*</i> |
|---------------------------|---------------|-----------------|-----------------|------------------|-------------------------|
| N1-H1...N4 <sup>1</sup>   | 0,91          | 2,40            | 3,226(11)       | 151,7            | -1/2-x,1/2-y,1/2-z      |
| N2-H2D...N4 <sup>2</sup>  | 0,90          | 2,53            | 3,341(12)       | 150,9            | -1/2+x,-y,+z            |
| O1-H1C...N4 <sup>1</sup>  | 0,82          | 2,08            | 2,871(12)       | 161,1            | -1-x,1-y,1-z            |
| O1W-H1W...O1 <sup>3</sup> | 0,83(2)       | 2,04(10)        | 2,776(10)       | 148(18)          | -                       |

#### 4.4.3. [Cd(hydeten)<sub>2</sub>Au<sub>2</sub>(CN)<sub>4</sub>].H<sub>2</sub>O (K4) Kompleksinin Kristal Yapısı

Uygun tek kristali elde edilerek X-ışını kırınımı yöntemi ile yapısı aydınlatılan ve Şekil 4.33.'de asimetrik birimi verilen [Cd(hydeten)<sub>2</sub>Au<sub>2</sub>(CN)<sub>4</sub>].H<sub>2</sub>O (K5) kompleksine ait kristallografik veriler Çizelge 4.13.'de özetlenmiştir.



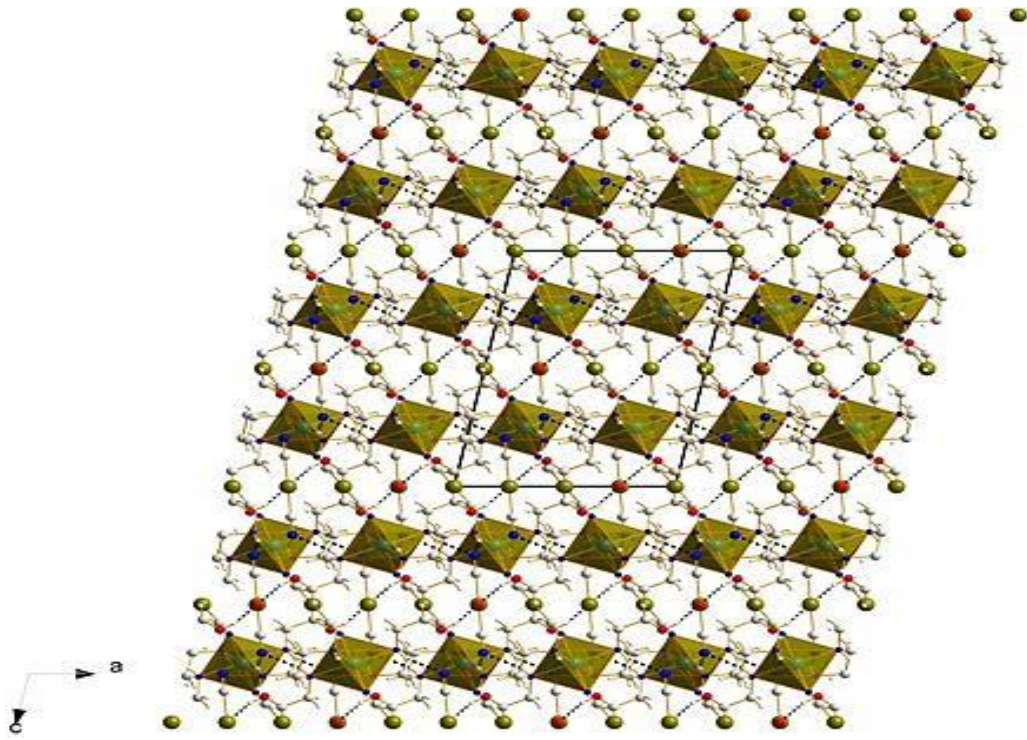
Şekil 4.33. [Cd(hydeten)<sub>2</sub>Au<sub>2</sub>(CN)<sub>4</sub>].H<sub>2</sub>O (K5)'nin asimetrik birimi

293 K'de ve 0,71073 Å dalga boyunda karakteristik MoK<sub>α</sub> ışınması kullanılarak uygun tek kristalden elde edilen verilerin değerlendirilmesi sonucunda ortaya çıkarılan molekül yapısı incelendiğinde, kompleksin polimerik yapısının iki *hydeten* ve iki siyano ligandıyla oktahedral geometride çevrelenen Cd<sup>II</sup> iyonlarının, zincir içi ve zincirler arası köprüler kuran [Au(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> birimleriyle birbirine bağlanması neticesinde meydana geldiği anlaşılmaktadır. Bu yapıda, birinde tüm siyano gruplarının köprü vazifesi gördüğü diğerinde ise ikisinin uç ligand olarak davrandığı, işlevsel olarak birbirinden farklı iki [Au(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> bulunmaktadır.

Siyano köprülü komplekslerde M-C≡N açısının, hemen hemen düzlemsel olduğu veya kristal paketlenme kuvvetlerinden dolayı düzlemsellikten küçük miktarda saptığı ve köprü konumundaki siyanido ligandının diğer metalle yaptığı C≡N-M' açısının ise 120°-180° arasında farklı değerler alabildiği belirtilmiştir (Černák ve ark., 2002).

C-Au-C ve N-C-Au açıları incelendiğinde  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  bileşeninin açılarının doğrusallığa yakın olduğu gözlemlenmiştir ( $\text{N4-C6-Au2} = 178,9^\circ$ ;  $\text{N3-C5-Au1} = 177,6^\circ$ ). C-N-Cd açılarına gelindiğinde ise  $\text{C5-N3-Cd1}$  açısında ( $164,9^\circ$ ) biraz bükülmenin olduğu görülmektedir (Çizelge 4.14.).

Komplekste  $\text{Cd}^{\text{II}}$  merkezi, ekvatoryal konumlarını iki *hydeten* ligandının N atomları, eksen düzlemin iki koordinasyonunu ise köprü siyanido grubunun N atomlarıyla doldurulmuştur.  $\text{Cd}^{\text{II}}$ 'nin çevresindeki atomların simetri merkezi oluşturduğu ve kare-bipiramidal geometriye sahip olduğu kompleksin X-ray verileri tarafından desteklenmektedir.



Şekil 4.34.  $[\text{Cd}(\text{hydeten})_2\text{Au}_2(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (K5)'nin paket yapısı ve hidrojen bağ etkileşimleri

Çizelge 4.14.'de belirtilen  $\text{Cd}^{\text{II}}$ 'nin koordinasyon çevresindeki önemli bağ uzunlukları incelendiğinde, Cd-N bağ uzunluklarının ( $\text{Cd1-N1}$ -  $\text{Cd-N1}^{\text{i}}=2,336$  Å;  $\text{Cd1-N2}$ -  $\text{Cd-N2}^{\text{i}}=2,322$  Å;  $\text{Cd1-N3}$ -  $\text{Cd-N3}^{\text{i}}=2,329$  Å) uyum içinde olduğu anlaşılmıştır. Literatürde bulunan Cd merkezli siyanido komplekslerine ait Cd-N bağları incelendiğinde,  $\{\text{Cd}(\text{bipy})_2(\text{H}_2\text{O})[\text{Au}(\text{CN})_2]\}[\text{Au}(\text{CN})_2]$  ( (*bipy* = 2,2'-bipyridine, and phen = 1,10-phenanthroline) ( 2,345-2,362 ve 2,322 Å) kompleksindeki (Guo ve ark., 2010),  $[\text{Cd}(\text{bishydeten})_{0.5}]_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (2,335-2,311-2,328 ve 2,305 Å) ve  $\text{Cd}(\text{N-bishydeten})_4[\text{Ag}(\text{CN})_2]_8[\text{Ag}(\text{CN})]_2$  (2,356-2,302-2,312 ve 2,308 Å) komplekslerindeki (Korkmaz, 2014),  $[\text{Cd}(\text{bishydeten})\text{Ni}(\text{CN})_4]$  (2,398-2,312-2,362 Å) ve  $[\text{Cd}(\text{bishydeten})\text{Pd}(\text{CN})_4]$  (2,315-2,361-2,307 Å) komplekslerindeki (Şenocak, 2010) ve  $[\text{Cd}(\text{hydeten})_2\text{Ni}(\text{CN})_4]$  (2,3198-2,3905 Å) kompleksindeki (Karadağ ve ark., 2004) bağ uzunluklarıyla yakın değerlerde olduğu görülmüştür.

$\text{Cd}^{\text{II}}$ 'nin koordinasyon çevresinde oluşan, eksen konumlarındaki  $\text{N1-Cd1-N1}^{\text{i}}$  ve  $\text{N2-Cd1-N2}^{\text{i}}$  ( $179,9^\circ$ -  $180,0^\circ$ ) açılarındaki ideal doğrusallık görülmektedir. Oktahedralin ekvatoryal konumundaki N-Cd1-N açıları önemsiz sapmalar sergilemekte ve yaklaşık olarak ideal  $90^\circ$ 'yi korumaktadır.

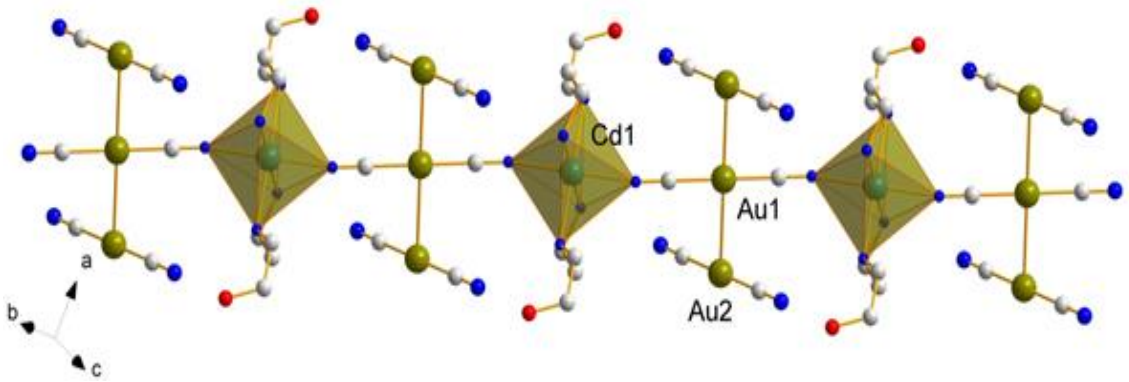
Çizelge 4.13.  $[\text{Cd}(\text{hydeten})_2\text{Au}_2(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**K5**) kompleksine ait kristallografik veriler

| Kristal Bilgileri                                      |                                                                      |
|--------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
| Molekül formül                                         | $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{Au}_2\text{N}_8\text{O}_3\text{Cd}$ |
| Formül ağırlığı / F(000)                               | 836,74/ 1536                                                         |
| Kristal sistemi / uzay grubu                           | Monoklinik/ I2/a                                                     |
| $a = 11.0302$ (9) Å                                    | $\alpha=90^\circ$                                                    |
| $b = 13.1045$ (6) Å                                    | $\beta=101.280(6)^\circ$                                             |
| $c = 15.5792$ (11) Å                                   | $\gamma=90^\circ$                                                    |
| Birim hücre hacmi / molekül sayısı                     | $V = 2204,1$ (3) Å <sup>3</sup> / 4                                  |
| $D_x$ (Mg/m <sup>3</sup> ) / $\mu$ (mm <sup>-1</sup> ) | 2,522/ 14,26                                                         |
| Renk / biçim                                           | Renksiz/                                                             |
| Kristal boyutları (mm)                                 | -                                                                    |

Çizelge 4.13. (Devam)  $[\text{Cd}(\text{hydetyen})_2\text{Au}_2(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**K5**) kompleksine ait kristallografik veriler

| Veri Toplama                                                  |                                                              |
|---------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| -                                                             | w/2 $\theta$ taraması                                        |
| $\theta_{\min} - \theta_{\max}$                               | 2,1°- 26,0°                                                  |
| Soğurma düzeltmesi                                            | -                                                            |
| Ölçülen yansıma sayısı                                        | 5669                                                         |
| Bağımsız yansıma sayısı                                       | 2158                                                         |
| $h, k, l$ aralığı                                             | $-10 \leq h \leq 13, -16 \leq k \leq 14, -19 \leq l \leq 19$ |
| Geçirgenlik faktörü $T_{\min}, T_{\max}$ (%)                  | -                                                            |
| $R_{\text{int}}$                                              | 0,098                                                        |
| Aritim Parametreleri                                          |                                                              |
| Aritimde kullanılan yansıma sayısı<br>[ $I \geq 2\sigma(I)$ ] | 2158                                                         |
| Aritılan parametre sayısı                                     | 121                                                          |
| $R_1$ ve $wR_2$ değerleri                                     | 0,0428 ve 0,106                                              |
| $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0554P)^2 + 0.7713P]$             | $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$                                     |
| $S, (\Delta/\sigma)_{\max}$                                   | 1.07 ve 0.001                                                |
| $\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}$ (eÅ <sup>-3</sup> )    | 1,32 ve -2,01                                                |

Kompleksin asimetrik biriminde,  $\text{Cd}^{\text{II}}(\text{hydeten})[\text{Au}^{\text{I}}(\text{CN})_2]_2 \cdot \text{O}_{\text{Su}}$  birimli üç metal merkezi bulunmaktadır. Bu birimler  $-\text{CN}-\text{Cd}(\text{hydeten})-\text{NC}-\text{Au}(1)-\text{CN}-\text{Cd}(\text{hydeten})-\text{CN}-$  zinciri ve  $-\text{Au}(1)(\text{CN})_2-\text{Au}(2)(\text{CN})_2-\text{Au}(1)(\text{CN})_2-\text{Au}(2)(\text{CN})_2-$  zig-zag zincirleri yoluyla birbirine bağlanmaktadır (Şekil 4.35.). Zincirler Au(1) üstünden geçerek kompleksin 3D biçiminde paketlenmesini sağlamaktadır.



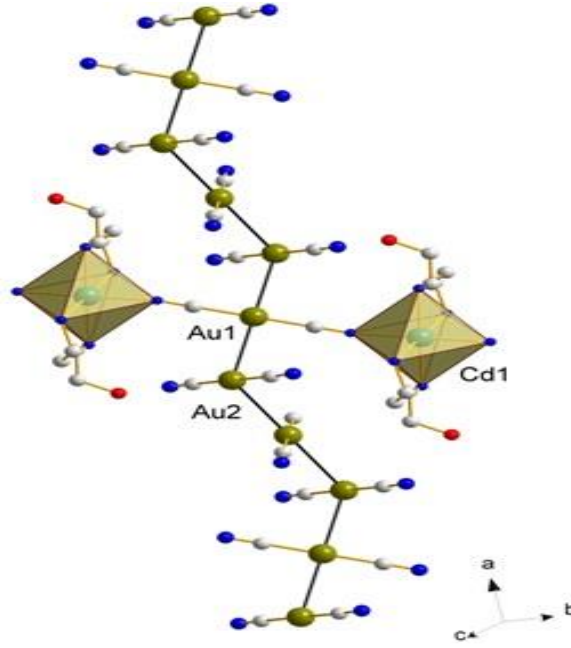
Şekil 4.35.  $[\text{Cd}(\text{hydeten})_2\text{Au}_2(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**K5**)'nin  $-\text{CN}-\text{Cd}(\text{hydeten})-\text{NC}-\text{Au}(1)-\text{CN}-\text{Cd}(\text{hydeten})-\text{CN}-$  zinciri

Kompleksde  $\text{Au}^{\text{I}}$ , iki siyanido ligandının karbon uçlarıyla doğrusal geometriye sahip bir çevre oluşturmaktadır. Kompleksin 1,991-1,962 Å değerlerine sahip Au-C bağ uzunlukları (Çizelge 4.14.)  $[\text{M}(\text{tpyimo})_2]_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_4$  ( $\text{M}=\text{Ni}, \text{Zn}$ ,  $\text{tpyimo}=4,5\text{-dihydro-}4,4,5,5\text{-tetramethyl-}2\text{-(pyridin-2-yl)-}1H\text{-imidazol-1-yloxy}$ ) (Wang ve ark., 2005),  $[\text{Ni}(\text{en})_2\text{Au}(\text{CN})_2][\text{Au}(\text{CN})_2]$  (Colacio ve ark., 2003),  $[\text{Cu}(\text{dmeda})_2\text{Au}(\text{CN})_4][\text{Au}(\text{CN})_4]$  ( $\text{dmeda} = N,N\text{-dimethylethylenediamine}$ ) (Shorrock ve ark., 2003) ve  $[\text{Pt}(\text{en})_2][\text{Au}(\text{CN})_2]_2$  (Stork ve ark., 2005) komplekslerindeki ilgili bağ uzunluklarıyla yakın değerlerdedir. Bu bağ uzunlukları ayrıca bu tezde çalışılan  $[\text{Cu}(\text{hydeten})_2\text{Au}_2(\text{CN})_4] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  (**K3**) ve  $[\text{Zn}(\text{hydeten})_2\text{Au}_2(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**K4**) komplekslerine karşılık gelen bağ uzunluklarıyla da yaklaşık olarak aynı değerlere sahiptir. Kompleksin bünyesinde hem uç hem de köprü siyanido grupları bulunmasına rağmen Au-C bağ mesafelerinde önemli bir farklılık gözlemlenmemiştir.

