

**KARIŞIK LİGANTLI Ni(II) VE Co(II)-2,6-
PİRİDİNDİKARBOKSİLİK ASİT KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Sevilay KAHYA



T.C.
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KARIŞIK LİGANTLI Ni(II) VE Co(II)-2,6-PİRİDİNDİKARBOKSİLİK ASİT
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Sevilay KAHYA
0009-0002-7265-0785

Doç. Dr. M. Suat AKSOY
(Danışman)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

BURSA – 2023
Her Hakkı Saklıdır

TEZ ONAYI

Sevilay KAHYA tarafından hazırlanan “Karışık Ligantlı Ni(II) ve Co(II)-2,6 Piridindikarboksilik Asit Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. M. Suat AKSOY

Başkan : Doç. Dr. M. Suat AKSOY
0000-0002-5428-7516
Bursa Uludağ Üniversitesi,
Fen Edebiyat Fakültesi,
Kimya Anabilim Dalı
İmza

Üye : Prof. Dr. Ayhan YILDIRIM
0000-0002-2328-9754
Bursa Uludağ Üniversitesi,
Fen Edebiyat Fakültesi,
Kimya Anabilim Dalı
İmza

Üye : Prof. Dr. Yunus KAYA
0000-0001-7228-2340
Bursa Teknik Üniversitesi
Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi,
Kimya Anabilim Dalı
İmza

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Ali KARA
Enstitü Müdürü
07/08/2023

Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında;

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

beyan ederim.

07/08/2023

Sevilay KAHYA

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KARIŞIK LİGANTLI Ni(II) VE Co(II)-2,6-PIRIDİNDİKARBOKSİLİK ASİT KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Sevilay KAHYA

Bursa Uludağ Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. M. Suat AKSOY

Bu çalışmada karışık ligantlı dört adet Ni(II) ve Co(II)-2,6-Piridindikarboksilik asit kompleksleri sentezlendi. Sentezlenen bileşiklerin yapıları, elementel analiz, UV-vis, IR, ve X-ışını tek kristal yöntemleriyle aydınlatıldı. Elde edilen kristallerin biyolojik aktivite sonuçlarına dayanarak farmakolojik etkisi saptandı. $C_{19}H_{13}N_3NiO_5 \cdot H_2O$, $C_{14}H_{12}N_2NiO_{11}$, $C_{19}H_{13}N_3CoO_5 \cdot 2H_2O$ ve $C_{14}H_{18}N_5O_{12}Co_2$ sentezlenen dört komplekse ait ligantların, Ni(II) ve Co(II) iyonları çevresinde bozulmuş oktahedral geometri oluşturduğu görüldü. Komplekslerin IR spektrumlarından hareketle yapıları ve spektrumlar arasında bağlantı kuruldu. Komplekslerin UV-görünür bölge spektrumlarında Ni(II) ve Co(II) komplekslerinde görünür bölgede gözlenen soğurmaların d-d geçişlerinden kaynaklandığı belirlendi. Komplekslerin sitotoksik etkinliği ise XTT yöntemi ile in vitro olarak araştırıldı.

Anahtar Kelimeler: Nikel, kobalt, kompleks

2023, viii + 57 sayfa.

ABSTRACT

MSc Thesis

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MIXED LIGAND Ni(II) AND Co(II) COMPLEXES WITH 2,6-PYRIDINEDICARBOXYLIC ACID

Sevilay KAHYA

Bursa Uludağ University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor: Doç. Dr. M. Suat AKSOY

In this study, four Ni(II) and Co(II)-2,6-Pyridinedicarboxylic acid complexes were synthesized. The structural characterization of the synthesized compounds was elucidated through elemental analysis, UV-vis, IR, and X-ray single crystal methods. The pharmacological effect of the obtained crystals was determined based on the result of biological activity. $C_{19}H_{13}N_3NiO_5 \cdot H_2O$, $C_{14}H_{12}N_2NiO_{11}$, $C_{19}H_{13}N_3CoO_5 \cdot 2H_2O$, $C_{14}H_{18}N_5O_{12}Co_2$. The ligands belonging to the four synthesized complexes were observed to form distorted octahedral geometry around Ni(II) and Co(II) ions. By analyzing the IR spectra of the complexes, a correlation was established between the structures and spectra of the complexes. The absorptions observed in the visible region of the UV-visible spectra of Ni(II) and Co(II) complexes were attributed to d-d transitions. The cytotoxic activity of the complexes was investigated in vitro using the XTT method.

Key words: Nickel, cobalt, complex

2023, viii + 57 pages.

TEŞEKKÜR

Tez alıőmamın hazırlanma ve yürütölme sürecinde beni her konuda yönlendiren, dinleyen, yardımlarımı ve bilgilerini esirgemeyen ok değerli hocam, Sayın Do. Dr. Mehmet Suat AKSOY'a teőekkürlerimi sunarım.

Tüm hayatım boyunca yanımda olan ve beni destekleriyle hiçbir zaman yalnız bırakmayan kıymetli Annem Cemile KAHYA, Babam İhsan KAHYA, Ablalarım Öznur YAMAN, Ayőe ŞÖNT ve manevi Abim olan Akın ŞÖNT'e teőekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans tez çalışması sürecinde Bursa'da bana evlerinin kapılarını açan ailede hissettiren Hilal ÖZCAN ve Zeynep AVCI arkadaşlarıma teőekkürlerimi sunarım.

Sevilay KAHYA

07/08/2023

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	viii
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ.....	2
2.1. Kobalt (Co).....	2
2.2. Kobaltın Tarihçesi.....	2
2.3. Kobaltın Kimyasal Özellikleri.....	3
2.3.1. Kobalt (II) Kompleksleri, d^7	5
2.4. Kobaltın Bulunuşu.....	6
2.5. Kobaltın Kullanımı.....	7
2.6. Kobaltın Sağlığa Etkisi.....	8
2.7. Nikel (Ni).....	9
2.7.1. Nikelin Tarihçesi.....	9
2.7.2. Nikelin Kimyasal Özellikleri.....	9
2.7.3. Nikel (II) Kompleksleri, d^8	13
2.7.4. Nikelin Bulunuşu.....	13
2.7.5. Nikelin Kullanımı.....	14
2.7.6. Nikelin Sağlığa Etkisi.....	15
2.8. Kompleks Oluşumunu Etkileyen Faktörler.....	16
2.9. Metal Komplekslerinin Kullanım Alanları.....	17
2.10. Tez Çalışmasında Kullanılan Ana Ligant 2,6-Piridindikarboksilik Asit.....	19
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	21
3.1. Materyaller.....	21
3.2. Kullanılan Cihazlar.....	21
3.3. Komplekslerin Sentezi.....	22
4. BULGULAR.....	24
4.1. Komplekslerin Sentezi ve Fiziksel Özellikleri.....	24
4.2. X-ışını Kırınımı Çalışmaları.....	25
4.2.1. $[\text{Ni}(\text{pdca})(\text{phen})\text{H}_2\text{O}]$	25
4.2.2. $[\text{Ni}(\text{pdca})_2]$	30
4.2.3. $[\text{Co}(\text{pdca})(\text{phen})\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$	32
4.2.4. $[\text{Co}_2(\text{pdca})_2(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	36
4.3. İnfrared (FTIR) Çalışmaları.....	39
4.4. UV-vis Çalışmaları.....	43
4.5. Biyolojik Aktivite Çalışmaları.....	47
4.5.1. Materyal Metot.....	47
4.5.2. Hücre Kültürü.....	47
4.5.3. XTT Yöntemi.....	48
4.5.4. Bulgular.....	49
5. TARTIŞMA ve SONUÇ.....	53
KAYNAKLAR.....	55

ÖZGEÇMİŞ.....	577
---------------	-----

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simge

á
Å
β
γ
K
Co
M
Ni
°C

Açıklama

Alfa
Angström
Beta
Gama
Kelvin
Kobalt
Molar
Nikel
Santigrat Derece

Kısaltmalar

E.N
Phen
Vis
IR
mL
mmol
M.K
UV
nm
pdca

Açıklama

Erime Noktası
1,10-Fenantrolin
Görünür Bölge
Kızılötesi
Mililitre
Milimol
Molekül Kütlesi
Morötesi
Nanometre
2,6-Piridindikarboksilik Asit

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Kobalt elementi.....	2
Şekil 2.2. Nikel elementi.....	9
Şekil 2.3. 2,6-Piridin dikarboksilik asit için olası metal bağlanma yerleri.....	20
Şekil 4.1. [Ni(pdca)(phen)H ₂ O] kompleksinin yapısı.....	27
Şekil 4.2. [Ni(pdca) ₂] kompleksinin yapısı.....	31
Şekil 4.3. [Co(pdca)(phen)H ₂ O].H ₂ O kompleksinin yapısı.....	34
Şekil 4.4. [Co ₂ (pdca) ₂ (H ₂ O) ₅].2H ₂ O kompleksinin yapısı	38
Şekil 4.5. 2,6-PDCA'nın IR spektrumu	39
Şekil 4.6. [Ni(pdca)(phen)H ₂ O] kompleksinin IR spektrumu.....	41
Şekil 4.7. [Ni(pdca) ₂] kompleksinin IR spektrumu.....	41
Şekil 4.8. [Co(pdca)(phen)H ₂ O].H ₂ O kompleksinin IR spektrumu.....	42
Şekil 4.9. [Co ₂ (pdca) ₂ (H ₂ O) ₅].2H ₂ O kompleksinin IR spektrumu.....	43
Şekil 4.10. [Ni(pdca)(phen)H ₂ O] kompleksinin UV-vis. spektrumu.....	44
Şekil 4.11. [Ni(pdca) ₂] kompleksinin UV-vis. spektrumu.....	45
Şekil 4.12. [Co(pdca)(phen)H ₂ O].H ₂ O kompleksinin UV-vis. spektrumu.....	46
Şekil 4.13. [Co ₂ (pdca) ₂ (H ₂ O) ₅].2H ₂ O kompleksinin UV-vis. spektrumu.....	47
Şekil 4.14. A549 Hücreleri.....	48
Şekil 4.15. [Co(pdca)(phen)H ₂ O].H ₂ O için XTT sonucundan elde edilen % hücre canlılık değerleri grafiği (BK; büyüme kontrol, PK; pozitif kontrol H ₂ O ₂).....	50
Şekil 4.16. [Ni(pdca)(phen)H ₂ O] için XTT sonucunda elde edilen % hücre canlılık değerleri grafiği (BK; Büyüme Kontrol, PK; Pozitif Kontrol H ₂ O ₂).....	51

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 2.1. Kobalt elementinin özellikleri (Atabey, 2015).....	4
Çizelge 2.2. Kobalt elementinin yükseltgenme basamakları ve stereokimyası (Cotton ve ark., 1999).....	5
Çizelge 2.3. Nikel elementinin özellikleri (Atabey, 2015).....	11
Çizelge 2.4. Nikel elementinin yükseltgenme basamakları ve stereokimyası (Cotton ve ark., 1999).....	12
Çizelge 3.1. İkincil ligant olarak kullanılan bileşikler.....	22
Çizelge 4.1. Sentezlenen komplekslerin bazı fiziksel özellikleri.....	24
Çizelge 4.2. Sentezlenen komplekslerin verimi ve elementel analiz sonuçları.....	25
Çizelge 4.3. [Ni(pdca)(phen)H ₂ O] kompleksine ait kristalografik veriler.....	26
Çizelge 4.4. [Ni(pdca)(phen)H ₂ O] kompleksinin seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları ve hidrojen bağları.....	28
Çizelge 4.5. [Ni(pdca) ₂] kompleksine ait kristalografik veriler.....	30
Çizelge 4.6. [Ni(pdca) ₂] kompleksinin seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları.....	32
Çizelge 4.7. [Co(pdca)(phen)H ₂ O].H ₂ O kompleksine ait kristalografik veriler.....	33
Çizelge 4.8. [Co(pdca)(phen)H ₂ O].H ₂ O kompleksinin seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları ve hidrojen bağları.....	35
Çizelge 4.9. [Co ₂ (pdca) ₂ (H ₂ O) ₅].2H ₂ O kompleksine ait kristalografik veriler.....	37
Çizelge 4.10. [Co ₂ (pdca) ₂ (H ₂ O) ₅].2H ₂ O kompleksinin seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları.....	34
Çizelge 4.11. 2,6-PDCA'nın önemli IR titreşimleri (cm ⁻¹)	38
Çizelge 4.12. Nikel(II) ve Kobalt(II) komplekslerinin önemli IR titreşimleri (cm ⁻¹).....	39
Çizelge 4.13. Nikel(II) ve Kobalt(II) komplekslerinin UV-vis. spektroskopik verileri.....	40
Çizelge 4.14. [Co(pdca)(phen)H ₂ O].H ₂ O için XTT sonucundan elde edilen % hücre canlılık değerleri ortalamaları.....	43
Çizelge 4.15. [Ni(pdca)(phen)H ₂ O] için XTT sonucunda elde edilen % hücre canlılık değerleri ortalamaları.....	49
	50

1.GİRİŞ

Metal komplekslerinin analitik kimyadan, biyokimyaya kadar çok geniş bir kullanım alanı vardır. Günümüzde kompleks bileşiklerinin endüstrideki kullanımını da çok yaygınlaştırmıştır (Dey ve ark., 2011, Köse ve ark., 2008). Tıpta, hastalıkların teşhis ve tedavisinde metal komplekslerinden yararlanılmaktadır. Bazı metal komplekslerinin antiviral etki gösterdiği görülmüştür. Bu nedenle başta kanser tedavisinde olmak üzere birçok hastalığın tedavisinde metal kompleksleri kullanılmaktadır. Ayrıca metal iyonlarının bazı maddeler ile oluşturdukları komplekslerin hem ilacın aktivitesini arttırdığı hem de yan etkisini azalttığı saptanmıştır. Vücutta toksik düzeyde bulunan metallerin vücuttan atılması için de uygun ligantlarla oluşturdukları komplekslerden yararlanılmaktadır (Ma ve ark., 2012, Melnik ve ark., 2003). Günümüzde koordinasyon bileşiklerinden boyarmadde ve polimer teknolojisinde, tıpta biyolojik olayların açıklanmasında, ilaç sanayinde, suların sertliğinin giderilmesinde, dezenfektan ve antioksidan maddelerin sentezinde, tarım alanında, roket yakıtı hazırlanması gibi çeşitli kimyasal işlemlerde, biyolojik sistemlerde ve endüstride büyük ölçüde yararlanılmaktadır (Uçan, 2010).

Karboksilik asitler hem biyolojik olarak hem de koordinasyon kimyası açısından çok ilginç moleküllerdir. Karboksilik asitlerin bir üyesi olan 2,6-piridindikarboksilik asit, çok sayıda verici atomu bulundurması nedeniyle metal kompleksleri için çok çeşitli koordinasyon türleri sağlamaktadır (Jona ve ark., 1995).