Çizelge 4.14.  $[\text{Cd}(\text{hydeteren})_2\text{Au}_2(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**K5**) kompleksine ait önemli bağ uzunlukları ve bağ açıları

| Bağ Uzunlukları (Å)                    |            |                                         |           |
|----------------------------------------|------------|-----------------------------------------|-----------|
| C1—C2                                  | 1,49(2)    | N2—Cd1                                  | 2,322(11) |
| C1—O1                                  | 1,41(2)    | N3—Cd1                                  | 2,329(9)  |
| C2—N1                                  | 1,449(18)  | Cd—N1 <sup>1</sup>                      | 2,336(9)  |
| C3—C4                                  | 1,66(2)    | Cd1— N2 <sup>1</sup>                    | 2,322(11) |
| C3—N1                                  | 1,418(17)  | Cd1— N3 <sup>1</sup>                    | 2,329(9)  |
| C4—N2                                  | 1,49(2)    | Au1— C5 <sup>2</sup>                    | 1,962(10) |
| C5—N3                                  | 1,173(13)  | Au1— Au2                                | 3,1718(4) |
| C5—Au1                                 | 1,962(10)  | Au1— Au2 <sup>2</sup>                   | 3,1718(4) |
| C6—N4                                  | 1,161(15)  | Au2—C6 <sup>3</sup>                     | 1,991(12) |
| C6—Au2                                 | 1,991(12)  | Au2— Au1 <sup>3</sup>                   | 3,1719(4) |
| N1—Cd1                                 | 2,336(9)   |                                         |           |
| Bağ Açıları (°)                        |            |                                         |           |
| O1—C1—C2                               | 115,4(14)  | N2 <sup>1</sup> —Cd1—N3                 | 91,3(4)   |
| N1—C2—C1                               | 116,9(12)  | N2— Cd1—N3                              | 88,7(4)   |
| N1—C3—C4                               | 107,5(10)  | N3— Cd1—N1                              | 90,3(4)   |
| N2—C4—C3                               | 106,9(13)  | N3 <sup>1</sup> — Cd1—N1                | 89,7(4)   |
| N3—C5—Au1                              | 177,6(10)  | N3 <sup>1</sup> — Cd1—N1 <sup>1</sup>   | 90,3(4)   |
| N4—C6—Au2                              | 178,9(9)   | N3— Cd1—N1 <sup>1</sup>                 | 89,7(4)   |
| C2—N1—C3                               | 114,0(7)   | N3— Cd1—N3 <sup>1</sup>                 | 180,0(3)  |
| C3—N1—Cd1                              | 110,1(10)  | C5 <sup>2</sup> —Au1—C5                 | 180,0(5)  |
| C3—N1— Cd1                             | 107,7(8)   | C5 <sup>2</sup> — Au1—Au2 <sup>2</sup>  | 88,0(3)   |
| C4—N2— Cd1                             | 106,3(9)   | C5— Au1—Au2                             | 88,0(3)   |
| C5—N3— Cd1                             | 164,9(10)  | C5— Au1—Au2 <sup>2</sup>                | 92,0(3)   |
| N1— Cd1— N1 <sup>1</sup>               | 179,999(1) | C5 <sup>2</sup> — Au1—Au2               | 92,0(3)   |
| N2 <sup>1</sup> — Cd1— N1 <sup>1</sup> | 78,2(4)    | Au2 <sup>2</sup> — Au1—Au2              | 180,00(2) |
| N2— Cd1— N1 <sup>1</sup>               | 101,8(4)   | C6 <sup>3</sup> — Au2—C6                | 179,2(8)  |
| N2 <sup>1</sup> — Cd1—N1               | 101,8(4)   | C6 <sup>3</sup> — Au2—Au1               | 86,4(3)   |
| N2— Cd1—N1                             | 78,2(4)    | C6— Au2—Au1                             | 94,0(3)   |
| N2— Cd1—N21                            | 180,0(3)   | C6 <sup>3</sup> — Au2— Au1 <sup>3</sup> | 94,0(3)   |
| N2 <sup>1</sup> — Cd1—N3 <sup>1</sup>  | 88,7(4)    | C6— Au2— Au1 <sup>3</sup>               | 86,4(3)   |
| N2— Cd1—N3 <sup>1</sup>                | 91,3(4)    | Au1— Au2—Au1 <sup>3</sup>               | 120,77(2) |

I2/a uzay grubunda ve monoklinik sistemde kristallenen kompleksin polimerik yapı oluşturmada ve kristalin istiflenmesinde büyük rol oynayan aurofilik etkileşimin (Şekil 4.36.) komplekste mevcut olduğu belirlenmiş ve bu Au...Au metalleri arasındaki mesafenin 3,1718 Å olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.36.  $[Cd(hydeten)_2Au_2(CN)_4] \cdot H_2O$  (K5) 'nin a eksenine boyunca oluşan Au...Au etkileşimleri

Literatürde bulunan komplekslerin Au...Au mesafeleri incelendiğinde, 3,179 Å değerine sahip  $\{Cd(bipy)_2(H_2O)[Au(CN)_2]\}[Au(CN)_2]$  (Guo ve ark., 2010), 3,170 Å değerine sahip  $\{Mn[Au(CN)_2]_2(H_2O)_2\}_n$  (Dong ve ark., 2003), 3,069 Å değerine sahip  $[Cu_4(me_6)_4]\{Au(CN)_2\}_4 \cdot H_2O$  (Paraschiv ve ark., 2005) ve 3,06 Å değerlerine sahip olan  $\{Zn(NH_3)_2[Au(CN)_2]_2\}$  kompleksinde (Katz ve ark., 2008) gözlemlenen ilgili bağ uzunluklarına yakın değerler taşıdığı tespit edilmişken, 3,472 Å değerine sahip  $\{Cu(pyrazine)[Au(CN)_2]_2\}$  (Leznoff ve ark., 2005), 3,339-3,264-3,260 Å değerlerine sahip  $[Ni(tpymo)_2]_2[Au(CN)_2]_4$  komplekslerinde (Wang ve ark., 2005) tespit edilmiş olan Au...Au mesafelerinden daha kısa ve daha güçlü etkileşimler oluşturduğu görülmektedir. İntramoleküler Cd...Au mesafeleri ise sırasıyla Cd(1)...Au(1); 5,4864(4) Å ve Cd(1)...Au(2); 6,210 (4) Å'dır (bkz. Çizelge 4.14.).

Aurofilik etkileşimlerin yanısıra, O–H...O<sub>w</sub> and N–H...N tipi *HB* etkileşimleri yapının 3D kristal paketlenmesinde önemli bir rol oynamıştır. Şekil 4.34.’de verilen paket yapısında da görüldüğü gibi, zincirler arasındaki etkileşimleri arttırarak kararlılığa katkıda bulunan *HB*’ler Çizelge 4.15.’de özetlenmiştir.

Çizelge 4.15. [Cd(*hydeten*)<sub>2</sub>Au<sub>2</sub>(CN)<sub>4</sub>].H<sub>2</sub>O (**K5**) kompleksine ait hidrojen bağ verileri (Å, °)

| <i>D-H...A</i>          | <i>d(D–H)</i> | <i>d(H...A)</i> | <i>d(D...A)</i> | <i>&lt;(DHA)</i> | <i>Simetri kodları*</i> |
|-------------------------|---------------|-----------------|-----------------|------------------|-------------------------|
| N1-H1...N4 <sup>1</sup> | 0,91          | 2,34            | 3,202(15)       | 157,2            | <i>1-x,1/2+y,1/2-z</i>  |
| N2-H2D...N4             | 0,90          | 2,43            | 3,278(18)       | 156,0            | -                       |
| O1-H1C...O1W            | 0,82          | 2,05            | 2,765(12)       | 145,6            | -                       |

#### 4.5. Antifungal Aktivite Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Fungisitlerin çevre ve insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkileri ve patojenlerin fungusitlere karşı oluşturduğu dayanıklılık, sentetik fungusitlere alternatif olabilecek yeni fungusitlerin kullanılmasını zorunlu hale getirmiştir. Koordinasyon bileşiklerinin canlı organizmalarındaki etkinliğinin anlaşılması, bu tez kapsamında yapılan antibakteriyel ve antikanser aktivite çalışmalarının umut verici olması ayrıca yeni fungusitlere duyulan gereksinimler göz önüne alınarak sentezlenen komplekslerin antifungal araştırma çalışmaları yapılarak mevcut çalışmalara katkılar sağlanması amaçlanmıştır.

Kuyu difüzyon metodu kullanılarak yapılan çalışmada, antifungal aktivitesi araştırılan suda çözünen **K3**, **K5** ve **K6** DMSO'da çözünen **K1**, **K2**, **K4** ve **K8** komplekslerine ait beş farklı doz ( 5, 7,5, 10, 15 ve 20 µg/mL), negative kontrol olarak %50 DMSO çözeltisi ve pozitif control olarak sentetik fungusitler Maneb (2,4 mg/mL) ve Bakır hidroksit (1,25 mg/mL) önerilen dozlarda kullanılarak *Alternaria solani*, *Rhizoctonia solani* ve *Fusarium oxysporum* f.sp. *lycopersici* fungusları üzerinde komplekslerin sahip olduğu antifungal etkiler araştırılmıştır. Çalışmalarda kullanılan komplekslerinin antifungal etkileri ile ilgili sonuçlar Çizelge 4.16.'de verilmiştir.

Çizelge 4.16. *Alternaria solani*, *Rhizoctonia solani* ve *Fusarium oxysporum* f.sp. *lycopersici* funguslarına karşı test edilen kimyasalların antifungal etkisi

| Dozlar (µg/mL)                                            | Test Maddeleri |         |        |         |         |        |        |
|-----------------------------------------------------------|----------------|---------|--------|---------|---------|--------|--------|
|                                                           | K1             | K2      | K3     | K4      | K5      | K6     | K8     |
| <b><i>Alternaria solani</i></b>                           |                |         |        |         |         |        |        |
| 20.0                                                      | 65,8 A*        | 81,9 A  | 0,0    | 62,9 A  | 0,0     | 0,0    | 52,5 B |
| 15.0                                                      | 50,2 B         | 79,0 AB | 0,0    | 47,8 B  | 0,0     | 0,0    | 48,4 C |
| 10.0                                                      | 44,6 BC        | 76,2 BC | 0,0    | 44,4 C  | 0,0     | 0,0    | 37,9 D |
| 7.5                                                       | 38,9 C         | 72,6 CD | 0,0    | 27,4 D  | 0,0     | 0,0    | 22,5 E |
| 5.0                                                       | 30,1 D         | 70,4 D  | 0,0    | 21,3 E  | 0,0     | 0,0    | 20,3 E |
| Bakırhidroksit                                            | 68,0 A         | 68,0 A  | 68,0   | 68,0 A  | 68,0    | 68,0   | 68,0 A |
| DMSO                                                      | 0,0 E          | 0,0 E   | 0,0    | 0,0 F   | 0,0     | 0,0    | 0,0 F  |
| LSD                                                       | 6,8            | 5,4     |        | 5,4     |         |        | 2,4    |
| <b><i>Rhizoctonia solani</i></b>                          |                |         |        |         |         |        |        |
| 20.0                                                      | 67,5 A*        | 51,3 A  | 0,0    | 48,2 A  | 0,0     | 39,7 A | 49,8 A |
| 15.0                                                      | 49,8 B         | 29,0 B  | 0,0    | 41,6 AB | 0,0     | 34,7 B | 43,4 B |
| 10.0                                                      | 43,7 C         | 15,2 C  | 0,0    | 38,4 B  | 0,0     | 29,9 B | 40,5 B |
| 7.5                                                       | 38,0 C         | 0,0 D   | 0,0    | 37,5 B  | 0,0     | 22,5 C | 32,8 C |
| 5.0                                                       | 15,1 D         | 0,0 D   | 0,0    | 35,2 B  | 0,0     | 19,5 C | 34,2 C |
| Maneb                                                     | 0,0 E          | 0,0 D   | 0,0    | 0,0 C   | 0,0     | 0,0 D  | 0,0 D  |
| DMSO                                                      | 0,0 E          | 0,0 D   | 0,0    | 0,0 C   | 0,0     | 0,0 D  | 0,0 D  |
| LSD                                                       | 6,0            | 2,5     |        | 8,1     |         | 5,1    | 3,0    |
| <b><i>Fusarium oxysporum</i> f.sp. <i>lycopersici</i></b> |                |         |        |         |         |        |        |
| 20.0                                                      | 75,0 A*        | 48,0 B  | 69,2 A | 73,3 A  | 48,4 B  | 74,8 A | 58,8 A |
| 15.0                                                      | 75,3 A         | 44,9 BC | 42,2 C | 59,6 B  | 36,0 C  | 47,2 C | 57,2 A |
| 10.0                                                      | 65,0 B         | 38,1 CD | 28,6 D | 51,9 CD | 30,4 D  | 40,9 D | 45,2 B |
| 7.5                                                       | 54,8 C         | 35,9 D  | 23,4 D | 51,5 CD | 26,8 DE | 33,9 E | 40,8 C |
| 5.0                                                       | 44,8 D         | 18,9 E  | 13,5 E | 48,3 D  | 23,5 E  | 23,2 F | 28,4 D |
| Maneb                                                     | 56,3 C         | 56,3 A  | 56,3 B | 56,3 BC | 56,3 A  | 56,3 B | 56,3 A |
| DMSO                                                      | 0, E           | 0,0 F   | 0,0 F  | 0,0 E   | 0,0 F   | 0,0 G  | 0,0 E  |
| LSD                                                       | 6,6            | 7,5     | 7,5    | 5,7     | 5,3     | 4,9    | 3,6    |

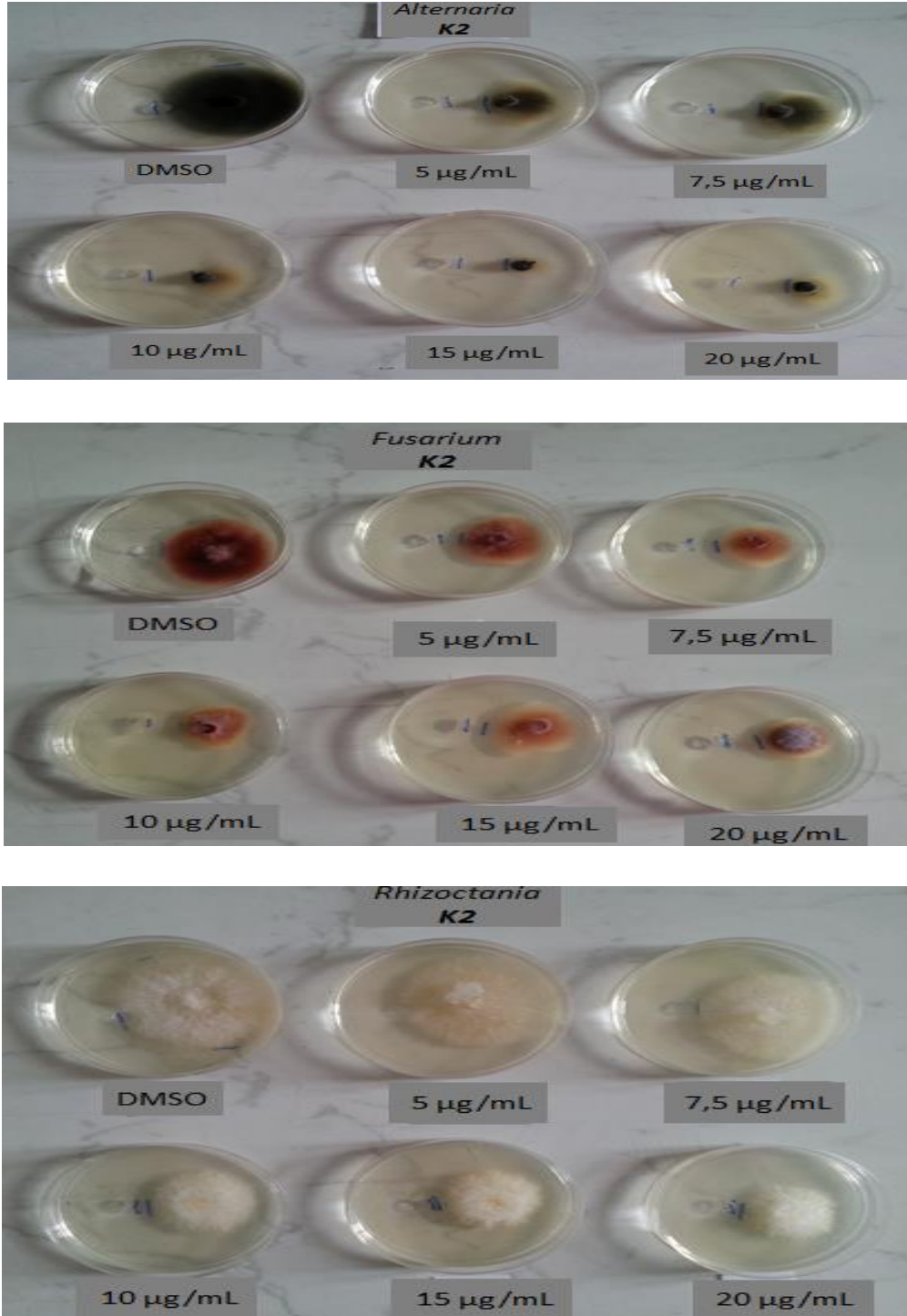
\* Aynı sütünde aynı harflerle gösterilen ortalamalar arasındaki fark istatistiki olarak önemli değildir (ANOVA, P < 0,05).

Yapılan çalışmalar ışığında genel bir kanı olarak çalışmada kullanılan komplekslerin birçoğunun çalışılan en yüksek doz olan 20 µg/mL dozda funguslar üzerinde etkili olduğu görülmüş, bazı komplekslerin ise daha düşük dozlarda kontrol amaçlı kullanılan maddelere göre funguslar üzerinde daha etkili olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Çizelge 4.16.'de verilen değerler kullanılarak aşağıda bazı komplekslerin funguslar üzerinde sergilemiş oldukları antifungal etkiler açıklanmaya çalışılmıştır.

Domates ve patates erken yanıklık hastalığı etmeni *A. solani*'ye karşı en yüksek antifungal etki 20 µg/mL dozda %81,9 ile **K2** kompleksinde elde edilmiştir. **K2**'nin 10, 15 ve 20 µg/mL'lik dozları bakır hidroksite göre istatistiki olarak önemli düzeyde yüksek antifungal etki göstermiştir. Bakır hidroksitin engelleyici etkisi önerilen dozda %68'de kalırken **K2**'nin 10 µg/mL'lik dozu dahi %76,2 düzeyinde engelleyici etki göstermiştir. Bu sonuç **K2** kompleksinin *A. solani*'ye karşı bir fungusit olarak kullanılabilme potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir. Ancak diğer iki fungal etmen *R. solani*. (Patateste siyah kabukluluk ve gövde kanseri hastalığı etmeni) ve *F. oxysporum* f.sp. *lycopersici*'ye (Domates solgunluk etmeni) karşı aynı düzeyde etkili olamamıştır.

*F. oxysporum* f.sp. *lycopersici*'ye karşı en yüksek antifungal etki 20 µg/mL lik dozda %75,0 ile **K1**, %73,3 ile **K4** ve %74,8 ile **K6** kompleksinde gözlemlenirken, bunları aynı dozda %69,2 ile **K3** takip etmiştir. Diğer taraftan Maneb'in önerilen dozu etmen üzerinde sadece %56,3 oranında bir engelleyici etki göstermiştir. Bu durum söz konusu üç maddenin ticari fungusite göre daha yüksek antifungal etki gösterdiklerini ortaya koymaktadır.

Belirli dozlarda **K2** kompleksinin uygulandığı *A. solani*., *R. solani*. ve *F. oxysporum* f.sp. *lycopersici* funguslarında meydana gelen gelişimleri gösteren resimler Şekil 4.36.'dedir. Tüm fungus türleri için özellikle 20 µg/mL kompleks maddesinin fungusların gelişimini azalttığı görülmektedir. Fungusların, kompleksin koyulduğu ve burada difüze olarak yayıldığı kuyularla belli bir aralığa sahip olduğu görülmektedir. Bu aralık miktarı bize fungus gelişimi hakkında bilgi vermektedir. Bu aralığın büyük değerlere sahip olması besiyerine difüze olan kompleks madde alanına fungusların yaklaşmadığını yani kompleksin fungus gelişimini engellediği için fungusların bu alanda gelişmesini sürdüremediğini söylemektedir. Çizelge 4.16.'de verilen, farklı dozlarda uygulanan komplekslerin antifungal etkisini gösteren değerler her doz için üç tekerrürde gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda elde edilen bu mesafelerin istatistiki ortalaması alınarak oluşturulmuştur.



Şekil 4.37. 5, 7,5, 10, 15 ve 20 µg/mL dozlarda uygulanan **K2** kompleksinin *Alternaria solani*, *Rhizoctonia solani* ve *Fusarium oxysporum* f. sp. *lycopersici* funguslarının gelişimine etkisi

#### 4.5.1. Komplekslerin LC<sub>50</sub> Değerleri

Bir maddenin fungusit olarak kullanılabilirliğini belirleyen en önemli parametrelerden biri, kullanılan maddenin olabildiğince düşük konsantrasyonlarda canlı mikroorganizmaya zarar verebilmesidir. LC<sub>50</sub> değeri, bir toksinin (zehir) uygulanan canlı organizmanın %50'sini öldürmesi için gerekli olan madde konsantrasyonunu ifade etmektedir. Diğer bir ifade ile LC<sub>50</sub> değeri antifungal aktivitesi araştırılan kompleksin funguslar üzerinde toksik etki sergilemeye başladığı minimum konsantrasyon değerini ifade eden parametredir. Bir maddenin LC<sub>50</sub> değeri ne kadar küçük ise o kompleksin funguslar üzerindeki zehirlilik etkisi o oranda yüksektir.

Probit analizi kullanılarak elde edilen sonuçlara göre antifungal aktivite çalışmasında kullanılan komplekslerin her üç fungus için hesaplanan doz ölüm değerleri (LC<sub>50</sub>) Çizelge 4.17.'de özetlenmiştir. *A. solani* için test edilen komplekslerden **K1**, **K4** ve **K8** kompleksleri için LC<sub>50</sub> değerleri hesaplanırken diğer maddeler için bu değer hesaplanamamıştır. Bu da söz konusu maddeler için ya daha yüksek dozların veya farklı doz aralıklarının test edilmesi gerektiğini göstermektedir. **K1**, **K4** ve **K8**'in hesaplanan LC<sub>50</sub> değerleri sırasıyla 11,164 µg/mL, 14,683 µg/mL ve 16,36 µg/mL dir. *R.solani*'de sadece **K1** için LC<sub>50</sub> değeri (12,105 µg/mL) hesaplanabilmiştir. Bu da diğer altı maddenin daha yüksek dozlarının çalışılmasının gerektiğini göstermektedir. Çizelge 4.16.'de görüldüğü gibi **K1**'in en yüksek dozunda %67,5'lik bir engelleme görülürken diğer maddelerde %51 ile %0 arasında değişen düşük bir antifungal etki gözlenmiştir. *F. oxysporum f.sp. lycopersici* için hesaplanan LC<sub>50</sub> değerleri **K1**, **K2**, **K4**, **K5**, **K6** ve **K8** kompleksleri için sırasıyla 5,416 µg/mL, 17,843 µg/mL, 7,127 µg/mL, 11,914 µg/mL, 7,127 µg/mL ve 12,690 µg/mL olarak belirlenmiştir. Yüksek antifungal etkiye sahip maddelerin *F. oxysporum f.sp. lycopersici*'ye karşı hesaplanan LC<sub>50</sub> değerlerinde düşük düzeyde olduğu görülmektedir (bkz. Çizelge 4.16.). Yüksek antifungal aktiviteye ve düşük LC<sub>50</sub> değerine sahip olma ticari amaçlı kullanılacak olan fungusitler için önemli bir özelliktir. Bu durum ilgili komplekslerin ticari amaçlı fungusit olarak kullanımı fikrini desteklemektedir.

Çizelge 4.17. **K1, K2, K4, K5, K6** ve **K8** maddeleri ile *Alternaria solani*, *Rhizoctonia solani* ve *Fusarium oxysporum* f.sp. *lycopersici* funguslarına karşı yapılan doz ölüm çalışmalarına ait probit analiz sonuçları

| Test Maddeleri                                            | Eğim ( $\pm$ SE) <sup>a</sup> | LC <sub>50</sub> (95% of fiducial limit) | $\chi^2$ <sup>b</sup> |
|-----------------------------------------------------------|-------------------------------|------------------------------------------|-----------------------|
| <b><i>Alternaria solani</i></b>                           |                               |                                          |                       |
| <b>K1</b>                                                 | 1,154 $\pm$ 0,392             | 11,164(8,476-15,652)                     | 2,154                 |
| <b>K4</b>                                                 | 1s,738 $\pm$ 0,402            | 14,683(11,727-21,648)                    | 1,699                 |
| <b>K8</b>                                                 | 1,618 $\pm$ 0,402             | 16,036(12,523-26,486)                    | 1,239                 |
| <b><i>Rhizoctonia solani</i></b>                          |                               |                                          |                       |
| <b>K1</b>                                                 | 2,091 $\pm$ 0,408             | 12,105(10,087-15,238)                    | 3,03                  |
| <b><i>Fusarium oxysporum</i> f.sp. <i>lycopersici</i></b> |                               |                                          |                       |
| <b>K1</b>                                                 | 1,320 $\pm$ 0,397             | 5,416(2,053-7,529)                       | 1,188                 |
| <b>K2</b>                                                 | 1,38 $\pm$ 0,399              | 17,843(13,208-39,399)                    | 2,117                 |
| <b>K4</b>                                                 | 1,099 $\pm$ 0,389             | 7,127(2,680-9,986)                       | 2,683                 |
| <b>K5</b>                                                 | 2,073 $\pm$ 0,405             | 11,914(9,912-14,996)                     | 5,041                 |
| <b>K6</b>                                                 | 1,099 $\pm$ 0,389             | 7,127(2,680-9,986)                       | 2,683                 |
| <b>K8</b>                                                 | 1,285 $\pm$ 0,39              | 12,69(9,459-21,239)                      | 1,514                 |

<sup>a</sup>Fungusun maddelerin dozlarına gösterdiği reaksiyona ait eğimi ( $\pm$ standart sapma) değerleri

<sup>b</sup>Pearson  $\chi^2$  değerleri ( $\alpha=0,05$ )

Yapılan bu çalışmalar söz konusu maddelerin antifungal etkisi ile ilgili ilk çalışma niteliğinde olup, bu maddelerin etki mekanizmaları bitki ve topraktaki davranışları ile ilgili çalışmaların yapılması gerekmektedir.

#### 4.6. Antibakteriyel Aktivite Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Son yıllarda artan antibakteriyel hastalıklara karşı sentetik ve biyolojik yapıları ilaçların yetersiz kalması ve yan etkilerinin görülmesi alternatif çözümler arama konusunda çalışmaları arttırmıştır. Bu tez kapsamında sentezlenen  $[\text{Ni}(\text{hydeten})\text{Au}_2(\text{CN})_2]$  (**K1**),  $[\text{Ni}(\text{hydeten})_2\text{Au}_2(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**K2**),  $[\text{Cu}(\text{hydeten})_2\text{Au}_2(\text{CN})_4]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$  (**K3**),  $[\text{Zn}(\text{hydeten})_2\text{Au}_2(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**K4**),  $[\text{Cd}(\text{hydeten})_2\text{Au}_2(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**K5**),  $[\text{Ni}_2(\text{N-bishydeten})_2\text{Au}_4(\text{CN})_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**K6**),  $[\text{Cu}_2(\text{N-bishydeten})_2\text{Au}_4(\text{CN})_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**K7**) ve  $[\text{Zn}(\text{N-bishydeten})]_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$  (**K8**)'nin antibakteriyel çalışmaları yapılarak bu alanda kullanılabilir özelliklere sahip olup olmadıkları araştırılmıştır.

**K1, K2, K3, K4, K5, K6, K7 ve K8**'in antibakteriyel aktivite çalışmaları, insan vücudunda hastalık yapan dört gram (+) ve beş gram (-) bakteri türü üzerinde agar spot metodu kullanılarak yapılmıştır. Çalışmalarda kullanılan bakteriler, Gaziosmanpaşa Üniversitesi Biyomühendislik Bölümü Laboratuvarı'ndan temin edilmiştir. Araştırmada kullanılan bakteri türleri standarttır.

Kullanılan bakteriler;

|                               |             |
|-------------------------------|-------------|
| <i>Escherichia coli</i>       | ATCC 11229  |
| <i>Staphylococcus aureus</i>  | ATCC 25213  |
| <i>Enterococcus faecalis</i>  | ATCC51299   |
| <i>Bacillus cereus</i>        | DSM 4312    |
| <i>Bacillus subtilis</i>      | ATCC 6633   |
| <i>Pseudomonas aeruginosa</i> | ATCC 29213  |
| <i>Salmonella enteritidis</i> | ATCC 13076  |
| <i>Proteus vulgaris</i>       | Kuen1329    |
| <i>Klebsiella pneumonia</i>   | ATCC 700603 |
| <i>Candida albicans</i>       | ATCC 1223   |

#### 4.6.1. Komplekslerin MIC Değerleri

Agar spot metodu kullanılarak yapılan çalışmada, antibakteriyel aktivitesi araştırılan kompleksler, pozitif kontrol olarak kullanılan Ampicillin ve negatif kontrol olarak kullanılan KCN ve DMSO bakterilerin yüzeyine yaydırıldığı petri kaplarına spotlandı. Oluşan inhibisyon zonları ölçülerek komplekslerin MIC değerleri belirlendi. Pozitif kontrol olarak kullanılan antibiyotiğin amacı, antibakteriyel özellikleri incelenecek olan siyanido komplekslerinin oluşturduğu inhibisyon çaplarını bu alanda kabul görmüş olan bir maddenin bakteriler üzerinde gösterdiği etki ile karşılaştırılmasıdır. Bu yolla, farklı konsantrasyonlarda kullanılan siyanido komplekslerinin etki dereceleri hakkında bilgi sahibi olunabilir. Negatif kontrolün kullanım amacı ise, KCN canlı metabolizması üzerinde etkili olan ve canlı metabolizmasına zarar verebilen bir maddedir. Sentezlenen koordinasyon bileşiklerinin yapısında siyanido grupları bulunmaktadır. Agara spotlanan siyanido komplekslerinin oluşturduğu inhibisyon zonlarının, sadece yapısında bulunan siyanido gruplarının etkisi sonucunu yoksa kompleksin sahip olduğu antibakteriyel özellik sonucunu oluştuğunu anlamak için KCN negatif kontrol olarak kullanılmaktadır. Bu durum çalışılan siyanido komplekslerinin bakteriler üzerindeki etkilerini ortaya konması açısından önemlidir.

Antibakteriyel araştırma çalışmalarındaki önemli parametrelerden biri olan MIC konsantrasyonu, bakterilerin gelişmesine ve üremesine engel olan en düşük konsantrasyondur. Bir başka ifade ile antibakteriyel aktivitesi araştırılan maddelerin ne kadar seyreltik konsantrasyonlarda bakteriler üzerinde etkili olduğunu anlamamızı sağlayan parametredir. MIC değerlerinin belirleyici ve önemli olmasının nedeni, yüksek dozlar hem zararlı hem de yararlı mikroorganizmalara zarar verebilmektedir. MIC konsantrasyonu ile mikroorganizmaya etki edecek olan en düşük madde konsantrasyonu belirlenmeye çalışılmaktadır.

Çalışmada kullanılan siyanido komplekslerine ait MIC değerlerinin verildiği Çizelge 4.18 incelendiğinde komplekslerin, bakterilerin gelişimi üzerinde değişen konsantrasyonlarda engelleyici etkiye sahip oldukları görülmektedir.

Çizelge 4.18. Komplekslerin MIC değerleri

| Bakteri               | Minimum İnhibisyon Konsantrasyonu (mg/L) |       |       |       |      |       |       |       |
|-----------------------|------------------------------------------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|
|                       | K1                                       | K2    | K3    | K4    | K5   | K6    | K7    | K8    |
| <i>E. coli</i>        | 500                                      | 500   | 62,5  | 1000  | 62,5 | 31,25 | 62,5  | 31,25 |
| <i>P. aeruginosa</i>  | 250                                      | 250   | ≥2000 | 250   | 2000 | 1000  | ≥2000 | 500   |
| <i>S. enteritidis</i> | 250                                      | 250   | 500   | 250   | 500  | ≥2000 | ≥2000 | 500   |
| <i>P. vulgaris</i>    | 250                                      | 250   | ≥2000 | 250   | 1000 | 2000  | 500   | 500   |
| <i>K. pneumonia</i>   | ≥2000                                    | ≥2000 | ≥2000 | ≥2000 | 1000 | 2000  | ≥2000 | ≥2000 |
| <i>S. aureus</i>      | ≥2000                                    | 1000  | 500   | 1000  | 500  | 2000  | ≥2000 | 500   |
| <i>E. faecalis</i>    | 1000                                     | 1000  | 250   | 1000  | 500  | 62,5  | 31,25 | 62,5  |
| <i>B. subtilis</i>    | 500                                      | ≥2000 | 1000  | 500   | 1000 | 2000  | ≥2000 | 1000  |
| <i>B. cereus</i>      | 1000                                     | 1000  | 62,5  | 1000  | 62,5 | 1000  | 500   | 500   |
| <i>C. albicans</i>    | 1000                                     | 1000  | ≥2000 | 1000  | 1000 | 1000  | 500   | 500   |

*N-bishydeten* komplekslerinin *hydeten* komplekslerine oranla *E.coli* bakterileri üzerinde daha aktif olduğu görülmektedir. *N-bishydeten* kompleksleri **K6** ve **K8** gram negatif *E.coli* bakterisine karşı yüksek antibakteriyel etki gösterirken, **K7** gram pozitif *E. faecalis*'e karşı oldukça etkili bir bileşiktir. *Hydeten* komplekslerinden olan **K3**, gram pozitif bakterileri üzerinde *E.Coli* dışındaki gram negatif bakterilerine karşı daha az etkilidir. İlginç şekilde **K3** öldürücü gram negatif bakterisi *E.coli*'ye karşı yüksek antibakteriyel etki göstermiştir. *E. coli* bakterisi için inhibisyon zon büyüklüğü şu şekildedir; **K8** (42 mm) > **K6** (41mm) > **K3** (38 mm) > **K5** (34 mm) > **Amp** (33 mm) > **K2** (29 mm) > **K3** (27 mm) > **K4** (24 mm) > **KCN** (0 mm) = **DMSO** (0 mm). *B. cereus* için inhibisyon zon halkaları **K5** dışında *E.coli*'den genellikle daha düşüktür. [**K5** (35 mm) > **K3** (34 mm) > **K2** (19 mm) > **K1** (18 mm) = **K4** (18 mm) > **DMSO** (10 mm) > **Amp** (8.6 mm)].

*N-bishydeten* kompleksi **K8** ve *hydeten* kompleksleri **K1** ve **K2** için antibakteriyel veriler Çizelge 4.18’de görüldüğü gibidir. **K1** ve **K2** gram negatif bakterileri üzerinde gram pozitif bakterilerine göre daha aktiftir. Fakat *hydeten* komplekslerinin maya bakterisi *C. albicans*’a karşı önemli bir aktivite göstermediği görülmektedir.

Komplekslerin antibakteriyel aktivitelerini değerlendirmek açısından önemli olan bir diğer faktör KCN maddesinin oluşturacağı inhibisyon çapıdır. Elde edilen veriler, KCN’nin etrafında herhangi bir inhibisyon çapının oluşmadığını (KCN= 0 mm) ifade etmektedir. Bu ifade petri ortamında bulunan bakterilerin KCN’den etkilenmeden üremeye devam ettiğini söylemektedir. Bu durum, içeriğinde siyanido grubu bulunduran komplekslerin sergilemiş oldukları antibakteriyel özelliklerinin, yapılarında bulunan CN<sup>-</sup> iyonundan bağımsız olduğunu ve siyanido gruplarının bir etkisinin olmadığını göstermektedir.

#### **4.7. Antikanser Aktivite Sonuçlarının Değerlendirilmesi**

Kanser, günümüzde dünyada etkisini gösteren belki de en önde gelen insan yaşamını tehdit edici faktörlerden biridir ve bilim dünyası kanseri durdurmak ve ortadan kaldırmak için çaba harcamaktadır. Kanser tedavisinde en temel yaklaşımlardan biri kemoterapidir (kansere hücrelerini kimyasal maddeler (ilaç) ile yok etme metodu). Kanser tedavisi amacıyla, antikanser ilaçlar konusunda geniş kapsamlı araştırmalar yapılmış ve birçok sentetik veya doğal kaynaklı ilaç tedavi sürecine sokulmuştur. Buna rağmen, birçok kanser tipi için kesin olarak tedavi edici ürün geliştirilmesi henüz mümkün olmamıştır. Bu nedenle kanser tedavisinde kullanılabilecek anti kanser ilaçların geliştirilmesine yönelik araştırmalar günümüzde de hala devam etmektedir.

Kanser tedavisinde kullanılan önemli maddelerden biri olan cis-platin gibi koordinasyon bileşiklerinin kanser tedavisinde uygulama alanı bulması, altın atomunun yüzyıllardan beri sağlık alanında kullanılıyor olması, siyanido köprülü komplekslerin biyoloji ve tıp gibi alanlarda kullanım alanına sahip olması ve literatürde siyanido komplekslerinin biyolojik aktivitelerine yönelik çalışmaların bulunmaması gibi sebepler dolayısıyla bu boşluğu doldurmak için tez kapsamında sentezlenen komplekslerin antikanserojen aktivite çalışmaları yapılmıştır.