Bu tez çalışmasının amacı karışık ligantlı Ni(II) ve Co(II) 2,6-piridindikarboksilik asit komplekslerinin sentezlenmesi, yapısal karakterizasyonlarının X-ışınları tek kristal difraksiyon yöntemi, FT-IR, UV-Vis. analiz gibi yöntemlerle aydınlatılıp elde edilen kristallerin biyolojik aktivite sonuçlarına dayanarak farmakolojik olarak etkisinin saptanmasıdır.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Kobalt (Co)

2.2. Kobaltın Tarihçesi

Kobalt adını “kobold” yani maden ruhu, şeytan anlamına gelen kelimedenden almıştır. Bu tanımlamanın yapılmasının sebebi madencilerin kalay ve kurşun üretimi sırasında oluşan katı halden sıvı hale dönüşmeyen ve metalin kullanılmasına engel olan katı yapıdır. MÖ 2000’li yıllardan beri kullanıldığı bilinen kobalt bileşikleri öncelerde sadece emaye ve camda mavi boyama amaçlı uygulama görmüştür. İlk kez bir element olarak tanımlanması İsveçli araştırmacı G. Brant tarafından 1742 yılında yapılmıştır. Metal olarak ilk tanımlanışı ise Torbam Bergman tarafından 1780’de gerçekleşmiştir (Alğan, 2009).

Mezopotamya kobaltın ilk kez kullanıldığı topraklar olmuştur. Burada kullanılmaya başlandığı tarih ise M.Ö 2000’li yıllara uzanmaktadır. Kobalt Mezopotamya’da cam renklendirme, sırüstü tekniği ile porselenlerin boyanması gibi bir çok alanda insanlara kullanım imkanı sağlamıştır. Tüm bu kullanımlarının yanı sıra başka bir bilinende ise kobalt tuzları, çömlek, çini, porselen, cam ve pırlanta yapımında mavi renk oluşturmada milattan 1000 yıl öncesinde kullanılmaktaydı (Alğan, 2009).



Şekil 2.1. Kobalt elementi

2.3. Kobaltın Kimyasal Özellikleri

Kobalt doğada sıklıkla nikel ile birlikte bulunmaktır, bazen ise bu duruma arsenik de dahil olmaktadır. En önemli kobalt mineralleri smaltite (CoAs_2) ve cobaltite (CoAsS) olarak bilinmektedir. Ancak kobaltın en önemli teknik kaynakları arsenikli Pb, Ni ve Cu cevherlerinin eritilmesi ile elde edilen ve 'speisses' olarak adlandırılmakta olan kalıntılardır.

Kobalt sert bir yapıya, mavimsi beyaz renge sahip bir metaldir (en. $1493\text{ }^\circ\text{C}$, kn. $3100\text{ }^\circ\text{C}$). $1121\text{ }^\circ\text{C}$ Curie sıcaklığına sahiptir ve ferromanyetiktir. Kobalt seyreltik mineral asitlerde yavaşça çözünmektedir, Co^{2+}/Co 'a indirgenme potansiyeli $-0,227\text{ V}$ olarak bilinmektedir, ancak çok reaktif olduğu söylenememektedir.

Kobalt ısıtma yolu ile doğrudan C, P ve S ile birleşemezken, atmosferik O_2 ve yüksek sıcaklıklarda su buharı tarafından tutularak CoO şeklini almaktadır (Cotton ve ark., 1999).

Kobalt elementine ait temel özellikler, fiziksel özellikler ve atom özellikleri Çizelge 2.1'de detaylı bir şekilde bu anlatılanlara ek olarak verilmiştir. Aynı zamanda kobaltın kimyasal özellikleri başlığı altında değinilmesi gereken diğer konulardan olan, kobalt elementinin yükseltgenme basamakları ve stereokimyası konuları Çizelge 2'de açıklanmıştır.

Çizelge 2.1. Kobalt elementinin özellikleri (Atabey, 2015)

Temel Özellikleri	
Atom numarası	27
Element serisi	Geçiş metalleri
Grup, periyot, blok	9, 4, d
Görünüş	Hafif gri tonda metalik
Atom kütlesi	58,9332 (5) g/mol
Elektron dizilimi	[Ar] 3d ⁷ 4s ²
Enerji seviyesi başına elektronlar	2, 8, 15, 2
CAS kayıt numarası	7440-48-4
Fiziksel Özellikleri	
Maddenin hali	Katı
Yoğunluk	8,90 g/cm ³
Sıvı haldeki yoğunluğu	7,75 g/cm ³
Ergime noktası	1768 ⁰ K, 1495 ⁰ C
Kaynama noktası	3200 ⁰ K, 2927 ⁰ C
Ergime ısısı	16,06 kJ/mol
Buharlaşma ısısı	377 kJ/mol
Isı kapasitesi	24,81 J/(mol.K)
Atom Özellikleri	
Kristal yapısı	Hekzagonal
Elektronegatifliği	1,88 Pauling ölçeği
İyonlaşma enerjisi	760,4 kJ/mol
Atom yarıçapı	125 pm
Kovalent yarıçapı	126±3 pm

Çizelge 2.2. Kobalt elementinin yükseltgenme basamakları ve stereokimyası (Cotton ve ark., 1999)

Yükseltgenme Basamağı	Koordinasyon Sayısı	Geometri	Örnekler
Co ⁻¹ , d ¹⁰	4	Tetrahedral	Co(CO) ₃ NO, [Co(CO) ₄] ⁻
Co ⁰ , d ⁹	4	Tetrahedral	K ₄ [Co(CN) ₄], Co(PMe ₃) ₄
Co ¹ , d ⁸	3	Düzlemsel	(tempo)Co(Co) ₂
	4	Tetrahedral	CoBr(PR ₃) ₃
	5 ^a	Üçgen bipiramit	HCo(PR ₃) ₄ , [Co(NCMe) ₅] ⁺
	5	Kare düzlem	[Co(NCPh) ₅] ClO ₄
	6	Oktahedral	[Co(bipy) ₃] ⁺
	Co ^{II} , d ⁷	3	Trigonal
4 ^a		Tetrahedral	[CoCl ₄] ²⁻ , CoBr ₂ (PR ₃) ₂
4		Kare	[(Ph ₃ P) ₂ N] ₂ [Co(CN) ₄]
5		Üçgen bipiramit	[Co(Me ₆ tren)Br] ⁺
5		Kare düzlem	[Co(CN) ₅] ³⁻ , [Co(CNPh) ₅] ²⁺
Co ^{III} , d ⁶		6 ^a	Oktahedral
	8	Dodekahedral	(Ph ₄ As) ₂ [Co(NO ₃) ₄]
	4	Kare	[Co(SR) ₄] ⁻
	5	Kare düzlem	RCo(saloph)
	5	Üçgen bipiramit	CoCl(TC-4,4) ^c
	6 ^a	Oktahedral	[Co(en) ₂ Cl ₂] ²⁺ , [Cr(CN) ₆] ³⁻
Co ^{IV} , d ⁵	4	Tetrahedral	Co(1-norbornyl) ₄
	6	Oktahedral	[CoF ₆] ²⁻ , [Co(dtc) ₃] ⁺
Co ^V , d ⁴	4	Tetrahedral	[Co(1-norbornyl) ₄] ⁺

2.3.1. Kobalt (II) Kompleksleri, d⁷

Kobalt (II) genellikle oktahedral veya tetrahedral kompleksleri oluşturmaktadır, ancak bunların yanı sıra beş koordinatlı ve kare türde kompleksleri oluşturduğu da bilinmektedir. Co^{II} diğer geçiş metal iyonlarından daha fazla tetrahedral kompleks oluşturmaktadır. Bir d⁷ iyonu için ligant olan stabilizasyon enerjilerinin oktahedral konfigürasyona göre tetrahedral konfigürasyonu başka herhangi bir dⁿ (1 ≤ n ≤ 9)

konfigürasyonundan daha küçük ölçüde uyumsuz olduğu sonucunu vermektedir. Bu argümanın geçerli olduğuna dikkat edilmelidir. Bir metal iyonunun davranışının diğeriyle karşılaştırılmamasının sebebi herhangi bir belirli iyonun konfigürasyonlarının mutlak kararlılığının değerlendirilmesi amacı değildir. Yaygın olarak bulunan tek d^7 iyonu Co^{2+} 'dir.