Bu tez kapsamında sentezlenen, su ve DMSO'da çözünen  $[\text{Ni}(\text{hydeten})\text{Au}_2(\text{CN})_4]$  (**K1**),  $[\text{Ni}(\text{hydeten})_2\text{Au}(\text{CN})_2][\text{Au}(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**K2**),  $[\text{Cu}(\text{hydeten})_2][\text{Au}(\text{CN})_2]_2\cdot\text{CH}_3\text{OH}$  (**K3**),  $[\text{Zn}(\text{hydeten})_2\text{Au}_2(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**K4**),  $[\text{Zn}(\text{hydeten})_2\text{Au}_2(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**K5**),  $[\text{Ni}_2(\text{N-bishydeten})_2\text{Au}_4(\text{CN})_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**K6**),  $[\text{Cu}_2(\text{N-bishydeten})_2\text{Au}_4(\text{CN})_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**K7**) ve  $[\text{Zn}(\text{N-bishydeten})]_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$  (**K8**)'in antikanserojen etki testleri HeLa, HT-29 ve C6 hücreleri üzerinde *in vitro* olarak incelenmiştir. Sentezlenen sekiz adet disiyanidoaltın(I) içeren kompleksin biyolojik aktiviteleri HeLa, HT-29, C6 (kanser hücre hatları) ve Vero (nonkanseroz hücre hattı) hücreleri üzerinde, hücre proliferasyon ölçümü, hücre sitotoksite ölçümü ve DNA degradasyon belirleme teknikleri ile test edilerek karşılaştırıldı. Testlerde 5-fluorourasilin (5-FU) kontrol antikanser ilaç olarak kullanılmıştır. Bütün testler üç tekrarlı çalışılmıştır.

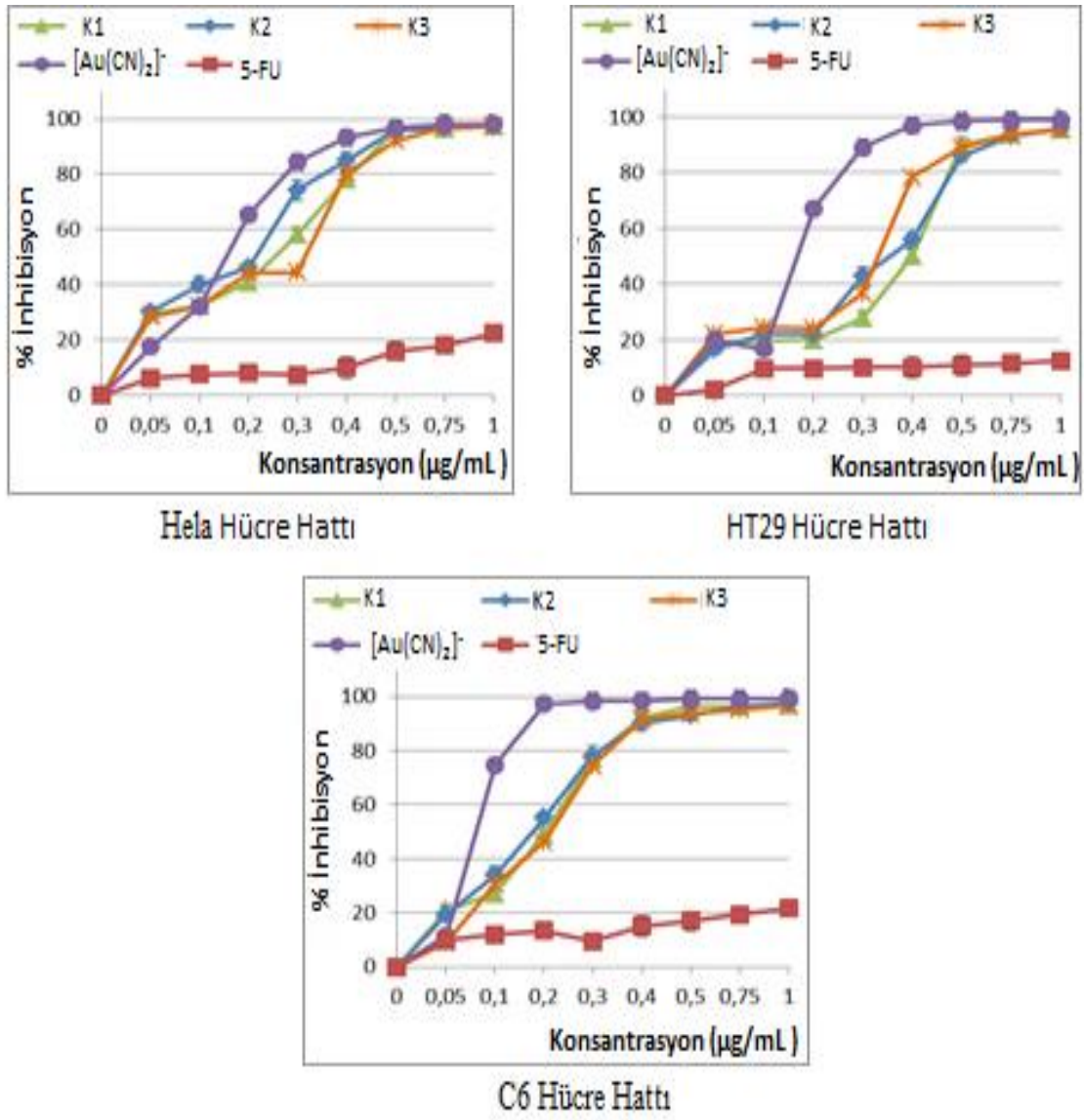
#### **4.7.1 Komplekslerin HeLa, HT29 ve C6 Hücrelerine Karşı Antiproliferatif Aktiviteleri**

HeLa, HT-29 ve C6 kanser hücreleri üzerinde antikanser aktivitesi araştırılan komplekslerin, hücrelerin proliferasyonuna (çoğalma) olan etkileri BrdU Cell Proliferation ELISA yöntemi kullanılarak tespit edilmiştir. Normal şartlarda uygun besiyeri ortamı sağlanan hücreler çoğalmakta ve çoğalan her hücre ile birlikte ortamdaki yeni DNA sayısı artmaktadır. Bu yöntem ile yeni DNA sentezi tespit edilerek test maddesinin proliferasyon üzerindeki etkisi ölçülür. Ölçülen değer direkt olarak kültürdeki hücrelerin metabolik aktivitelerini verir ve bu değer de çoğalan hücre sayısı ile ilişkilendirilir.

Komplekslerin kanser hücreleri üzerinde sergiledikleri antiproliferatif aktivitelerini karşılaştırma amaçlı olarak  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  iyonu ve günümüzde antikanser ajan olarak kullanılan 5-fluorourasilin (5-FU) kullanılmıştır. Deneysel çalışmalar sonucunda komplekslerin HeLa ( $p < 0,05$ ), HT-29 ( $p < 0,05$ ) ve C6 ( $p < 0,05$ ) hücrelerinin çoğalmasını, kontrol bileşiği 5-FU'ya göre daha fazla inhibe ettiği belirlenmiştir.

Şekil 4.38.'de HeLa, HT-29 ve C6 hücreleri üzerinde **K1**, **K2**, **K3**'ün ve karşılaştırma amaçlı olarak kullanılan maddelerin antiproliferatif etkilerini gösteren grafikler görülmektedir. **K4**, **K5**, **K6**, **K7** ve **K8** komplekslerinin de benzer sonuçlar gösterdiği belirlenmiştir ve bu komplekslerin ilgili antiproliferatif etki grafiklerine Ekler kısmında (EK A) yer verilmiştir.

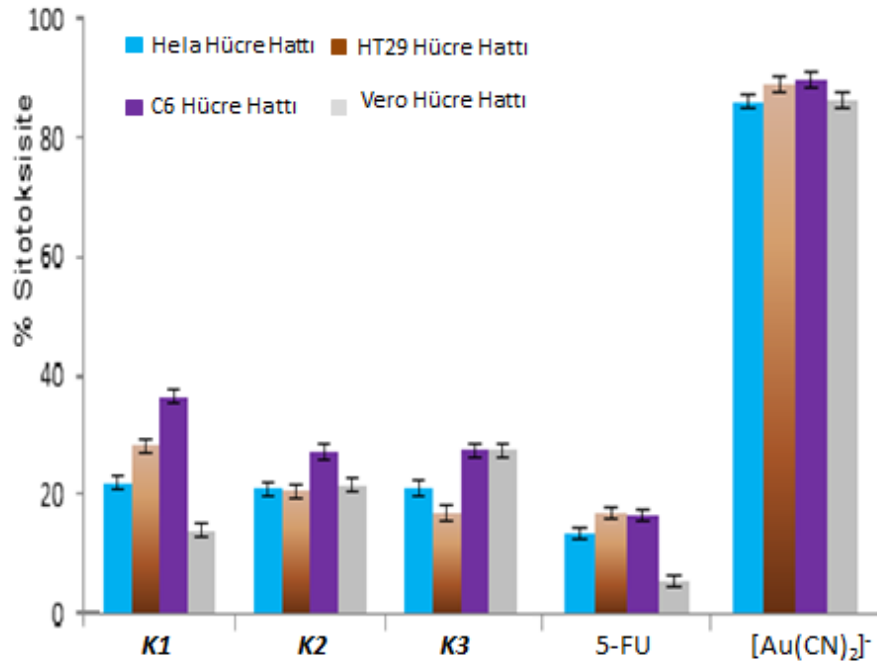
**K1**, **K2** ve **K3**'e ait eğriler incelendiğinde, komplekslerin antiproliferatif etkilerinin kanser tedavisinde kullanılmakta olan 5-FU'dan daha yüksek değerlere sahip olduğu görülmektedir. Komplekslerin kanser hücreleri üzerinde meydana getirdiği bu denli yüksek antiproliferatif etki kanser tedavisinde kullanılacak bileşikler için önemli bir parametredir. Bu olumlu duruma karşın literatür bilgileri Au metali ve Au içeren bileşiklerin böyle bir etkiyi meydana getireceğini söylemektedir. Şekilde verilen komplekslerin yapısında bulunan  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  iyonunun eğrileri incelendiğinde komplekslerden biraz daha yüksek antiproliferatif etki gösterdiği görülmektedir. Bu durum komplekslerin sergilemiş oldukları güçlü antiproliferatif etkinin  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  iyonundan kaynaklandığını düşündürmektedir. Bu sonuç yapılan antikanser araştırma çalışmalarının değersiz olduğunu düşündürmüştü olsa da ilerleyen kısımlarda yapılan sitotoksite çalışmaları yapılan çalışmalar hakkında tekrar umutları canlandırmıştır.



Şekil 4.38. **K1**, **K2**, **K3**,  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  ve 5-FU' nun HeLa, HT-29 ve C6 hücrelerine karşı antiproliferatif etkisi

#### 4.7.2. Komplekslerin % Sitotoksik Aktiviteleri

Komplekslerin % sitotoksik aktivite araştırmaları LDH sitotoksik testi kullanılarak HeLa, HT29 ve C6 kanser hücreleri ve Vero hücreleri kullanılarak yapılmıştır. Sağlıklı Vero hücrelerinin kullanılmasının amacı; komplekslerin sağlıklı hücreler üzerinde sergilediği etkileri gözlemlemek ve diğer kanser hücreleri ile karşılaştırma yapma imkanı sağlamasıdır. şekil 4.39, **K1**, **K2**, **K3** ve diğer komplekslerin yapısında bulunan  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  iyonu ile 5-FU antikanser bileşiğinin karşılaştırmalı olarak değerlendirildiği LDH sitotoksik test sonuçlarını belirtmektedir.



şekil 4.39. **K1**, **K2**, **K3**,  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  ve 5-FU'nun, HT-29, HeLa, C6 ve Vero hücreleri üzerine % sitotoksik aktiviteleri. Log fazındaki hücrelerin  $\text{IC}_{50}$  konsantrasyonları, **K1**: HeLa için 0.26  $\mu\text{g/mL}$ , C6 için 0.2  $\mu\text{g/mL}$ , HT29 için 0.34  $\mu\text{g/mL}$  ve Vero için 0.33  $\mu\text{g/mL}$ ; **K2**: HeLa için 0.22  $\mu\text{g/mL}$ , C6 için 0.18  $\mu\text{g/mL}$ , HT29 için 0.30  $\mu\text{g/mL}$  ve Vero için 0.36  $\mu\text{g/mL}$ ; **K3**: HeLa için 0.27  $\mu\text{g/mL}$ , C6 için 0.18  $\mu\text{g/mL}$ , HT29 için 0.29  $\mu\text{g/mL}$  ve Vero için 0.31  $\mu\text{g/mL}$ ;  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ : HeLa için 0.10  $\mu\text{g/mL}$ , C6 için 0.11  $\mu\text{g/mL}$ , HT29 için 0.12  $\mu\text{g/mL}$  ve Vero için 0.13  $\mu\text{g/mL}$ 'dir.

LDH sitotoksite testi ile hücrede membran hasarı veya sitolizis durumunda açığa çıkan sitoplazmik bir enzim olan laktat dehidrogenazın ölçümü yapılarak sitotoksite belirlenir. Ölçülen değer direkt olarak kanser hücrelerinin metabolik aktivitelerini verir ve bu değer de yaşayan hücre sayısı ile ilişkilendirilir.

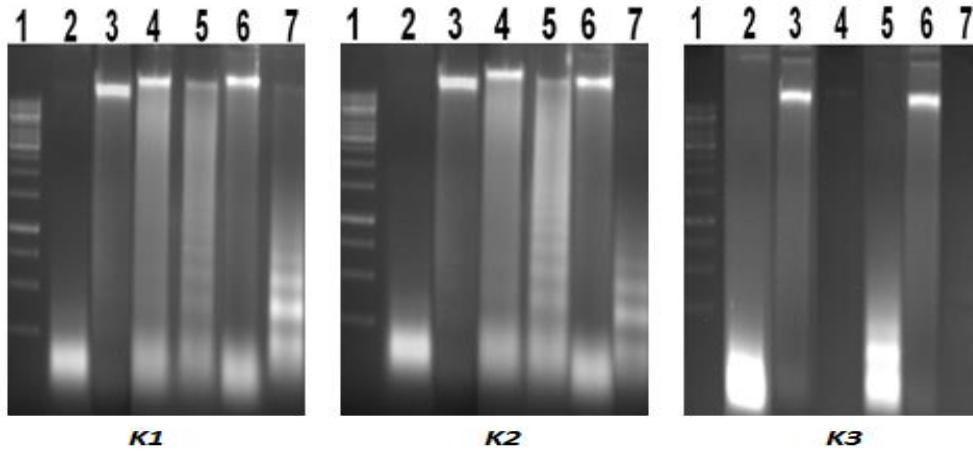
Kanser tedavisinde kullanılması amaçlanan bir maddenin en önemli parametrelerinden biri olan sitotoksite değerlerinin, olabildiğince düşük olması beklenmektedir. Çünkü test maddeleri uygulanan dozlarda istenilen şekilde hastalıklı hücrelere zarar verirken aynı zamanda sağlıklı hücrelere de zarar verecektir.

Elde edilen sonuçlar **K1**, **K2** ve **K3**'ün 5-FU'e göre benzer sitotoksik etkiye sahip olduğunu göstermiştir.  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  iyonunun sergilediği yüksek antiproliferatif özellik ve yüksek sitotoksik etkiye karşı komplekslerin daha düşük sitotoksik değerlere sahip olduğu görülmektedir. Bu sonuç, **K1**, **K2**, **K3** ve diğer komplekslerin hücre inhibisyon testi sonuçlarından elde edilen olumsuz durumun ortadan kalkmasına sebep olmuş ve komplekslerin antikanser ajan olarak kullanılabilirliği fikrini desteklemiştir. Ayrıca  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  iyonun bireysel olarak değil, diğer metal içerikli kompleks gruplarıyla dizayn edilerek oluşturulan yeni yapılarda biyolojik aktivitelerin ortaya çıkmasına önemli katkılar sağladığını göstermiştir. Sonuç olarak **K1**, **K2** ve **K3** 'ün test edilen tüm kanser hücrelerinde 5-FU'ya yakın değerlerde sitotoksik etki sergilediği belirlenmiştir.

**K4**, **K5**, **K6**, **K7** ve **K8**'in ise test edilen tüm hücrelerde yukarıda bahsedilen komplekslere oranla sitotoksik değerlerinin daha düşük ve 5-FU'e daha yakın değerlere sahip oldukları belirlenmiştir. Hatta **K8** kompleksinin 5-FU'e göre sitotoksik değerlerinin çok daha düşük olduğu görülmüş ve yeni bir antikanser ajan olarak kullanılabilirliği fikrini fazlasıyla desteklemiştir. **K8** ve diğer komplekslere ait sitotoksik aktivite tabloları Ekler kısmında (EK A) yer edinmiştir.

#### 4.7.3. Komplekslerin Antikanser Etki Mekanizmalarının Belirlenmesi

Kanser, lösemi gibi hastalıkların apoptozun azalmasıyla ortaya çıkan hastalıklar olduğu bilinmektedir ( Tomatır, 2003). Günümüzde kemoterapik ajan olarak kullanılan pek çok antikanser bileşiğin apoptoz sürecinde rolünün olduğu ve kanser hücrelerinin apoptoz mekanizmasını tetikleyerek etkili olduğu düşünülmektedir. Programlı hücre ölümünün moleküler mekanizması tam olarak bilinmemekle birlikte hücrelerin genetik olarak belleklerinde var olan intihar programının çeşitli olaylarla aktive olduğu düşünülmektedir. Apoptozun en belirgin özelliği hücre içi endonükleaz enziminin aktivasyonu ile DNA'nın hızlı biçimde 180-200 bazlık birimlere parçalanmasıdır. Bu parçalanmaya uğramış apoptotik hücrelerin DNA'sı agaroz jel elektroforezinde merdiven basamağına benzer (ladder formasyonu) bir yapı biçiminde görülür. Bu apoptoz için tipik bir görünüm sağlar.



Şekil 4.40. **K1**, **K2** ve **K3** komplekslerinin DNA parçalanması üzerine etkisi. HeLa, HT29 ve C6 hücreleri 37°C'de gece boyunca inkübe edilmiştir. (**K1**; 1: DNA standardı; 2: HeLa+**K1**; 3: HeLa kontrol; 4: HT29 kontrol; 5: HT29+**K1**; 6: C6 Kontrol; 7: C6+**K1**. **K2**; 1: DNA standardı; 2: HeLa+**K2**; 3: HeLa Kontrol; 4: HT29 Kontrol; 5: HT29+**K2**; 6: C6 Kontrol; 7: C6+**K2**. **K3**; 1: DNA standardı; 2: HeLa+**K3**; 3: HeLa kontrol; 4: C6 Kontrol; 5: C6+**K3**; 6: HT29 kontrol; 7: HT29+**K3**).