Oktahedral ve tetrahedral Co^{II} kompleksleri arasındaki küçük kararlılık farkı nedeniyle, aynı liganda sahip iki türün her ikisinin de bulunduğu ve dengede olabileceği birkaç durum vardır. Bu duruma örnek olarak metanol içindeki tiyosiyonat kompleksi verilebilir. Sulu çözeltide her zaman $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ ile dengede bir miktar $[Co(H_2O)_4]^{2+}$ vardır.

Tetrahedral kompleksler, $[CoX_4]^{2-}$, genellikle Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , N_3^- ve OH^- gibi tek dişli anyonik ligandlarla oluşturulur, bu tür iki ligand ve iki nötr atomun kombinasyonu ile CoX_2L_2 tipi kompleksleri oluşur. İki dişli monoanyonlar olan ligandlarla bazı durumlarda tetrahedral kompleksleri oluşur. Bu türün daha az engellenmiş ligantları ile daha yüksek bir koordinasyon sayısı vermek için ilişkilendirme sıklıkla meydana gelir. Böylece bis(N-metilsalisilaldinato)kobalt(II)'de beş koordinatlı Co atomlu bir dimer oluşurken, $Co(acac)_2$ için her Co atomunun altı koordinatlı olduğu bir tetramerdir denilebilir (Cotton ve ark., 1999).

2.4. Kobaltın Bulunuşu

Kobalt yeryüzünün %0,0029'unu kapsamaktadır. Topraklarda bulunuşu sıklıkla 1-1,5 mg/kg şeklindedir. Kobalt genellikle nikel ve arsenik ile bir arada bulunmaktadır. Bazı minerallerde kobalt elementi bulunmaktadır. Bunlara; Kobaltin ($CoAsS$), Saflorit ($CoAAs_2$), Glokodot ($(Co, Fe) AsS$), Skutterit ($CoAs_3$), Eritrin ($Co_3 (AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$), Sferokobaltit ($CoCO_3$), şeklinde örnek verilebilmektedir.

Zambiya ve Zaire bulunan bakır madenlerinden dünyadaki üretimin %70'i sağlanmaktadır. Üretildiği başka önemli bölgeler ise; Çin, Avustralya, Amerika Birleşik Devletleri, Küba, Rusya, Kongo, Brezilya, Yeni Kaledonya, Fas, Zambiya, ve Kanada'dır. Türkiye'de kobalt elementi nikel ile birlikte Gördes (Manisa) ve Turgutlu'da çıkarılmaktadır (Atabey, 2015).

2.5. Kobaltın Kullanımı

Kobalt keşfedilişi, yani 18. yüzyıla kadar uzun yıllarca sadece boya hammaddesi olarak işlev görmüştür. Yapılan arkeolojik çalışmalarda M.Ö. 2000-3000 yıllarına ait olduğu tespit edilen çini, porselen benzeri çeşitli tarihi eserde, aynı zamanda duvar işlemlerinde, 'kobalt mavisi' olarak isimlendirilen ünlü renkten kullanılmıştır. Metal kobaltın keşfedilişi ise 1735 yılında olmuştur ve bu tarihten sonra bugüne kadar pek çok farklı amaçla kullanılmıştır.

Sert metal eldesi; karpit (CaC_2), tungusten ve kobaltın bir arada $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 'a kadar ısıtılması işlemiyle sağlanır. Bazı zamanlarda karışıma az ölçekte krom, tantalyum ve nikel katılabilir. İşlemin son aşamasında metallerin birbirine yapışabilmesi için parafin de eklenir. Toz halini alan metal karışımı ezme işlemiyle farklı biçimlere dönüştürülür, öğütülür ve parlaklaştırılır. Son aşamaya gelindiğinde ise ağız kısımlarında karborondum veya elmas kaplı kesicilerden faydalanılarak takım aleti şekline getirilirler. Elde edilen takım aletlerinin içeriğinde %80 oranında tungusten karbit, %20 oranında ise kobalt ve eser miktarlarda diğer metaller bulunmaktadır. Üretilen bu aletler oldukça sert ve yüksek sıcaklıklara dayanıklı aletlerdir.

Kobaltın süper alaşım olarak en çok kullanımı gaz türbin jeneratörleri ve jet motor türbinleridir. Aynı zamanda kobalt malzemeleri aşınmalardan koruma, manyetiklik kazandırma ve çeşitli mekanik uygulamaların geliştirilmesi amacı ile alaşımlarda kullanılmaktadır. Alaşım elementi olarak uygulama gördüğü alanların bazıları; takım çelikleri, yüksek hız çelikleri, kesici uçlar ve elmas takımları olarak sıralanabilir. Nikel, kobalt, alüminyum, demir karıştırılarak 'Alnico' denilen ve farklı bir etki olarak manyetiklenme gücü olan alaşımın oluşturulmasında kullanılır. Kobalt paslanmaz ve manyetik çelik üretiminde, oldukça sağlam ve oksitlenmeye karşı dirençli olması sebebiyle, elektrolizle kaplama uygulamalarında da kullanılmaktadır. Porselen ve cam üretimlerinde, sürekli ve parlak mavi renk eldesinde kobalt tuzları kullanılmaktadır (Atabey, 2015).

2.6. Kobaltın Sağlığa Etkisi

Canlıların beslenmesinde öneme sahip kobalt elementi somon, sardalye ve yumurtada bulunmaktadır. Kobalt vücutta 80-300 mg arası bir değerde bulunmaktadır. Vücutta depolandığı yerler; karaciğer, böbrek, dalak, pankreas ve kırmızı kan hücreleridir. Kobaltın vücutta yapı taşı olarak yer alması ile anemiyi engellediği tespit edilmiştir. Bunlara ek olarak B12 vitamininin halsizlik, sindirim kolaylığı ve kas sorunlarının giderilmesinde etkisi vardır.

Çeşitli bölgelerde su ve topraklarda kobalt elementinin fazla olması durumunda endemik guatr sebebi olduğu, normal değerlerde olduğu yerlerde ise guatr rahatsızlığının tespit edilmediği belirtilmektedir.

Kanser tedavisinde kobalt-60 izotopu kullanılmaktadır. Kobalt günlük beslenme ihtiyacımızda oldukça az bir alan teşkil eder ve sinir düzenlemesinde, kırmızı kan hücrelerinin üretiminde kullanılan B12 vitamininin bileşenidir. Nadiren sert metalin sebep olduğu meslek hastalığına rastlanılsa da, bahsedilecek hastalık; Kobalt Akciğeri, Sert Metal Pnömonyozisi olarak anılır. Sert metal tozlarının solunumuyla alınması, kesilmesi, bilenmesi, kuyu delinmesi, pırlanta parlatma ve üzerinin kaplanması gibi uygulamalar nedeniyle oluşmaktadır.