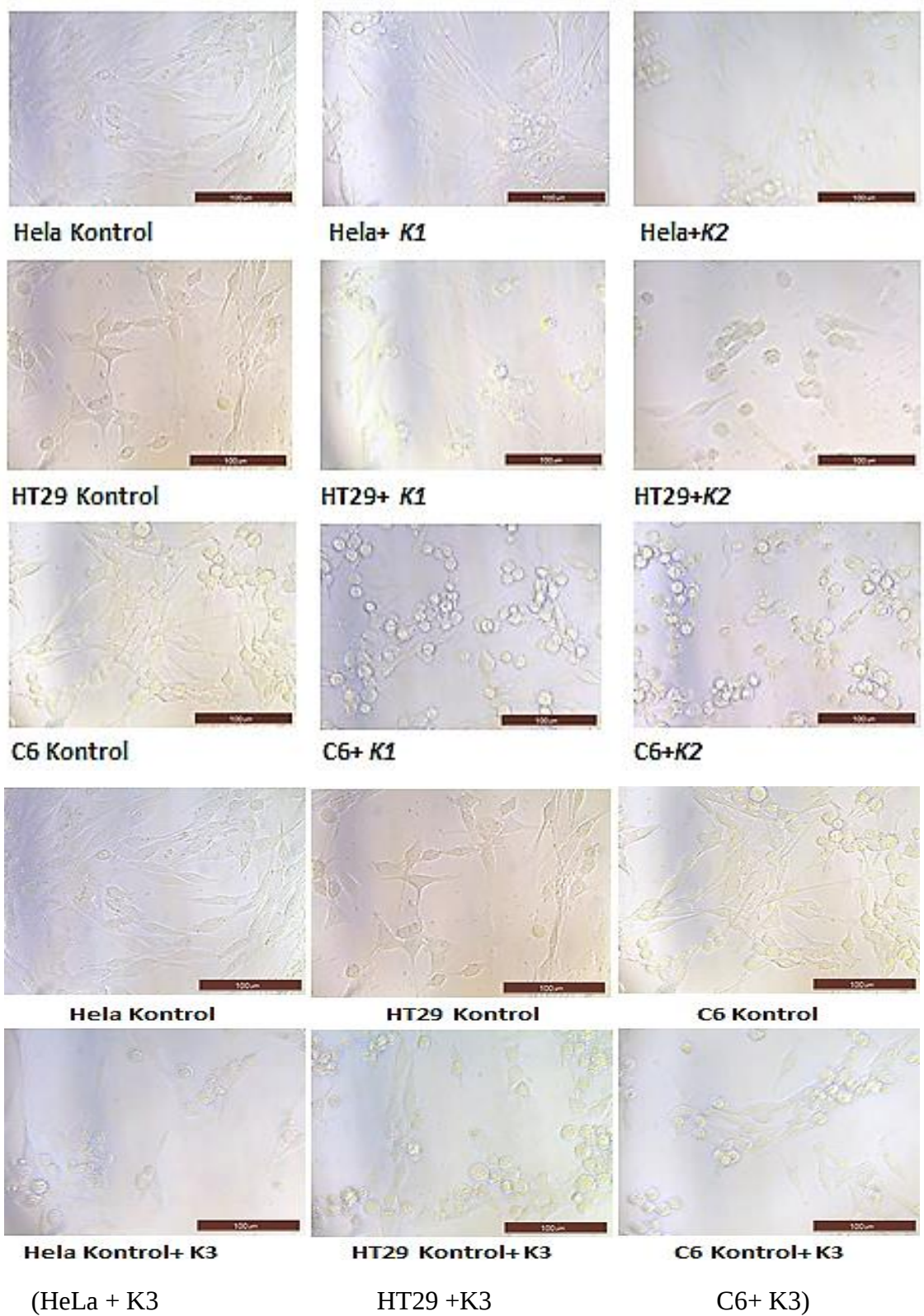
Şekil 4.40'da **K1**, **K2** ve **K3**'ün DNA'nın parçalanmasına etkisini gösteren resimler verilmiştir. Çalışmada komplekslerin meydana getirdiği apoptoz mekanizmasının varlığı, DNA bantlaşma deneyi (DNA laddering) ile IC<sub>50</sub> konsantrasyonu ile muamele edilmiş Hela, HT29 ve C6 hücrelerinden izole edilerek elde edilen DNA'ların agaroz jel elektroforezinde yürütülmesi sonucu belirlenmiştir. Verilen şekil incelendiğinde **K1**, **K2** ve **K3** uygulanan hücrelerden elde edilen DNA örneklerinde bantlaşmaların meydana geldiği görülmektedir. Bu veriler ve bir sonraki bölümde değinilecek olan hücre morfoloji bilgileri ışığında ilgili komplekslerin sergiledikleri antiproliferatif etkiye, çok büyük olasılıkla apoptoz mekanizması meydana getirerek sahip oldukları sonucuna ulaşılmaktadır.

Ekler kısmında (EK A) çalışılan diğer komplekslere ait DNA parçalanma şekilleri bulunmaktadır.

#### 4.7.4. Komplekslerin Hücre Morfolojileri Üzerine Etkileri

Bu çalışmada **K1**, **K2** ve **K3** ve diğer komplekslerin IC<sub>50</sub> konsantrasyonlarıyla muamele edilmiş Hela, HT29 ve C6 hücrelerinde meydana gelen morfolojik değişiklikler gözlemlenerek fotoğraflanmıştır. Kemoterapik ajan olarak kullanılan pek çok antikanser bileşiğin hücre morfolojileri (hücre biçimi) üzerinde farklılıklar meydana getirdiği bilinmektedir. Genel olarak kemoterapik ilacın kanserli hücrelerde programlı hücre ölümü olarak bilinen apoptoz ile sonuçlanan süreci başlatarak öldürdüğü sanılmaktadır (Zang ve ark. 2006). Apoptoz meydana gelen hücreler küçülmeye başlar, hücre iskeleti dağılır, çekirdek zarı yer yer erir, çekirdek DNA'sı parçalara ayrılır, sitoplazma çekilmeye ve küçülmeye başlar. Meydana gelen bu olaylar hücre morfolojisi üzerinde yuvarlaklaşma, balonlaşma ve granüllü yapı oluşumu gibi farklılıklar meydana getirir ve bu durum test edilen maddelerin bu hücreler üzerinde apoptotik etki gösterdikleri şeklinde yorumlanabilir.

Şekil 4.41’de verilen **K1**, **K2** ve **K3**’ün hücrelerde meydana getirdiği morfolojik değişikliklerin tam olarak mekanizmasının bilinmiyor olması ile birlikte özellikle hücrelerde meydana gelen yuvarlaklaşma, balonlaşma ve granüllü yapı oluşumu apoptoza giren hücrelerde gözlemlenen değişiklikler olduğundan, test maddelerinin bu hücrelerde apoptoz meydana getirdikleri tahmin edilmektedir. **K4**, **K5**, **K6**, **K7** ve **K8** komplekslerinde de benzer morfolojik değişimler gözlemlenmiştir. Bu komplekslerde meydana gelen morfolojik değişikliklere ait resimlere Ekler kısmında (EK A) yer verilmiştir.



Şekil 4.41. **K1**, **K2** ve **K3** komplekslerinin HeLa, HT29 ve C6 hücre morfolojileri üzerine etkisi. Hücreler 37°C'de **K1**, **K2** ve **K3** komplekslerinin IC<sub>50</sub> konsantrasyonları ile bir gece inkübe edilmiş ve dijital kamera bağlı faz-kontrast mikroskopa (Leica IL) görüntülenmiştir.

## 5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

### 5.1. Sonuçlar ve Tartışma

Bu çalışmada, deniz suyunun damıtılması, moleküler elek olarak kimyasal saflaştırmada kötü kokuların tutulması, güneş pillerinin yapımı, katalizör, antimikrobiyal ajan, izomerlerin ayrılması gibi uygulama alanları bulunan siyanido kompleks ailesine, *hydeten* ve *N-bishydeten* yardımcı ligandları kullanılarak siyanido köprülü hetero-nükleer monomerik ve polimerik  $[\text{Ni}(\text{hydeten})\text{Au}_2(\text{CN})_4]$  (**K1**),  $[\text{Ni}(\text{hydeten})_2\text{Au}_2(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**K2**),  $[\text{Cu}(\text{hydeten})_2\text{Au}_2(\text{CN})_4] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  (**K3**),  $[\text{Zn}(\text{hydeten})_2\text{Au}_2(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**K4**),  $[\text{Cd}(\text{hydeten})_2\text{Au}_2(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**K5**),  $[\text{Ni}_2(\text{N-bishydeten})_2\text{Au}_4(\text{CN})_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**K6**),  $[\text{Cu}_2(\text{N-bishydeten})_2\text{Au}_4(\text{CN})_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**K7**) ve  $[\text{Zn}(\text{N-bishydeten})]_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$  (**K8**) kompleksleri kazandırıldı. Sentezlenen komplekslerin *IR* element analiz, termik analiz, X-ışını kırınımı yöntemi ile yapısal özellikleri belirlendi.

Çalışmada sentezlenen tüm komplekslerin X-ışını tek kristal analizi için uygun kristalleri elde edilememiştir. Genellikle toz kristal formunda elde edilen **K1**, **K2**, **K6**, **K7** ve **K8** komplekslerinin yapı analizinde daha net sonuçlara ulaşmamızı sağlayan X-ışını tek kristal analiz çalışmaları yaptırılmamıştır. Ancak element, *IR* ve termik analiz sonuçları, kristal yapıları aydınlatılan komplekslerin geometrileri ve literatürde yer alan benzer komplekslerin yapıları göz önünde bulundurularak uygun kristalleri elde edilemeyen bu komplekslere bazı yapılar önerildi. Tüm komplekslerin birim formülleri kullanılarak teorik olarak karbon (C), azot (N) ve hidrojen (H) yüzde oranları hesaplandı ve deneysel olarak elde edilen element analizi sonuçları ile karşılaştırıldı.

Komplekslerin *IR* spektrumlarındaki karakteristik titreşim pikleri göz önünde bulundurularak komplekslerin yapısı hakkında yorumlar yapıldı. Komplekslerin *IR* spektrumunda *hydeten*, *N-bishydeten* ve siyanido ligandlarının karakteristik pikleri, konumlarında oluşan kaymalar ve yarılmalarla gözlemlendi.

Komplekslerin siyanido grupları, *IR* spektrumlarında tek veya ikiye yarılmış pikler halinde ortaya çıktı.  $[\text{Ni}(\text{hydeten})\text{Au}_2(\text{CN})_4]$  (**K1**) ve  $[\text{Zn}(\text{N-bishydeten})]_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$  (**K8**) komplekslerinin *IR* spektrumunda siyanido grubu piki, tek pik şeklinde meydana gelirken diğer komplekslerin siyanido piklerinin ikiye yarılmış halde oldukları görüldü. **K2**, **K4** ile **K5** ve **K6** ile **K7** 'nin benzer *IR* spektrumuna sahip olduğu anlaşıldı.

Komplekslerin sentez çalışmalarında metal-ligand mol oranının 1:1 ve 1:2 kullanıldığı çalışmalar yapıldı. İkinci metal olarak  $\text{Ni}^{\text{II}}$  yardımcı ligand olarak *hydeten* ligandının kullanıldığı kompleksler haricinde sentezlenen komplekslerin 1:2 oranında meydana geldiği görüldü.  $\text{Ni}^{\text{II}}$  – *hydeten* komplekslerinde ise metal:ligand mol oranının 1:1 ve 1:2 olarak kullanılmasıyla farklı stokiometride ve yapıda  $[\text{Ni}(\text{hydeten})\text{Au}_2(\text{CN})_4]$  (**K1**) ve  $[\text{Ni}(\text{hydeten})_2\text{Au}_2(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**K2**) komplekslerinin olduğu *IR*, element analizi ve termik analiz tekniği sonuçlarıyla desteklendi.

**K5** kompleksinin oda şartlarında kararlılığını çok uzun süre koruyamadığı ve nem çekici özelliğe sahip olduğu tespit edildi. Su, alkol ve DMSO gibi sık kullanılan çözücülerde komplekslerin çoğunun çözüldükleri anlaşıldı. **K2**, **K4**, **K5**, **K6** ve **K7** komplekslerinin yapısında hidrat suyu bulundurduğu termik analiz, element analizi ve *IR* ile desteklendi. **K7** kompleksi için ise bu çalışmalara ek olarak X-ışını tek kristal analizi ile yapısında hidrat suyu bulundurduğu belirlendi. Bu tez çalışmasında sentezlenen komplekslerden farklı olarak **K3** kompleksinin sentez çalışmalarında kullanılan metanolu yapısında bulundurduğu X-ışını tek kristal analizi ile tespit edildi.

Elde edilen tüm komplekslerin termik özellikleri TG, DTG ve DTA teknikleri kullanılarak incelendi ve bozunma ürünleri belirlendi. Bazı komplekslerin üç, bazı komplekslerin ise dört ve beş aşamada termal bozunumlarını tamamladığı görüldü. Komplekslerde ilk olarak yapıda bulunuyorsa hidrat suyu sonraki aşamalarda sırasıyla nötral ligandlar ve siyano ligandlarının uzaklaştığı, son ürün olarak ise metal ve metal oksitlerin kaldığı tespit edildi. 35-1200 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilen termik analiz uygulamaları sonucunda, kaynama noktası bu sıcaklık aralığına düşen Cd ve Zn metallerini içeren, **K5** ve **K8** komplekslerinde Cd ve Zn metallerinin bir kısmının yapıdan bozunarak uzaklaştığı belirlendi. Termik kararlılık incelendiğinde ise *N-bishydeten* içeren komplekslerin termik kararlılıklarının *hydeten* içeren komplekslere oranla daha yüksek olduğu anlaşıldı.

Termik kararlılığın, içerdiği metal atomuna göre Ni>Cd>Zn>Cu sıralamasına sahip olduğu görüldü. Kompleks yapısında bulunan ligand sayısının artışı ile termik kararlılığın azaldığı Ni- *hydeten*- Au kompleksleri olan **K1** ve **K2** kompleksleri tarafından desteklendi. İlgili komplekslerde *hydeten* sayısı sırasıyla 1, 2 ve bozunmaya başlama sıcaklıkları 213°C, 117°C'dir.

Uygun tek kristalleri elde edilen  $[\text{Cu}(\text{hydeten})_2\text{Au}_2(\text{CN})_4]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$  (**K3**),  $[\text{Zn}(\text{hydeten})_2\text{Au}_2(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**K4**) ve  $[\text{Cd}(\text{hydeten})_2\text{Au}_2(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**K5**) komplekslerinin X-ışını tek kristal çalışmaları ile polimerik yapıya sahip olduğu anlaşıldı. I2/a uzay grubunda ve monoklinik sistemde kristallenen komplekslerin aynı yapıya sahip oldukları belirlendi. Bu koordinasyon polimerlerinin, iki azot ucu ile koordine olup iki dişli ligand olarak davranan iki *hydeten* ligandı ve iki siyanido ligandıyla çevrelenen metal iyonlarının, zincir içi köprüler kuran  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  yapı bloklarıyla birbirine bağlanması sonucunda meydana geldiği anlaşıldı.

Komplekslerde işlevsel ve yapısal olarak iki farklı  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  iyonu bulundu. Bunlardan ilkinin polimerik yapıyı meydana getirdiği, diğerinin ise kompleksin istiflenmesi ve 3D yapı kazanmasını katkı sağladığı anlaşıldı. Altın metallerinin karakteristiği olan Au...Au aurofilik etkiesiminin komplekslerde meydana geldiği belirlendi. Komplekslerin sahip olduğu bu Au...Au mesafelerinin **K3**, **K4**, **K5** kompleksleri için sırasıyla 3,1930 Å, 3,149 Å ve 3,1718 Å değerlerine sahip olduğu ve iki altın atomu arasında meydana gelen van der Waals atom yarıçapı toplamından (3,60 Å) daha kısa uzunluklara sahip oldukları tespit edildi. **K3** kompleksinin yapısında bulundurduğu metanol ve *hydeten* ligandlarının serbest OH- uçlarının düzensizlikler (disorder) meydana getirdiği görüldü.

Kompekslerin hidrojen bağları meydana getirdiği ve bu *HB*'lerin komplekslerin kararlılığına katkıda bulunduğu ve komplekslerin 3D formunda oluşmasına katkı sağladığı tespit edildi.

Komplekslerin antikanser, antifungal ve antibakteriyel çalışmaları çeşitli test yöntemleri kullanılarak test edildi. Yeni disiyanidoaltın(I) kompleksleri ile yapılan biyolojik aktivite çalışmaları literatürde bu alanda yapılan ilk çalışma niteliğine sahip olması açısından önemlidir.

Tüm komplekslerinin HT-29, HeLa ve C6 hücrelerine karşı antiproliferatif aktivitesinin, kontrol ilacı 5-FU'ya göre daha yüksek olduğu, çok düşük dozlarda bile etki gösterdiği tespit edildi. Ayrıca sitotoksik sonuçlar, bu komplekslerin sitotoksik aktivitelerinin kemoterapik ajan olan 5-FU'nun sitotoksik değerine çok yakın, özellikle **K8** kompleksinin daha düşük sitotoksik değerlerine sahip olduğunu kanıtladı. Bu sonuçlar komplekslerin hem yüksek antiproliferatif aktivite hem de uygun sitotoksik değerleri ile anti kanser ilaç potansiyeline sahip moleküller olabileceğini gösterdi.

*In vitro* çalışmalarla ortaya çıkan antibakteriyel aktivitelerine bakıldığında da, komplekslerin insan vücudunda hastalık yapan bakteriler üzerinde etkili oldukları MIC sonuçları ile ortaya çıktı. Çok seyreltik durumlarda bile SCF'ye kıyasla bakteri çoğalmasını engelleyen bu komplekslerin antibiyotik ajan olarak kullanılma potansiyeline sahip oldukları anlaşıldı.

Kuyu difüzyon yöntemi ile bitki patojeni olan funguslar üzerinde yapılan antifungal çalışmalar komplekslerin genel olarak uygulanan en yüksek doz olan 20 µg/mL konsantrasyonunda kullanılan funguslar üzerinde etkili olduğu LC<sub>50</sub> değerleri ile tespit edildi. Özellikle **K2** kompleksinin ticari fungusitler olan Maneb ve bakır hidroksit'e göre daha düşük konsantrasyonlarda fungusların gelişimini daha fazla azalttığı belirlendi. Kullanılan bitki patojenleri *R. solani*, *A.solani* ve *F. oxysporum f.sp. lycopersici* üzerinde mevcut etkili bir maddenin bulunmuyor olması elde edilen bu olumlu sonuçların önemini fazlasıyla artırmaktadır.