Kobalt tuzlarının deri ile teması veya havadaki toz halinde olan kobaltın solunması ile kobalt zehirlenmesi meydana gelebilmektedir. Element kobalt toz halinde alınarak akciğerlerde çözünmesinin ardından kana ve idrara karışır. Suda çözünebilir kobalt bileşikleri ağız yoluyla alındığında %75 oranında olan kısmı tekrar geri atılırken kalan kobalt kan, böbrek, karaciğer, akciğer, bağırsak ve testislerde toplanmaktadır.

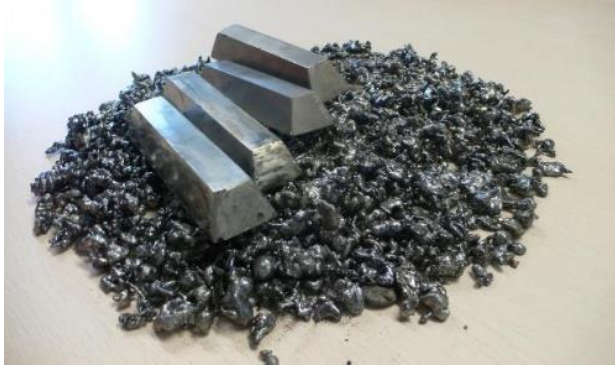
Uzun süreler boyunca kobalt tozu solunduğunda, kronik bronşite ve alerjik reaksiyonlara sebep olmasına rağmen kobalt sebepli deri tahrişi ve hastalıklar yaygın değildir, nadiren rastlanmaktadır (Atabey, 2015).

2.7. Nikel (Ni)

2.7.1. Nikelin Tarihçesi

Nikel yakın zamanlara kadar hakkında bilgi sahibi olunmayan metaller arasındadır. Eski dönemlere ait paralar hakkında çalışmalar yapan günümüz arkeologları yüzyıllar önce üretilen Bakterian paralarının nikel içerdiğini ispatlamışlarsa da bunları üretenlerin paranın bileşimine katılan metalleri tek tek tanımadıklarını söylemektedirler.

Nikelin keşfedilişi İsveçli Cronstedt sayesinde 1751 yılında gerçekleşmiştir. 73 yıllık bir aradan sonra kullanılmaya başlanmıştır. Avusturyalı Gersdorff ilk metalürjik tesisi 1824 yılında kurmuştur. Nikelin diğer metaller arasında kendine yer bulabilmesi ve nikel endüstrisinin gelişimi, Garnier tarafından 1865’de Yeni Kaledonyadaki oldukça önemli yatakların keşfedilmesinden sonra olmuştur. Günümüzde nikel tüm endüstriyel alanlarda demirden sonra en fazla kullanılan metal durumuna gelmiştir (Caner, 1970).



Şekil 2.2. Nikel elementi

2.7.2. Nikelin Kimyasal Özellikleri

Nikel doğada esas olarak arsenik, antimon ve kükürt ile birlikte bulunmaktadır. Örneğin ‘Millerit’ (NiS) esas olarak NiAs olarak adlandırılan kırmızı bir nikel cevheri olup, başlıca NiSb, NiAs₂, NiAsS ve NiSbS gibi çeşitli bileşik yapılarından elde edilmektedir. Ticari olarak bulunduğu en önemli kaynaklar ise, değişken bileşimli magnezyum – nikel silikat olan garnierit ve %3 ila %5 oranında nikel içeren demir minerali olan piratitin

(Fe_nS_{n+1})'in belirli çeşitleridir. Elementel nikel birçok meteorda demirle alaşım halinde bulunur ve dünyanın ekvator kuşağında ciddi miktarlarda rezerve sahip olduğu bilinmektedir. Nikelin metalürjisi ayrıntılarında oldukça karmaşıktır ve bunların çoğu işlenmekte olan belirli cevhere göre büyük farklılıklar göstermektedir. Genelde cevher Ni_2S_3 'e dönüştürülür, bu da havada yanarak NiO şekline gelir ve bu karbon ile indirgenerek metal halini alır. Bazı yüksek saflıkta nikel, karbonil işlemiyle yapılır; karbon monoksit, 50 °C'da ve normal basınç altında saf olmayan nikel ile veya daha zor koşullar altında nikel – bakır ile reaksiyona girerek metalin %99,9 ila %99,99 uçucu olduğu $Ni(CO)_4$ verir, saflık 200 °C' termal bozunma ile elde edilmektedir.

Nikel gümüş – beyaz rengindedir, yüksek elektriksel ve termal iletkenliğe sahiptir. Nikelin erime noktası 1452 °C'dir ve şekillendirilebilir, dövülebilir, aynı zamanda parlatılabilir bir metaldir. Kompakt olduğunda normal sıcaklıklarda hava ve suya karşı oldukça dirençlidir ve bu nedenle genellikle elektrolizle koruyucu kaplama işlemlerinde tercih edilmektedir. Nikel flor ile oldukça yavaş reaksiyona girdiğinden, metal ve bazı alaşımlar, F_2 ve diğer aşındırıcı florürleri işlemek için kullanılır. Nikel ferromanyetiktir ancak demir kadar değildir (Cotton ve ark., 1999). Nikel elementine ait temel özellikler, fiziksel özellikler ve atom özellikleri Çizelge 2.3'de detaylı bir şekilde bu anlatılanlara ek olarak verilmiştir. Aynı zamanda nikelin kimyasal özellikleri başlığı altında değinilmesi gereken diğer konulardan olan, nikel elementinin yükseltgenme basamakları ve stereokimyası konuları Çizelge 2.4'de açıklanmıştır.

Çizelge 2. 3. Nikel elementinin özellikleri (Atabey, 2015)

Temel Özellikler	
Atom numarası	28
Element serisi	Zayıf metaller
Grup, periyot, blok	10, 4, d
Görünüş	Parlak, metalik ve gümüş
Atom kütlesi	58,6934 g/mol
Elektron dizilimi	[Ar] 3d ⁸ 4s ²
Enerji seviyesi başına elektronlar	2, 8, 16, 2
CAS kayıt numarası	7440-02-0
Fiziksel Özellikleri	
Maddenin hali	Katı
Yoğunluk	8,908 g/cm ³
Sıvı haldeki yoğunluğu	7,81 g/cm ³
Ergime noktası	1728 ⁰ K, 1455 ⁰ C
Kaynama noktası	3186 ⁰ K, 2913 ⁰ C
Ergime ısısı	17,48 kJ/mol
Buharlaşma ısısı	377,5 kJ/mol
Isı kapasitesi	26,07 J/(mol.K)
Atom Özellikleri	
Kristal yapısı	Yüzey merkezli kübik
Elektronegatifliği	1,91 Pauling ölçeği
İyonlaşma enerjisi	1737,1 – 21753 – 3,3395 kJ/mol
Atom yarıçapı	135 pm
Kovalent yarıçapı	121 pm

Çizelge 2.4. Nikel elementinin yükseltgenme basamakları ve stereokimyası (Cotton ve ark., 1999)

Yükseltgenme Basamağı	Koordinasyon Sayısı	Geometri	Örnekler
Ni ⁰	2	Düzlemsel	Ni(1,3-diarylimidazolyidene) ₂
	3	?	Ni[P(OC ₆ H ₄ -O-Me) ₃] ₃
	4	Tetrahedral	Ni(PF ₃) ₄ , [Ni(CN) ₄] ⁴⁻ , Ni(CO) ₄
	5	?	NiH[P(OEt) ₃] ₄ ⁺
Ni ^I , d ⁹	4	Tetrahedral	Ni(PPh ₃) ₃ Br
Ni ^{II} , d ⁸	3	Düzlem Üçgen	[Ni(NPh ₂) ₃] ⁻ , Ni ₂ (NR ₂) ₄
	4 ^a	Kare	NiBr ₂ (Pet ₃) ₂ , [Ni(CN) ₄] ²⁻
	4 ^a	Tetrahedral	[NiCl ₄] ²⁻ , NiCl ₂ (PPh ₃) ₂
	5	Kare düzlem	[Ni(CN) ₅] ³⁻ , BaNiS
	5	Üçgen bipiramit	[Ni(CN) ₅] ³⁻ , Ni(SiCl ₃) ₂ (CO) ₃
Ni ^{III} , d ⁷	6 ^a	Oktahedral	[Ni(NCS) ₆] ⁴⁻ , KNiF ₃ , NiO
	6	Üçgen Prizma	NiAs
	5	Üçgen bipiramit	NiBr ₃ (PR ₃) ₂
Ni ^{IV} , d ⁶	6	Oktahedral	[Ni(diars) ₂ Cl ₂] ⁺ , [NiF ₆] ³⁻
	6	Oktahedral	{Ni[Bu ₂ (dte)] ₃ } ⁺ , K ₂ NiF ₆

2.7.3. Nikel (II) Kompleksleri, d^8

Nikel (II)'nin hidroksit, karbonat, oksalat veya nitratı ısıtıldığında kaya tuzu yapılı yeşil bir katı olan Nikel (II) Oksit oluşur. Suda çözünmez ancak asitlerde kolayca çözünür.

Hidroksit $Ni(OH)_2$, alkali hidroksitlerin eklenmesiyle Ni(II) tuzlarının sulu çözeltilerinden çöktürülebilir, bu da uzun süreli depolamada kristalleşen hacimli yeşil bir jel oluşturur. Amin komplekslerinin oluşumu nedeniyle asitte ve ayrıca sulu amonyakta kolayca çözünür. $Ni(OH)_2$ amfoterik değildir.

Ni^{2+} 'nin sulu çözeltilerine sülfür iyonlarının eklenmesiyle siyah NiS çöker. Bu başlangıçta asitte serbestçe çözünür, ancak CoS gibi havaya maruz kaldığında $Ni(OH)S$ nedeniyle kısa sürede çözünmez hale gelir. Ni, S ve BaS'nin füzyonu, siyah plakalar oluşturan $BaNiS_2$ 'yi verir. Bu ürün; metaliktir ve kare piramidal koordinasyonunda nikel sahipdir.

Dört nikel halojenürün tümü susuz halde bilinmektedir. En iyi şekilde dolaylı olarak yapılan florür dışında, elementlerin doğrudan reaksiyonu ile hazırlanabilirler. $NiF_2 \cdot 3H_2O$ veren florür hariç, tüm halojenürler suda çözünür ve sulu çözeltilerden heksahidratlar olarak kristalize edilebilirler. Katı $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, $trans-[NiCl_2(H_2O)_4]2H_2O$ yapısına sahipdir ancak çözeltilerde heksaakua iyonu verir. Vakumda ısıtıldığında, sarı bir katı olarak susuz $NiCl_2$ oluşur. Nikel Klorür çözeltilerine fazla Cl^- eklenmesi, tetrahalo iyonları gibi diğer +2 yükseltgenme basamağındaki metaller gibi tetrahedral olan $NiCl_4^{2-}$ iyonu verir (Cotton ve ark., 1999).

2.7.4. Nikelin Bulunuşu

Yeryüzünün % 0,008 kadarlık bir kısmı nikelde oluşmaktadır. Nikel, çekirdeğin oldukça derin bölgelerinde oksijen, silis, demir ve magnezyumun ardından en çok bulunan beşinci elementtir. İlki, ana mineralleri limonit $(Fe, Ni)O(OH)$ ve garniyerit $(Ni, Mg)_3Si_2O_5(OH)$ lateritik şeklinde sıralanan yataklardır. İkincisi ise temel minerali pentlandit $(Ni, Fe)_9S_8$ denilen magnetik sülfür yataklardır. Çoğunlukla nikel minerallerinin bulunuş şekli kesif kütle, agrega durumunda, yuvarlak böbreğimsi ve salkımsıdır. Renkleri ise açık, sarımsı, yeşilimsi ve koyu kahverengi olarak sıralanabilir.

Nikel minerallerinin en önemlileri; Milerit (NiS), Nikelin (NiAs), Garniyerit (Ni, Mg)₃Si₂O₅(OH)₄, Pentlandit (Ni, Fe)₉S₈, Anaberjit ((NiCO)₃(AsO₄)₂.8H₂O), Kloantit (NiAs₂₋₃) şeklinde belirtilmektedir.

Dünyadaki nikel üretiminin %30'unu Kanada'nın Sudbury isimli bölgesi karşılamaktadır. Bugün ise tüm nikel ait rezervlerin %40' ı Rusya'nın Norilsk bölgesinde bulunmaktadır. Farklı büyük nikel yataklarının bazıları ise Fransa, Çin, Küba, Yeni Kaledonya ve Endonezya'dadır. Ultrabazik kayaçların çok miktarda yağış ile yıkanmasıyla ortaya ikincil olarak zenginleştirilmiş lateritik yataklar çıkmaktadır. Bu yatakların çoğu tropikal bölgelerde bulunmaktadır. Bir süredir yapılmakta olan çalışmalar sonucu, Türkiye'nin batı bölgesi Manisa Çaldağ, Gördes ile Turgutlu ve Eskişehir Mihaliççik nikel çıkarma yerleri olarak bilinmektedir (Atabey, 2015).

2.7.5. Nikelin Kullanımı

Nikel kullanım alanı oldukça geniş pelet, toz, levha ve külçe şekillerinde satılan bir metaldir. Tüm bu çeşitlerine rağmen genişleme süreci devam etmektedir. Nikelin kullanılabilmesi ancak %85'lik bir kısmının farklı metallerle alaşım oluşturmaya ve bu şekilde çeşitli özellikler kazandırılmasına bağlıdır. 19. yüzyıl döneminde, farklı ülkelerde para yapımında nikel ve bakır alaşımının kullanımının yaygın olduğu bilinmektedir.

Nikel yapısına katıldığı malzemelere önemli nitelikler ve güçlülük kazandırmaktadır. Bu malzemelerin bazılarının kullanım alanları ise; altyapılar, haberleşme, çevre koruma, enerji arzı, kimyasal üretimi, su arıtma ve gıda hazırlama gibi pek çok alan sıralanabilir. Bozuk para yapımında, Alman gümüşü ve kimyasal araç gereçlerin üretiminde nikelin havaya karşı gösterdiği oksitlenme direncinden yararlanılmaktadır. Genellikle demir ve bakır maden ocaklarında bulunan nikelin ticari adı pentlandittir. Nikel alaşımlara karşı direnç gösteren alaşımların eldesinde, paslanmaz çelik üretiminde, deniz sularından tatlı su eldesinde bulunan tesislerde kullanılmaktadır.

Nikel kaplama aşınmaya karşı oldukça dayanıklı olması sebebiyle diğer metalleri koruyuculuğu bulunmaktadır, bu nedenle elektrolizle kaplama uygulamalarında tercih

edilmektedir. Saf nikelin kullanım alanları; alkali pillerde, elektrolitik kaplamalarda kimyasal katalizör olarak, mıknatıslarda, pillerde, makine parçası, elektrik fişlerinde ve tıbbi protezlerde kullanım imkanı sağlamaktadır.