## 5.2. Öneriler

Bu tez çalışmasında sentezlenerek literatüre kazandırılan siyanidoaltın(I) kompleksleri ile yapılan çalışmalar sonuçlar kısmında özetlendi. Yapılan bu çalışmalara ilave olarak komplekslerin uygulama alanı bulması ve literatüre yeni bilgiler kazandırılması amacı ile aşağıda değinilen bazı öneriler gerçekleştirilebilir. Bu öneriler;

Farklı geçiş metalleri ve farklı nötral ligandlar kullanılarak yeni siyanidoaltın kompleksleri sentezlenebilir.

Yapılan çalışmalar sonucunda sentezlenemeyen komplekslerin farklı çözücü karışımları ve farklı yöntemlerle sentezi gerçekleştirilebilir. Aynı şekilde uygun tek kristalleri elde edilemeyen ve bunun sonucunda X-ışını tek kristal yapısı aydınlatılamayan komplekslerinin de farklı çözücü karışımları ve farklı yöntemler denenerek uygun tek kristalleri elde edilebilir.

Siyanido komplekslerinin manyetik, katalitik ve lüminesans özelliklere sahip olduğu bilinmektedir. Komplekslerin ilgili çalışmaları yapılarak bu özelliklere sahip olup olmadıkları belirlenebilir. Bu özelliklerle ilgili uygulama alanları araştırılabilir.

Yapılan *in vitro* antibakteriyel ve antikanser araştırmalara ilave olarak bu komplekslerin bir ileri basamağı olan *in vivo* çalışmaları yapıp bu alanlarda ilaç olarak kullanımı araştırılabilir.

*In vitro* ortamda yapılan antifungal çalışmalar ilk çalışma niteliğinde olup, bu maddelerin etki mekanizmaları bitki ve topraktaki davranışları ile ilgili çalışmaları yapılabilir. İlaç olarak kullanımı araştırılabilir.

Bitki patojeni funguslar üzerinde gerçekleştirilen antifungal çalışmaların insan patojeni olan funguslar üzerindeki etkileri araştırılabilir.

## KAYNAKLAR

- Abrahams, B. F., Hoskins, B. F., Robson, R., 1990, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 60.
- Aksel, M., 2011. Bazı Geçiş Metalleri ile Karışık Liganlı [N,N-dimetiletilediamin ve N,N-dietiletilediamin]Tetrasiyanometalat(II) [Metal : Ni, Pd] Komplekslerinin Sentezi, Spektroskopik, Termal ve Yapısal Özelliklerinin Araştırılması. (Yüksek Lisans Tezi), Fen Bilimleri Enstitüsü. Fizik Bölümü, Eskişehir.
- Almeida, S.S.P.R., Guedes da Silva, M. F.C., Jerzykiewicz, L. B., Sobota, P., Pombeiro, A.J.L., 2003. Cyanide as a Versatile Lewis Base Ligand at a Dinitrogen-Binding Iron(II) Centre: Mono- and Heteronuclear Adducts. *Inorganica Chimica Acta*, 356, 259-266.
- Altunkaynak, B.Z., 2008. Programlanmış Hücre Ölümü: Apoptoz Nedir? Tıp Araştırmaları Dergisi, 6 (2), 93-104.
- Anonim, 2007. Kimya Tarihçesi. <http://lisanskimya.balikesir.edu.tr/~f10918/1.htm> (18.04.2014).
- Anonim, 2008. Bilim. <http://tr.wikipedia.org/wiki/Bilim> ( 20.04.2014).
- Anonim 2014a. [http://www.yaklasansaat.com/dunyamiz/dunya/madde\\_antimadde\\_altin.asp](http://www.yaklasansaat.com/dunyamiz/dunya/madde_antimadde_altin.asp) (01.05.2014).
- Anonim, 2014b. N-(2-hidroxyethyl)ethylenediamine[2-(2-aminethylamine)-etanol] <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?lang=en> ( 10.05.2014).
- Anonim 2014c. <http://lisanskimya.balikesir.edu.tr/~f10501/ter.htm> (11.05.2014).
- Aslan, Ş., 2008. N,N-Bis(2-hidroksietil)etilendiaminli Bimetalik Siyanido Komplekslerinin Sentezi, Spektroskopik, Voltametrik ve Termik Özelliklerinin İncelenmesi. (Yüksek Lisans Tezi), Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Tokat.
- Asseline, U., Chassignol, M., Draus, J., Durand, M., Maurizot, J., 2003. Synthesis and Properties of Oligo-2'-deoxyribonucleotides Containing Internucleotidic Phosphoramidate Linkages Modified with Pendant Groups Ending with either Two Amino or Two Hydroxyl Functions. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 11, 3499-3511.
- Bardaji, M., Laguna, A., 1999. *J. Chem. Educ.*, (76), 201.
- Batten, S.R., Neville, S.M., Turner, D.R. 2009. *Coordination Polymers Design, Analysis and Application*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK.
- Bhattacharya, T. ve Chakraborty D. K. Banerjee, C. D. K., 2009. Heavy Metal Uptake and Its Effect on Macronutrients, Chlorophyll, Protein, and Peroxidase Activity of *Paspalum Distichum* Grown on Sludge-Dosed Soils, Heavy Metal Uptake and Its Effect on *P. Distichum*. *Environ. Monit. Assess.*, 10, 10661-1146.
- Boyanova, L., Gergova, G., Nikolov, S., Derejian, S., Lazarova, E., Katsarov, N., Mitov, I. ve Krastev, J. *Medical Microbiology*. 54 (2005), 481-483.

- Bozkurt, M., Erdal, İ., Çımrın, K., Karaca, S. ve Sağlam, S., 2000. Kentsel Arıtma Çamuru ve Humik Asit Uygulamalarının Mısır Bitkisinin Besin İçeriği ve Ağır Metal Kapsamına Etkisi. *Tarım Bilimleri Dergisi*, 6 (4), 35-43.
- Cernak, J., Orendac, M., Potocnak, I., Chomic, J., Orendacova, A., Skorsepa, J. ve Feher, A., 2002. Cyanocomplexes With One-Dimensional Structures, Preparations, Crystal Structures and Magnetic Properties. *Coordination Chemistry Reviews*, 224, 51-66.
- Coates, J., 2000. Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach, *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, R. A. Meyers (Ed.), John Wiley & Sons Ltd, 10815–10837.
- Colacio, E., Lloret, F., Kiveka, R., Varela, J., Sundberg, M. ve Rolf Uggla, R., 2003. Auophilicity-Coordination Interplay in the Design of Cyano-Bridged Nickel(II)-Gold(I) Bimetallic Assemblies: Structural and Computational Studies of the Gold(I)-Gold(I) Interactions. *Inorg. Chem.*, 42, 560-565.
- Cülü, B., 2009. Siyano Köprülü Polinükleer Oksim Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu. (Yüksek Lisans Tezi), Fen Bilimleri Enstitüsü. Kimya Bölümü, Isparta.
- Demiripek, U., Antimikrobiyal Duyarlılık Testleri. <http://www.klimik.org.tr/wp-content/uploads/2012/02/128201112107-49.pdf> (25.10.2013).
- Dong, W., Zhu, L., Sun, Y., Liang, M., Liu, Z., Liao, Z., Zong-Hui, Z., Yana, S. ve Chenga, P., 2003. 3D Porous and 3D Interpenetrating Triple Framework Structures Constructed By Auophilicity-Coordination Interplay In  $\{Mn[Au(CN)_2]_2(H_2O)_2\}_n$  and  $\{KFe[Au(CN)_2]_3\}_n$ . *Chem. Commun.*, 2544-2545.
- Dunbar, K.R., and Heintz, R.A., 1997, *Chemistry Of Transition Metal Cyanide Compounds: Modern Perspectives*. *Prog. Inorg. Chem.* 45, 283-391.
- Erer, H., 2009. Bazı Geçiş Metallerinin Karışık Liganlı (2-Metilimidazol ve N-Metilimidazol) Orotik Asit Komplekslerinin Sentezi, Spektroskopik, Termik ve Yapısal Özelliklerinin Araştırılması. (Yüksek Lisans Tezi), Fen Bilimleri Enstitüsü. Kimya Bölümü, Eskişehir.
- Ferrere, S., 2000. New Photosensitizers Based Upon  $[Fe(L)_2(CN)_2]$  and  $[Fe(L)_3](L = \text{Substituted } 2,2' \text{-Bipyridine})$ : Yields For Then Photosensitization Of Effects On The Band Selectivity, *Chem. Mater.* 12, 1083-1089.
- Gu, J.Z., Kou, H.Z., Jiang, L., Lu, T.B., Tan, M.Y., 2006. Synthesis, Structures and Magnetic Properties Of Pentanuclear and Trinuclear Heterometallic Complexes With Bended and Linear Cyano-Bridges (Tren = Tris(2-Aminoethyl)Amine). *Inorganica Chimica Acta*, 359, 2015–2022.
- Guo, Y., Liu, Z. Q., Zhao, B., Feng, Y. H., Xu, G. F., Yan, S. H., Cheng, P., Wang, Q. ve Liao, D., 2009. Two  $[Au(Cn)_2]^-$ -Bridged Heterometallic Coordination Polymers Directed By Different 2,2'-Bipyridyl-Like Ligands. *CrystEngComm*, 11, 61-66.
- Halili, J., Bislimi, K., Mazreku, I., Behluli, A., Osmani, F., Maloku, A. ve Halili, F., 2013. Translocation Of Some Heavy Metals From Soil In Fruit - Wines Of The Grape Vine Vineyards Of Rahovec. *Sgm*, S20, 70.

- Hawker, J.R., 2003. Chemiluminescence-based BrdU elisa to measure DNA synthesis. *Journal of Immunological Methods*, 274 (2003), 77-82.
- Heidari, A. A., Kashi, A., Saffari, Z. ve Kalatejari, S., 2011. Effect of different Cucurbita Rootstocks on Survival Rate, Yield and Quality of Greenhouse Cucumber cv. Khassib. *Plant ecophysiology*, 2, 115-120.
- Heinrich, D.D., Wang, J.C. ve Fackler, J.P., 1990. Structure of  $\text{Au}_2[\text{S}_2(\text{CN})(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ , Bis(diethyldithiocarbamate) digold(I). *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, (C46), 1444-1447.
- Hosoya, K., Sekiya, R., Nishikiori, S.I., 2006. *Acta Crystallogr. E* 62, 1627.
- Iwamoto, T., 1996. *J. Incl. Phenomena*, 24, 61.
- Jocher, C., Pape, T., Seidel, W. W., Gamez, P., Reedijk, J. and Hahn, F. E., 2005. Catechol Oxidation with Dinuclear Copper Complexes of Aliphatic Tripodal Amino Alcohols. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 4914-4923.
- Jolley, J. N., Yanovsky, A. I., Kelland, L. R., Nolana, K. B., 2001. Synthesis and Antitumour Activity of Platinum(II) and Platinum(IV) Complexes Containing Ethylenediamine-Derived Ligands Having Alcohol, Carboxylic Acid and Acetate Substituents. *Journal of Inorganic Biochemistry*, (83) 91-100.
- Kahn, O. 1993. *Molecular Magnetism*. Verlag Chemie. New York.
- Kamper, M., Wagner, M., Weiss, A., 1979, *Angew. Chem.*, 91, 517.
- Karaağaç, D., 2013. Bazı Geçiş Metalleri ile Siyanür Komplekslerinin Sentezi, Spektroskopik ve Termal Özelliklerinin İncelenmesi. (Doktora Tezi), Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Karadağ, A., Paşaoğlu, H., Kaştas, G., Büyükgüngör, O., 2004. Polymeric  $\mu$ -cyano-Dicyanonickelate(II)- $\mu$ -cyano-trans-bis[N-(2-hydroxyethyl)ethylenediamine] Cadmium(II). *Acta Cryst.*, C60, m581-m583.
- Karadağ, A., 2007a. Preparation, Spectra and Thermal Properties of Two Novel Cyano-Bridged Complexes: Crystal Structure of One-Dimensional Copper(II)/Palladium(II). *Z. Kristallogr.*, (222), 39-45.
- Karadağ, A., Bulut, A., Şenocak, A., Uçar, G., Büyükgüngör, O., 2007b. Preparations, IR Spectra and Crystal Structures Cyano-Bridges Bimetallic Complexes of Zinc(II) and Cadmium(II) with Tetracyanopalladate(II). *J. Coord. Chem.*, (60), 2035-2044.
- Karadağ, A., Önal, İ., Şenocak, A., Uçar, G., Bulut, A., Büyükgüngör, O., 2008. Syntheses, IR Spectra, Thermal Properties and Crystal Structures of Novel Cyano-Bridged Polymeric Complexes of Zinc<sup>II</sup> And Cadmium<sup>II</sup> with Tetracyanoplatinate<sup>II</sup>. *Polyhedron*, (27), 223-231.
- Karadağ, A., Şenocak, A., Önal, İ., Yerli, Y., Şahin, E., Başaran, A.C., 2009. Preparation, Structural, Magnetic and Thermal Properties of Two Heterobimetallic Cyano-Bridged Nickel(II)-Copper(II)/Platinum(II) Coordination Polymers. *Inorg. Chim. Acta.*, (362), 2299-2304.

- Karadağ, A. Aslan Korkmaz, Ş., Andaç, Ö., Yerli, Y., Topcu, Y., 2012. Cyano-Complexes and Salts with TetracyanonickellateII and *N,N*-Bis(2-Hydroxyethyl)-Ethylenediamine: Synthesis, IR Spectra, Magnetic Properties, Thermal Analyses, And Crystal Structures. *Journal of Coordination Chemistry*, (65), 1685-1699.
- Katz, M.J., Ramnial, T., Yu, H. ve Leznoff, D.B., 2008. Polymorphism of  $Zn[Au(CN)_2]_2$  and Its Luminescent Sensory Response to  $NH_3$  Vapor. *J. Am. Chem. Soc.*, (130), 10662-10673.
- Kaygusuz, S., 2013. Antibakteriyel Duyarlılık Testlerinde Yorumlama, Ekmud 2013 Bilimsel Platformu.
- Kim, J., Han, S., Cho, I.K., Choi, K.Y., Heu, M., Yoon, S., Suh, B.J., 2004. Synthesis of a Cyano-Bridged  $Fe_2Mn$  Linear Unit and  $Fe_2Mn_2$  Square Unit By Using The  $[Fac Fe\{HB(Pz)_3\}(CN)_3]^+$  Building Block. *Polyhedron*, 23, 1333-1339.
- Korkmaz, Ş.A., 2013. *N,N-bis(2-hidroksietil)etilendiamin* İçeren Tetra- ve Hekzasiyanidometalatlı Yeni Koordinasyon Bileşiklerinin Sentezi, Çeşitli Özellikleri ve Katalitik Uygulamaları. (Doktora Tezi), Fen Bilimleri Enstitüsü. Kimya Bölümü, Tokat.
- Korkmaz, Ş.A., 2013b. *N,N-bis(2-hidroksietil)etilendiamin* İçeren Tetra- ve Hekzasiyanidometalatlı Yeni Koordinasyon Bileşiklerinin Sentezi, Çeşitli Özellikleri ve Katalitik Uygulamaları. (Doktor Tezi), Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Tokat.
- Korkmaz, N., 2014. Disiyanidogümüş(I) İçeren Koordinasyon Bileşiklerinin Sentezi, Karakterizasyonu, Antibakteriyel ve Antikanser Aktiviteleri. (Doktora Tezi), Fen Bilimleri Enstitüsü. Kimya Bölümü, Tokat.
- Korkmaz, N., Karadağ, A., Aydın, A., Yanar., Karaman, İ. Ve Tekin, Ş., 2014. Synthesis and Characterization of Two Novel Dicyanidoargentate(I) Complexes Containing *N*-(2-hydroxyethyl)ethylenediamine Exhibiting Significant Biological Activity. *New J. Chem.*, 38, 4760.
- Aslan Korkmaz, Ş., Karadağ, A., Korkmaz, N., Andaç, Ö., Gürbüz, N., Özdemir, İ., Topkaya R., 2013a. *J. Coord. Chem.*, (Tez makalesi).
- Kosone, T., Kanadani, C., Saito, T. and Kitazawa, T., 2009. Synthesis, Crystal Structures, Magnetic Properties and Flourescent Emissions of Two –Dimensiol Bimetalic Coordination Frameworks  $M^{II}(3-floropiridin)_2[Au^I(CN)_2]_2$  ( $M = Fe, Mn$ ). *Polyhedron*, 28, 1930-1934.
- Kumar, R.K., Goldberg, I., 1998. Supramolecular Assembly of Heterogeneous Multiporphyrin Arrays-Structures of  $[Zn(tpp)2(tpyp)]$  and The Coordination Polymer  $[Mn(tpp)]_4(tpyp)(ClO_4)_2$ . *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 37, 3027.
- Kürkçüoğlu, G.S., Yeşilel, O.Z., Aylı, I.C., Büyükgüngör, O., 2011. *J. Inorg. Organomet. Polym.* 21, 306.
- Lawrence, G.A., 2010. Introduction to Coordination Chemistry. University of Newcastle, 215, Avusturalya.