Mutfak gereksiniminin çoğu nikelde üretilmiştir. Nikel ve bakır alaşımları süt ve gıda ürünlerinin muhafaza edildiği kaplarda, kimya sanayinde ve petrol endüstrisinde fayda sağlamaktadır (Atabey, 2015).

2.7.6. Nikelin Sağlığa Etkisi

Nikel elementinin en fazla bulunduğu gıdalar; soya, ıstiridye, kayısı, çikolata, fındık, sarımsak, mercimek, kakao, ıspanak, olarak belirtilmektedir.

Nikelin orta düzeyde zehirleyici etkisi vardır, ancak tespit edilen biyolojik fonksiyonu yoktur. Nikelin organik haldeki şekli, inorganik haldeki şekline göre daha çok zehirleyicidir. Deri tahrişi gibi etkilerinin dışında oldukça kanserojen bir metaldir ve kalp, damar sistemine zarar vermektedir.

Nikel karbonilin sebep olduğu hastalıklar; sindirim sistemi şikâyetleri, baş ağrısı, öksürük, yorgunluk ve komadır. Nikel karbonil dahil olmaksızın meydana getirdiği hastalıklar ise; egzama, astım, sinüsit, kontakt dermatitis, burun ve akciğer kanseri olduğu bilinmektedir.

Havada bulunan nikel bileşiklerinin solunum yoluyla vücuda alınmasıyla, bu savunma sistemiyle bağlantılı olarak; hücre sayısında artış, immünite baskısında düşüş, solunum borusu tahribatı, tahrişi, silia aktivitesi, alveoler makrofaj gibi normal olmayan etkiler meydana gelebilir. Atmosferdeki nikel uzun zaman maruz kalma ile alakalı kesin kanıtlar olmasa da nikel ile ilgili işlerde çalışanlarda astım ve benzeri sağlık sorunları olmakla birlikte, gırtlak ve burun kanserine de sebep olduğu ispatlanmıştır. Güvenlik sınırının belirlenmesi kanserojen etkisinden dolayı mümkün olmamaktadır.

2.8. Kompleks Oluşumunu Etkileyen Faktörler

Metal iyonları farklı ligantlarla çok sayıda birleşim ve kararlılıkta kompleksler oluşturmaktadırlar. Ligantın doğası ve metal iyonu kompleks oluşumuna doğrudan bağlıdır. Kompleks kararlılığına temelde iyonlaşma enerjisi ve büyüklüğü, aynı zamanda metal iyonunun yükü de etki eder. İki metal iyonu yaklaşık aynı elektronik düzene sahipse, değerliği büyük olan, değerliği aynı olan metal iyonundan iyon çapının küçük olduğu belirlenen metal iyonu daha kararlı kompleks oluşturur.

İyonlaşma enerjisi artan metallerin komplekslerinin kararlılığı da artar. İyonik potansiyel = yük / yarıçap'dır.

Ligantın etki ettiği kompleksin kararlılığına verici (donör) atomun doğasının bağlı olduğu bilinmektedir. Birebir benzerlikteki verici atoma sahip ligantlar arasındaki ligantın bazikliği kompleks oluşumunda önem kazanmaktadır. Konjuge asidin ayrışım sabiti küçüldükçe bu da ligantın bazikliğinin artması anlamına gelmektedir, böyle bir durumda meydana gelen kompleksin kararlılığı aynı oranda büyük olmaktadır. Bir başka kararlılığı arttıran etken ise ligantın şelat oluşturabilme özelliğidir. Halkaya dahil olan üye sayısı ve halka sayısı arttıkça kararlılık artmaktadır. 5-6 üyeli şelatlar en kararlı olanlardır. π elektronlarının serbesitesi de ligantın kararlılığını etkilemektedir. Hareket alanı genişleyen π elektronlarının kararlılığı da artmaktadır. Kararlılığı etkileyen diğer bir faktör ise ligantın geometrik durumudur. Düz zincire sahip ligantlar dallanmış ligantlardan, küçük hacime sahip ligantlar büyük hacimli ligantlardan daha kararlı kompleks oluşturmaktadırlar. Elektron verme özelliğine sahip maddeler (donör) baz, elektron alma özelliğine sahip maddeler (metal) asit olarak adlandırılmaktadır.

Sert yapıya sahip metal atomu (sert asit), sert yapıdaki donör atomu ile (sert bazla); yumuşak yapıya sahip metal atomu (yumuşak asit), yumuşak yapıdaki donör atomu ile (yumuşak baz) daha kararlı kompleks oluşturmaktadır.

Sert metaller; periyodik tablonun sol tarafında yer alan metallerdir, küçüktürler, elektron bulutları kolay polarize olmaz ve pozitif yük yoğunlukları (q^+/r) büyüktür. Pearson'ın

adlandırmasına göre bu metaller sert asitlerdir, bunlara bağlanan ligantlar ise sert bazlardır. Cr^{3+} , Sc^{3+} , Fe^{3+} , H^+ , gibi sert asitler; H_2O , RNH_2 , NH_3 , OH^- , O^{2-} , gibi sert bazlarla, elektron çifti veren oksijen ve azot atomu bulunduran moleküllerle daha kararlı kompleks vermektedirler. Yumuşak metaller ise; yarıçapları daha büyüktür, periyodik tablonun sağ tarafında bulunurlar, kolay polarizlenebilir olduklarından bu tip metaller ve ligantlar yumuşak bazlar ve yumuşak asitler olarak adlandırılmaktadırlar. I^- , CN^- , SCN^- , H^- , gibi yumuşak ligantlar, Ag^+ , Pd^{2+} , Pt^{2+} , Cu^+ gibi yumuşak asitlerle oldukça kararlı kompleksler oluşturmaktadırlar.

Kovalent karakteri yüksek olan bağların oluşumu yumuşak asitler ve bazların sert asit ve bazlardan daha çok polarizlenebilme yeteneğine sahip olmalarından dolayı aralarındaki etkileşimden meydana gelmektedir. Halbuki sert asit ve bazların etkileşmesiyle iyonik karakterli bağlar oluşmaktadır.

Tepkime şartlarının belirlenmesinde ve tepkime yönüyle ilgili tahminlerde sertlik yumuşaklık kullanışlıdır. Yükseltgenme basamağı büyük olan Cr^{3+} gibi metaller genellikle sert asit yapısında olup, OH^- ve O^{2-} gibi sert bazlarla kararlı bileşikler oluşturmaktadırlar (Ölmez, 2008).

2.9. Metal Komplekslerinin Kullanım Alanları

Metal komplekslerinin oldukça geniş bir kullanım alanı bulunmaktadır. Analitik kimya ve biyokimya bu alanlardan bazılarına örnek olarak verilebilir. Kompleks bileşiklerinin günümüzde endüstrideki kullanımı da oldukça yaygınlaşmıştır.

Metal komplekslerinin analitik kimya alanındaki kullanım amacı; metallerin tanınması, ekstraksiyonla ayrılması, ortamdan uzaklaştırılması ve miktar tayini olarak sıralanabilir. Metallerin kompleks oluşumu ile çözünmesi veya çökmesinden aynı zamanda ligantlarla oluşturdukları renkli komplekslerden yararlanılarak tanımlanması yapılabilmektedir. Metallerin uygun ligantlarla oluşturdukları şelatlar hem klasik analitik yöntemlerle hem de özellikle kromatografik ve spektrofotometrik analiz gibi yöntemlerle miktar tayini yapılırken kullanılmaktadır. Metallerin kompleksleri olarak uygun çözücüler vasıtasıyla

organik faza ekstraksiyonu ile bölünmeli ya da ortamdan uzaklaştırılması gerçekleştirilebilmektedir.