- Lin, W., Evans, O.P., Xiong, R.G., Wang, Z., 1998. Supramolecular Engineering of Chiral and Acentric 2D Networks, *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 13272-13273.
- Leznoff, D. B. ve Lefebvre, J., 2005. Coordination Polymers with Cyanoaurate Building Blocks: Potential New Industrial Applications for Gold. *Gold Bulletin*, 38 (2), 47-54.
- Madalan, A., Avarvari, N. and Andruh, M., 2006. Rational Design of Supramolecular Gridlike Layers and Zigzag Chains Through A Unique Interplay of  $d^{10}$ - $d^{10}$  and  $\pi$ - $\pi$  Stacking Interactions. *American Chemical Society*, 6 (7), 1671-1675.
- Mondal, N., Saha, M.K., Mitra, S., Gramlich, V., Fallah, M.S., 2000. Synthesis, Characterization and Crystal Structure of Cyano-Bridged Dinuclear Copper-Iron Complexes. *Polyhedron*, 19, 1935-1939.
- Mondal, N., Dey, D.K., Mitra, S., Gramlich, V., 2001. Synthesis and Characterization of Cyano-Bridged Polynuclear  $[\text{Cu}(\text{dmpn})_2]_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  and Trinuclear  $[\text{Cu}(\text{dmpn})_2]_2[\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot \text{ClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  Complexes. *Polyhedron*, 20, 607-613.
- Mukherjee, P.S., Maji, T.K., Mallah, T., Zangrando, E., Randaccio, L., Chaudhuri, N.R., 2001. A Novel Bimetallic Alternating Chain: Synthesis, Crystal Structure and Magnetic Study. *Inorganica Chimica Acta*, 315, 249-253.
- Mutlu, A., 2009. Karışık Liganlı Bakır(II) Pirazin-2,3-dikarboksilat Komplekslerinin Sentezi, Spektroskopik, Termik ve Yapısal Özelliklerinin Araştırılması. (Yüksek Lisans Tezi), Fen Bilimleri Enstitüsü. Kimya Bölümü, Eskişehir.
- Ohba, M. and Okawa, H., 2000, Synthesis and Magnetism of Multi-Dimensional Cyanide-Bridged Bimetallic Assemblies, *Coord. Chem. Rev.* 198, 313-328.
- Orendac M., Orendacova A., Cernak J., Feher A., Signore P.J.C., Meisel M.W., Merah S., Verdaguer M., 1995, Thermodynamic and Magnetic Properties of the  $S=1$  Heisenberg Chain  $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ : Experiments and Theory, *Phys. Rev. B* 52, 3435-3440.
- Pamuk, G., 2011. Kobalt(II), Çinko(II), Gümüş(I) Ve Kadmiyum(II) ile Piridin-2,3 Dikarboksilat Komplekslerinin Sentezi, Spektroskopik, Termik Ve Yapısal Özelliklerinin Araştırılması. (Yüksek Lisans Tezi), Fen Bilimleri Enstitüsü. Kimya Bölümü, Kütahya.
- Paraschiv, C., Andruh, M., Ferlay, S., Hosseini, M.W., Kyritsakas, N., Plancix, J.M. ve Stanica, N., 2005. Alkoxo-Bridged Copper(II) Complexes As Nodes in Designing Solid-State Architectures. The Interplay of Coordinative and  $d^{10}$ - $d^{10}$  Metal-Metal Interactions in Sustaining Supramolecular Solid-State Architectures. *Royal of Chemistry*, 1195-1202.
- Parker, R.J., L. Spiccia, S.R., Batten, J.D., Cashion, G.D. Fallon, 2001, The Encapsulation of Ferrocyanide By Copper(II) Complexes of Tripodal Tetradentate Ligands. Novel H-Bonding Networks Incorporating Heptanuclear and Pentanuclear Heterometallic Assemblies, *Inorg. Chem.* 40, 4696-4704.
- Paşaoğlu, H., Karadağ, A., Tezcan, T., Büyükgüngör, O., 2005.  $[\text{N}-(2\text{Hydroxyethyl})\text{ethylenediamine}-3\text{N},\text{N}',\text{O}]\text{-cis-bis(isothiocyanato-N)copper(II)}$ . *Acta Cryst.*, C61, m93-m94.

- Pilkington, M., Decurtins, S. 2003. Comprehensive Coordination Chemistry II, Vol. 7, 177 229, Switzerland.
- Pors, K., Paniwnyk, Z., Ruparella, K. C., 2004. Tees-Spittle, P. H., Hartley, J. A., Kelland, L. R., and Patterson, L. H., Synthesis and Biological Evaluation of Novel Chloroethylamino Anthraquinones with Potent Cytotoxic Activity Against Cisplatin-Resistant Tumor Cells. *J. Med. Chem.*, (47), 1856-1859.
- Puddephatt, R.J., 2001. *Coord. Chem.Rev.*, (216), 313.
- Rawashdeh, M.A., Omary, M.A., Patterson, H.H., Fackler, J.P., 2001. *J. Am. Chem. Soc.*, 123.
- Savvas, D., Ntatsi, G., Moiras, N., Liopa-Tsakalidi, A., Tsakalidis, A. ve Ropokis., A., 2012. Impact of Grafting and Rootstock on the Responses of Cucumber to Heavy Metal Stress. *Acta Hort.*, 960.
- Sharma, S. K., McLaughlin, L. W., 2004. Triplex Mediated Delivery of A Platinum Complex to a Specific DNA Target Site. *Journal of Inorganic Biochemistry*, (98), 1570–1577.
- Shcherbaum, F., Grahmann, A., Huber, B., Krger, C. ve Schmidbaur, H., 1988. “Auophilicity” as a consequence of relativistic effects; The Hexakis(triphenylphosphona neaurio) Methane Dication [ (Ph<sub>3</sub>PAu)<sub>6</sub>C]<sup>+2</sup>. *Angewandte Chemie International Edition*, (27), 1544-1546.
- Shen, X.P., Li, Y.Z., Yuan, A.H., Xu, Z., 2005. A Novel Three-Dimensional Mixed Bridging–Ligand Complex [Cu<sub>2</sub><sup>II</sup>(tn)<sub>2</sub>][Fe(CN)<sub>6</sub>]. H<sub>2</sub>O with an Unexpected 1,3-Diaminopropane Bridge. *Journal of Molecular Structure*, 754, 106–110.
- Shorrock, C., Raymond, H., Batchelor, J. ve . Leznoff, D., 2003. [Au(CN)<sub>4</sub>]- as a Supramolecular Building Block for Heterobimetallic Coordination Polymers. *Inorg. Chem.*, 42, 3917-3924.
- Song, B., Reuber, J., Ochs, C., Hahn, F.E., Lügger, T. and Orvig, C., 2001. Effects of Sequential Replacement of -NH<sub>2</sub> by -OH in the Tripodal Tetraamine Tren on Its Acidity and Metal Ion Coordinating Properties. *Inorg. Chem.*, (40), 1527-1535.
- Song, Y., Xu, Y., Wang, T., Wang, Z., You, X., 2006. Synthesis, Structure an Magnetic Properties of a 2D Cyano-Bridged Mixed-Valence Cu<sup>II</sup>Cu<sup>I</sup><sub>2</sub> Assembly Containing Ladder-Like Chain. *Journal of Molecular Structure*, 796, 36–40.
- Spek, A. L, J., 2003. *Appl. Crystallogr.*, 36, 7.
- Stender, M., Olmstead, M.M., Balch, A.L., Rios, D. ve Attor, S., 2003. Cation And Hyrogen Bonding Effects on the Self Association And Lüminescence Of The Dicyanoaurate İon [Au(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>. *Dalton Transactions*, (22), 4282- 4287.
- Stork, J., Rios, D., Pham, D., Bicocca, V., . Olmstead M., ve Balch, A., 2005. Metal-Metal Interactions in Platinum(II)/Gold(I) or Platinum(II)/Silver(I) Salts Containing Planar Cations and Linear Anions. *Inorg. Chem.*, 44, 3466-3472.
- Şenocak, A., 2010. Yeni Siyano-Köprülü Polimerik Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi, Yapı ve Özelliklerinin Araştırılması. (Doktora Tezi), Fen Bilimleri Enstitüsü. Kimya Bölümü, Tokat.

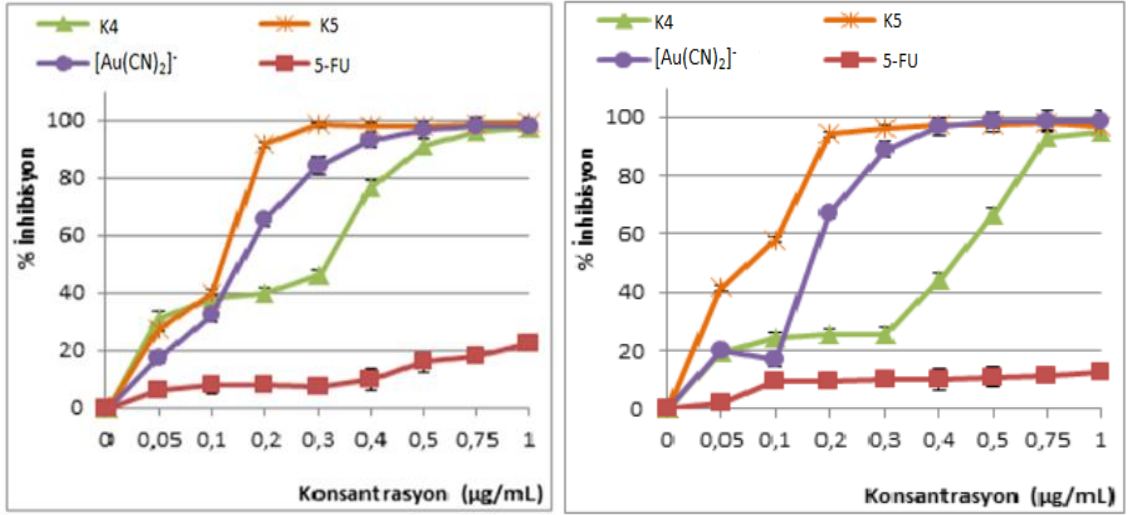
- Tian, Z., Liu, Y., Zhang, D., Wang, Z., Dong, S. D., Carreras, C. W., Zhou, Y., Rastelli, G., Santia, D. V. and Myles, D. C., 2004. Synthesis And Biological Activities of Novel 17 -Aminogeldanamycin Derivatives. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, (12), 5317–5329.
- Taşdemir, D., 2010. Substitue Aminlerden Türeyen Heterosiklik Tiyosemikarbazon Türevlerinin ve Pt ve Pd Komplekslerinin Sentezi ve Biyolojik Aktivite Çalışmaları. (Y.Lisans Tezi), Gaziantep Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Gaziantep.
- Tomatır, A.G., 2003. Apoptoz: Programlı Hücre Ölümü. *T. Klin. Tıp Bilimleri*, 23, 499-508.
- Tuncer, S., Demirci, M., 2011. Dental Materyallerde Biyouyumluluk Değerlendirmeleri. *Atatürk Üniv. Diş Hek. Fak. Dergisi*, 21 (2), 141-149.
- Uslu, İ., Kristaller ve X-ışını Kırınım Yöntemi. [https://www.academia.edu/1748058/Kristaller\\_ve\\_X-isini\\_kirininim\\_yontemi](https://www.academia.edu/1748058/Kristaller_ve_X-isini_kirininim_yontemi), (15.05.2014).
- Uyanık, C., 2011. X- Işınları Kristografisi. (Yüksek Lisans Tezi). Trakya Üniversitesi, Edirne.
- Verdaguer, M., Bleuzen, A., Marvaud, V., Vaissermann, J., Seuleiman, M., Desplanches, C., Scullier, A., Train, C., Garde, R., Gelly, G., Lomenech, C., Rosenman, I., Veillet, P., Cartier, C., and Villain, F., 1999, Molecules to Build Solids: High T-c Molecule-Based Magnets by Design and Recent Revival of Cyano Complexes. *Chemistry, Coord. Chem. Rev.* 192, 1023–1047.
- Yağmur, B., Aydın, S., Çoban, H. ve Şimsek, H., 2014. The Physical and Chemical Characteristics of Vineyard Soils and Its Heavy Metal Content in Semi-Arid Environments. *African Journal of Agricultural Research*, 9 (4), 465-472.
- Yakupoğlu, F., Karadağ, A., Şekerci, M., 2006. Investigation of Thermal Stability and Kinetics of Thermal Decomposition of Cd(*hydet-en*)<sub>2</sub>Pd(CN)<sub>4</sub> and Zn(*hydet-en*)<sub>2</sub>Pd(CN)<sub>4</sub> Single Crystals. *J. Therm. Anal. Cal.*, (86), 727-731
- Yeung, W.F., Wong, W.T., Zuo, J.L. ve Lau, T.C., 2000. Syntheses and Structures of Novel Heterobimetallic Cu(II)–Au(I) Complexes Cu(cyclen)[Au(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> and Cu(pyz)[Au(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 629–631.
- Yıldız, A., Genç, Ö., Bektaş, S., 1997. Enstrümantal Analiz Yöntemleri. Hacettepe Üniversitesi Yayınları A-64, 506 s, Ankara.
- Yoshida, K., Kosone, T., Kanadani, C., Saito, T. Ve Kitazawa, T., 2011. Crystal Structure and Magnetic Property of Spin Crossover Complex Fe<sup>II</sup>(3-phenylpyridine)<sub>2</sub>[Au<sup>I</sup>(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>. *Polyhedron*, 30, 3062-3066.
- Zhang, H.X., Tong, Y.X., Chen, Z.N., Yu, K.B., and B.S. Kang., 2000. Cyano-Bridged Extended Heteronuclear Supramolecular Architectures with Hexacyanoferrates(II) as Building Blocks, *J. Organomet. Chem.* 598,63–70.

- Zhang, H., Cai, J., Feng, X., Li, T., Li, X., Ji, L., 2002. Oligocyanometallic Cords as Building Blocks in Luminescent Three-Dimensional Coordination Polymers:  $[\text{Ag}_4\text{Cd}_2(\text{tren})_2(\text{CN})_{6.5}][\text{Ag}(\text{CN})_{1.5}]$  and  $[\text{Au}_2\text{Cd}(\text{tren})(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ . *Inorganic Chemistry Communications*, 5, 9, 637-641.
- Wang, S.P., Song, Y., Gao, D.Z., Li, L.C., Wang, Q.M., Liao, D.Z., Jiang, Z.H. and Yan, S.P., 2005. Novel 1-D Chains Consructed of Rings Which Include Six Metal Atoms  $[\text{M}_2\text{Au}_4]$  (M= Ni, Zn) with Auophilic Interactions: Structure, Magnetic and Spectral Studies. *Helvetica Chimica Acta*, 88, 3000-3009.

# **EKLER**

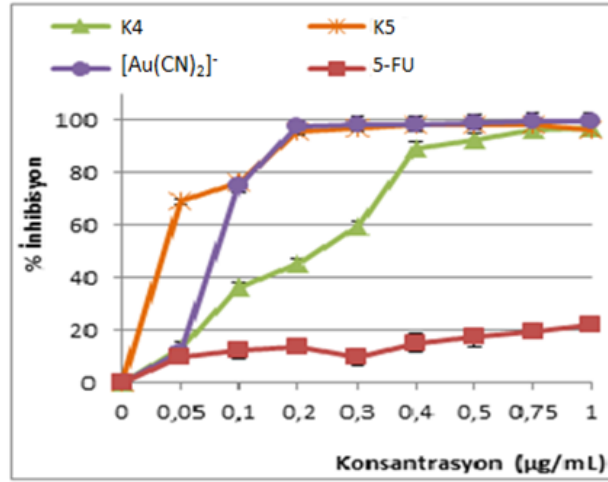
## EKA

### A.1



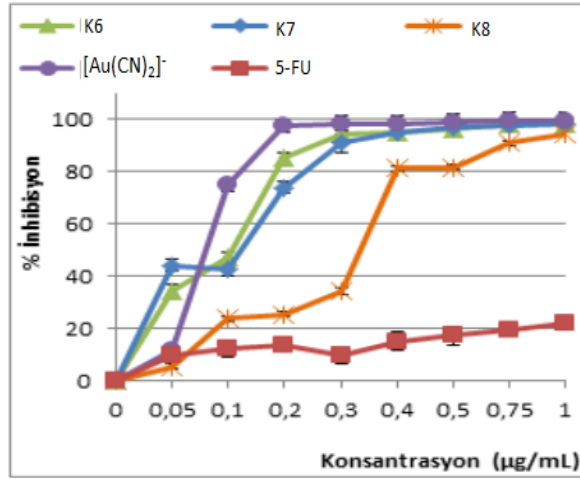
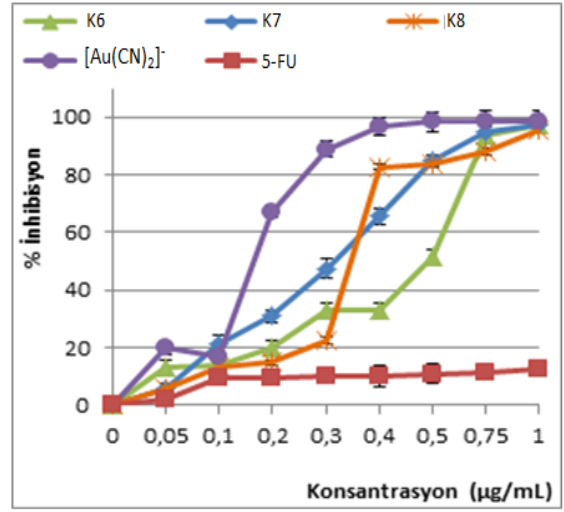
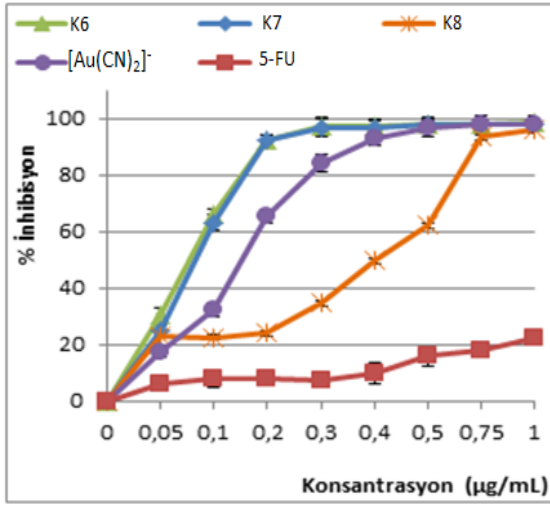
HeLa Hücre Hattı

HT29 Hücre Hattı



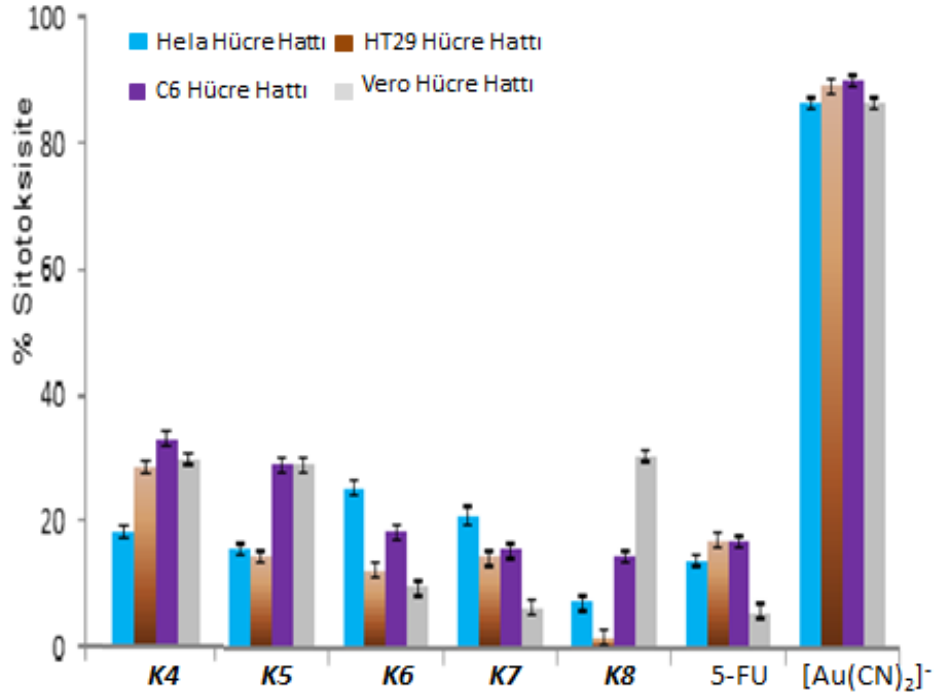
C6 Hücre Hattı

Şekil 1. K4, K5  $[Au(CN)_2]^-$  ve 5-FU'nun HeLa, HT-29 ve C6 hücrelerine karşı antiproliferatif etkisi



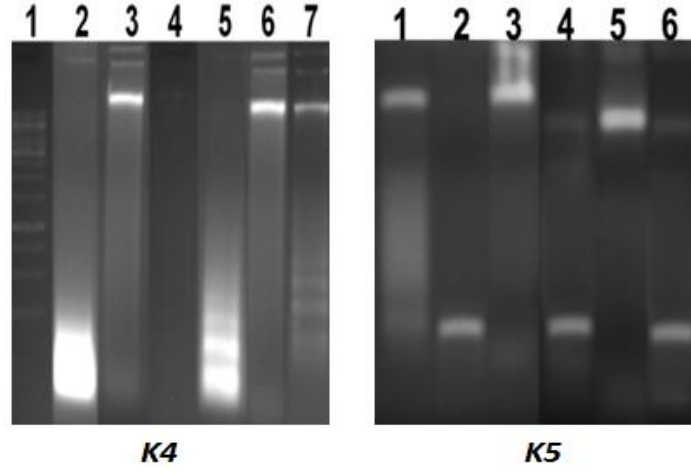
Şekil 2. **K6**, **K7**, **K8**, [Au(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> ve 5-FU'nun HeLa, HT-29 ve C6 hücrelerine karşı antiproliferatif etkisi

## A.2

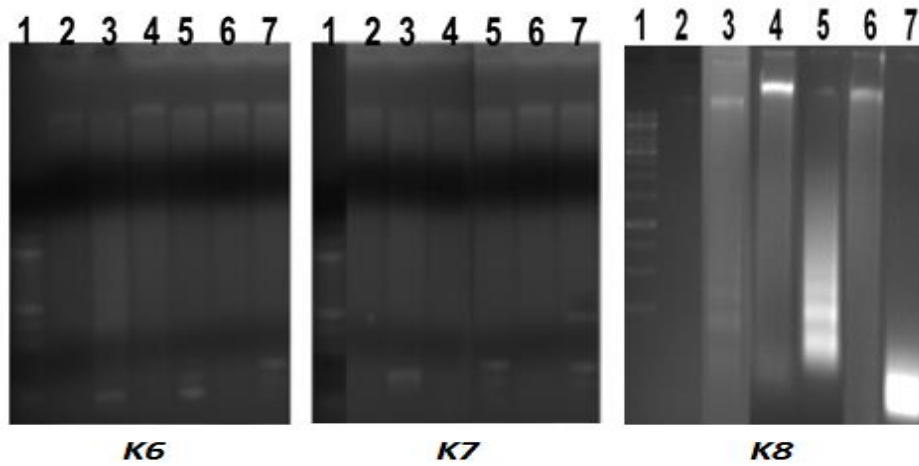


Şekil 3. **K4, K5, K6, K7, K8**,  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  ve 5-FU'nun, HT-29, HeLa, C6 ve Vero hücreleri üzerine % sitotoksik aktiviteleri. Log fazındaki hücrelerin  $\text{IC}_{50}$  konsantrasyonları, **K4**: HeLa için 0.28  $\mu\text{g/mL}$ , C6 için 0.19  $\mu\text{g/mL}$ , HT29 için 0.38  $\mu\text{g/mL}$  ve Vero için 0.24  $\mu\text{g/mL}$ ; ; **K5**: HeLa için 0.14  $\mu\text{g/mL}$ , C6 için 0.13  $\mu\text{g/mL}$ , HT29 için 0.13  $\mu\text{g/mL}$  ve Vero için 0.23  $\mu\text{g/mL}$ ; **K6**: HeLa için 0.29  $\mu\text{g/mL}$ , C6 için 0.25  $\mu\text{g/mL}$ , HT29 için 0.26  $\mu\text{g/mL}$  ve Vero için 0.28  $\mu\text{g/mL}$ ; **K7**: HeLa için 0.26  $\mu\text{g/mL}$ , C6 için 0.24  $\mu\text{g/mL}$ , HT29 için 0.22  $\mu\text{g/mL}$  ve Vero için 0.29  $\mu\text{g/mL}$ , **K8**: HeLa için 0.40  $\mu\text{g/mL}$ , C6 için 0.24  $\mu\text{g/mL}$ , HT29 için 0.28  $\mu\text{g/mL}$  ve Vero için 0.36  $\mu\text{g/mL}$  ve  $[\text{Au}(\text{CN})]^-$ : HeLa için 0.10  $\mu\text{g/mL}$ , C6 için 0.11  $\mu\text{g/mL}$ , HT29 için 0.12  $\mu\text{g/mL}$  ve Vero için 0.13  $\mu\text{g/mL}$ 'dir.

### A.3

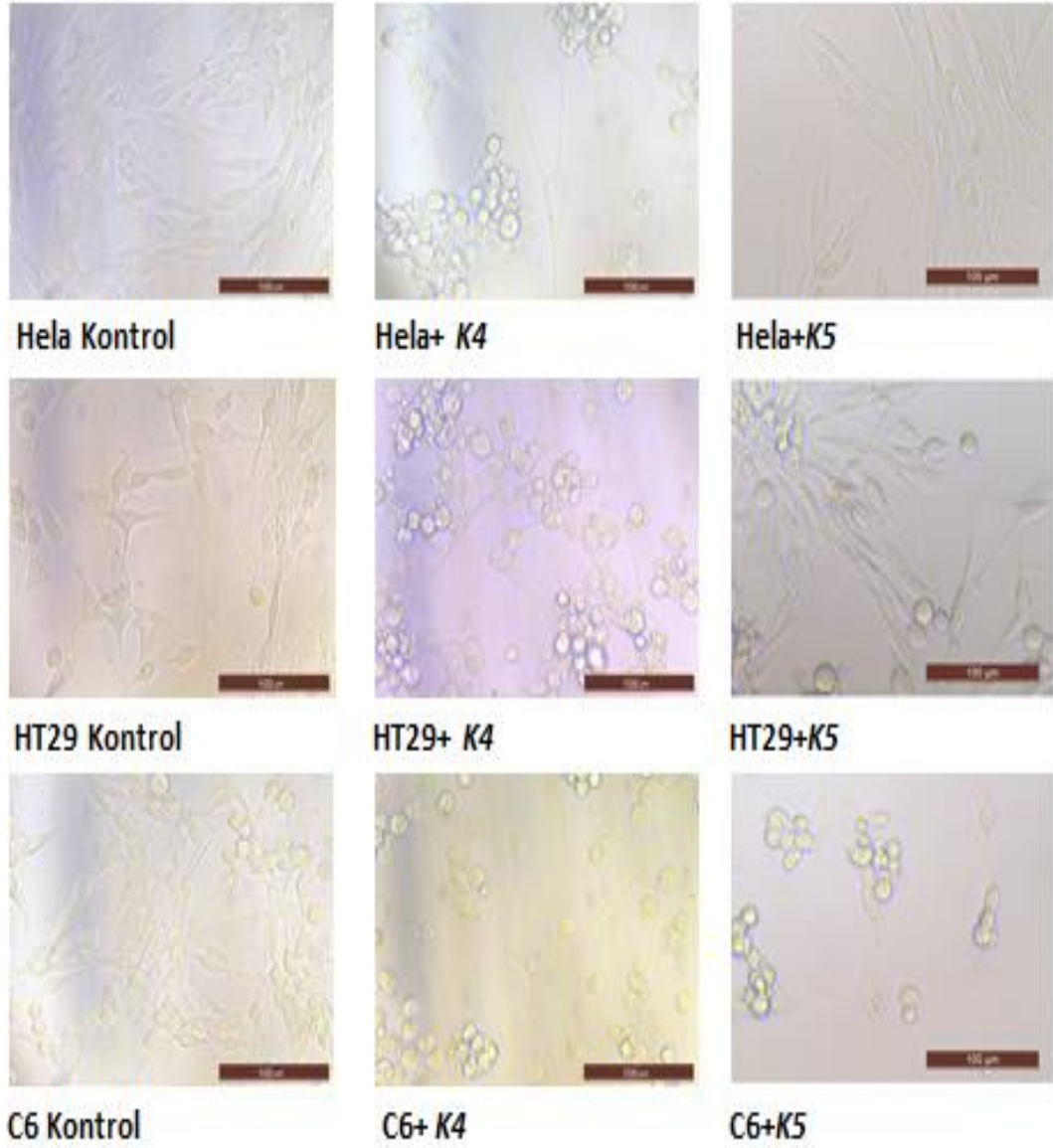


Şekil 4. **K4** ve **K5** komplekslerinin DNA parçalanması üzerine etkisi. HeLa, HT29 ve C6 hücreleri 37°C'de gece boyunca inkübe edilmiştir. (**K4**; 1: DNA standardı; 2: HeLa+**K4**; 3: Hela kontrol; 4:C6 Control; 5: C6+**K4**; 6:HT29 kontrol; 7: HT29+**K4**. **K5**; 1: HeLa Kontrol; 2: HeLa+**K5**; 3: HT29 Kontrol; 4: HT29+**K5**; 5: C6 Kontrol; 6: C6+**K5**).

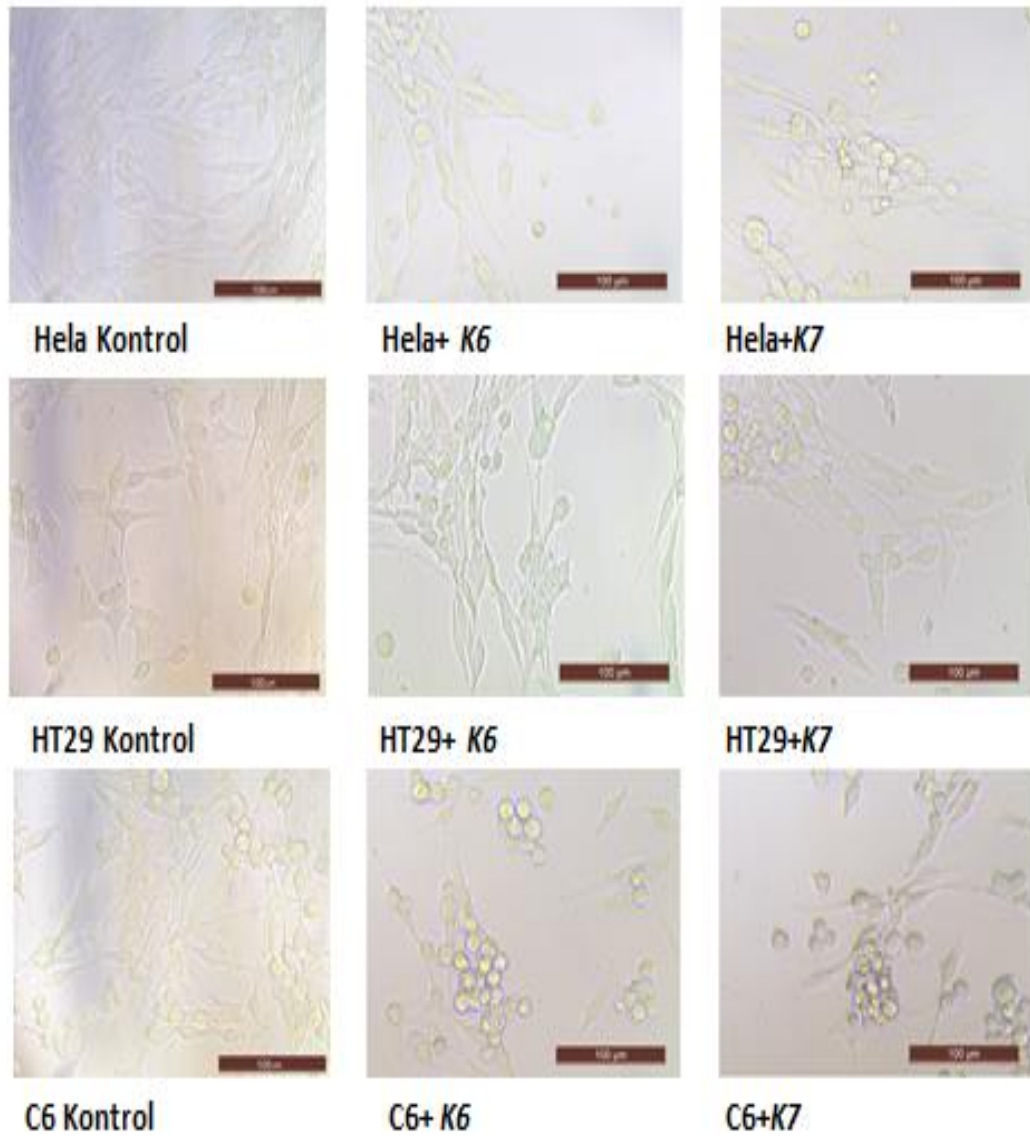


Şekil 5. **K6**, **K7** ve **K8** komplekslerinin DNA parçalanması üzerine etkisi. HeLa, HT29 ve C6 hücreleri 37°C'de gece boyunca inkübe edilmiştir. (**K6**; 1: DNA standardı; 2: Hela kontrol; 3: HeLa+**K6**; 4:HT29 kontrol; 5:HT29+**K6**; 6:C6 Kontrol; 7:C6+**K6**. **K7**; 1:DNA standardı; 2: HeLa Kontrol; 3: HeLa+**K7**; 4:HT29 Kontrol; 5:HT29+**K7**; 6:C6 Kontrol; 7:C6+**K7**. **K8**; 1: DNA standardı; 2: HT29 kontrol; 3: HT29+**K8**; 4: C6 Kontrol; 5: C6+**K8**; 6: Hela kontrol; 7: HeLa+**K8**).

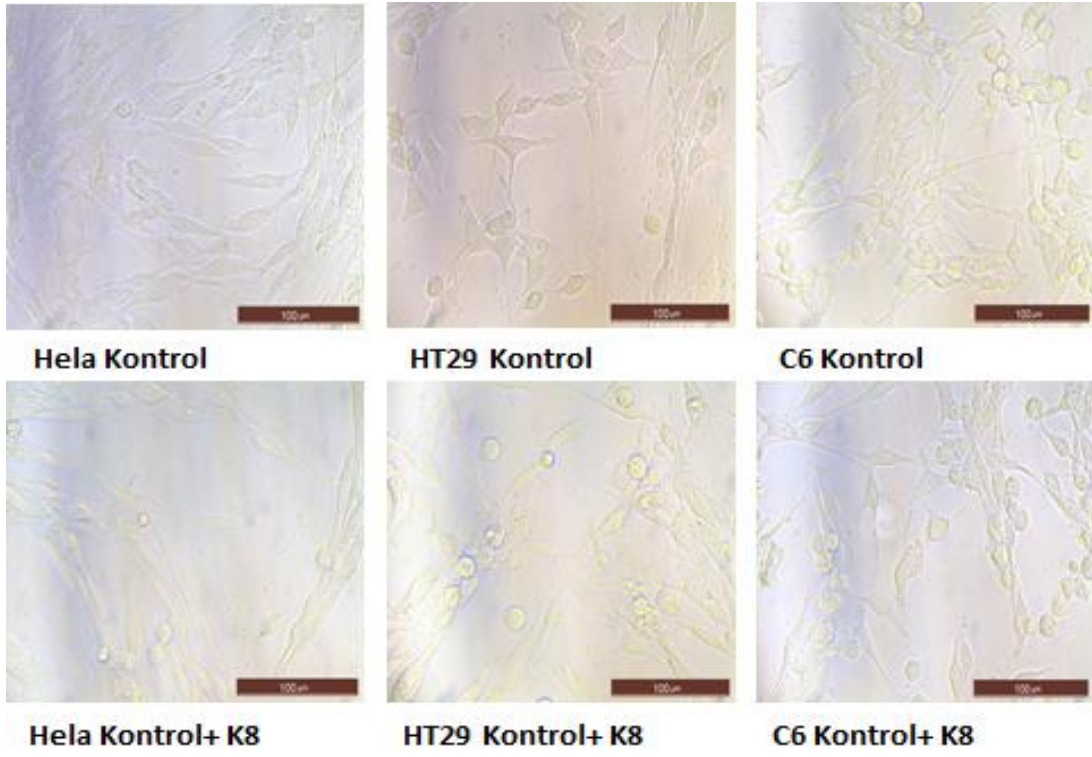
## A.5



Şekil 6. **K4** ve **K5** komplekslerinin HeLa, HT29 ve C6 hücre morfolojileri üzerine etkisi. Hücreler 37°C'de **K4** ve **K5** komplekslerinin IC<sub>50</sub> konsantrasyonları ile bir gece inkübe edilmiş ve dijital kamera bağlı faz-kontrast mikroskopla (Leica IL) görüntülenmiştir.



Şekil 7. **K6** ve **K7** komplekslerinin HeLa, HT29 ve C6 hücre morfolojileri üzerine etkisi. Hücreler 37°C'de **K6** ve **K7** komplekslerinin IC<sub>50</sub> konsantrasyonları ile bir gece inkübe edilmiş ve dijital kamera bağlı faz-kontrast mikroskopla (Leica IL) görüntülenmiştir.



Şekil 8. **K8** kompleksinin HeLa, HT29 ve C6 hücre morfolojileri üzerine etkisi. Hücreler 37°C'de **K8** kompleksinin IC<sub>50</sub> konsantrasyonları ile bir gece inkübe edilmiş ve dijital kamera bağlı faz-kontrast mikroskopla (Leica IL) görüntülenmiştir.

## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı: Süreyya DEDE

Doğum Tarihi ve Yer: 15.06.1989 / Eskişehir

Yabancı Dili: İngilizce

e-mail: [sureyyadede@gmail.com](mailto:sureyyadede@gmail.com)

### Eğitim

|               | Derece | Eğitim Birimi                                                                      | Mezuniyet Tarihi |
|---------------|--------|------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| Yüksek Lisans |        | Gaziosmanpaşa Üniversitesi<br>Fen-Edebiyat Fakültesi<br>Anorganik Kimya Bilim Dalı |                  |
| Lisans        | 74,6   | Gaziosmanpaşa Üniversitesi<br>Fen-Edebiyat Fakültesi<br>Anorganik Kimya Bilim Dalı | 06.06.2012       |