Metal komplekslerinden tıpta, hastalıkların teşhis ve tedavisinde faydalanılmaktadır. Teknesyuma ait şelatların kompleksleri iskelet sistemi, beyin ve kalp gibi yüksek duyarlılıklı sintigrafik çalışmalarda kullanılmaktadır. Antiviral etki gösteren bazı metal kompleksleri de belirlenmiştir. Bu sebeple kanser tedavisi başta olmak üzere farklı çokça hastalığın giderilmesinde metal kompleksleri kullanılmaktadır. Bunların yanı sıra metal iyonlarının belirli maddeler ile meydana getirdiği komplekslerin hem ilaç aktivitelerini arttırmada hem de yan etkiyi azaltmada başarılı olduğu tespit edilmiştir. Uygun ligantlarla oluşturulan komplekslerden, vücuda zararlı seviyede bulunan metalleri uzaklaştırma amacı ile yararlanılmaktadır. Metal kompleksleri tekstil sanayinde boyar madde olarak uygulama alanı sunmaktadır. Özellikle suda çözünmeyen metal kompleksleri ile lifler boyanabilmektedir.

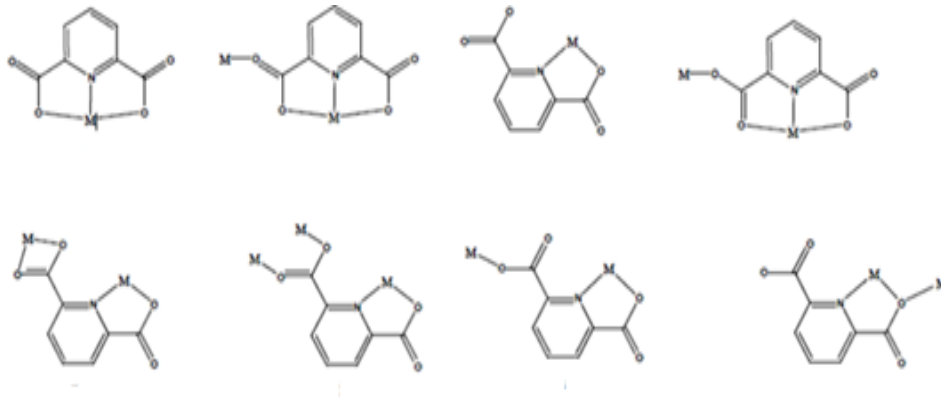
Güneş pillerinde ise yüksek absorpsiyona sahip olma özelliği sebebi ile metal kompleksleri yarı iletken olarak işlev sağlamaktadır.

Metal komplekslerinin lüminesans özelliği gösterebilmesi onları oksijen sensörü olarak kullanmaya olanak sağlamıştır. Oksijen molekülü metal kompleksin lüminesans etkisinde azalmaya yol açar, oksijen analizi bunun ölçülmesi ile yapılabilmektedir. Metal komplekslerinden fotoğraf basma işleminde de fayda sağlanmaktadır. Termal boya transferi uygulama yöntemi ile üretilen fotoğraflarda boyar madde kullanılması, geçiş metallerinin farklı boyalar ile oluşturdukları kararlı şelat bileşikleri sayesinde yapılmaktadır. Bir diğer kullanım alanı ise CD'lerin verilerini barındıran yüzeyde de metal komplekslerinin kaplama imkânı sunmasıdır. Son olarak elektronik kaplamalarda, kaplamanın kalitesini yükseltmek ve düzgün yüzey oluşturabilmek amacı ile de metal kompleksleri kullanılmaktadır (Arslan, 2005).

2.10. Tez Çalışmasında Kullanılan Ana Ligant 2,6-Piridindikarboksilik Asit

Dipikolinik asit; bakterilerin endosporlarında bulunup vejetatif hücrelerinde bulunmayan bir kimyasal madde olarak tanımlanmaktadır. Bakteriyal endosporların belirlenmesi için kimyasal yöntemler sıklıkla dipikolinik asit (DPA, 2,6-Piridindikarboksilik asit) tespitine dayanır. DPA, bacillus anthracis'in spesifik ve evrensel bir bileşenidir. DPA, kuru spor kütlelerinin %5-14'ünü kapsamaktadır (Murrell, 1969). Şarbon hastalığının sebebi olarak bacillus anthracis bilinmektedir. Bacillus anthracis sporları aynı zamanda biyolojik savaş ajanı olarak tanınırlar. Bu şekilde tanınmalarının sebebi ise; en negatif çevre şartlarındaki uzun süreli ömürleri ve insanlar üzerindeki ölümcül reaksiyonlarıdır. Belirtilenlere göre dipikolinik asit saptanması bacillus anthracis sporlarının tespitinde çok önemli bir yere sahiptir. 1936 senesinde ilk kez biyolojik sistemlerde keşfedilmiş (Udo, 1936), olan dipikolinik asitin bu günlerde bacillus anthracis'in en önemli bileşeni olduğu söylenmektedir (Edgecombe ve ark., 1994).

Metal komplekslerinin oldukça farklı ve çok sayıda koordinasyon türleri sağlaması 2,6-piridindikarboksilik asitle piridin halkasının merkezinde ve iki tane karboksilat grubu içerisinde 120°'lik açı olmasıdır. N-donörü bulunduran ve çoklu karboksilat gruplarında bir üye olarak bulunan bu ligant, iki benzersiz yapısal durumu bakımından birden çok sentezin öncüsü olmuştur. İlki ligantın dört oksijen atomu ve bir azot atomundan olmak üzere beş olası bağlanma noktası vardır. İkinci olarak ise karboksil gruplarının sterik yönelimi, şekil 3' de çeşitli pozisyonlarda metal iyonlarıyla birleşebilmesini mümkün hale getirmektedir (Wang, 2004).



Şekil 2. 1. 2,6-Piridin dikarboksilik asit için olası metal bağlama yerleri

2,6-piridindikarboksilik asit (H₂L) geçiş metallere ya metal merkezlerinin birbirleriyle karboksilat koprusu vasıtasıyla dimerik veya polimerik kompleksler meydana getirme amacıyla iki dişli olarak ya da metal iyonuna şelat oluşturma amacı ile u dişli olarak (O,N,O') bağlanmaktadır (Aghabozorg, 2008).

Analitik kimyada dipikolinik asit (Kanai, 1990), nükleer reaktörlerin arıtılması, inhibisyon uygulamaları, ve biyolojik aktivite gibi alanlardaki uygulamaları ile tanınmaktadır (Bailey ve ark., 1965, Setlow, 1993).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

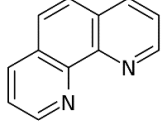
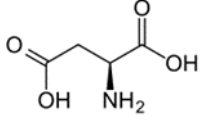
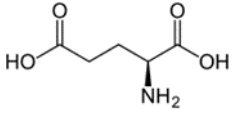
3.1. Materyallar

Komplekslerin sentezinde, NiCl₂.6H₂O (Aldrich), CoCl₂.6H₂O (Aldrich), 2,6-PDCA (Sigma), 1,10-fenantrolin monohidrat (Merck), aspartik asit (Sigma), glutamik asit (Sigma), NaOH (Sigma-Aldrich), etil alkol (Merck) ve çözücü olarak da saf su kullanılmıştır.

3.2. Kullanılan Cihazlar

1. Sentezlenen komplekslerin tek kristal X-ışınları Sinop Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezinde alındı. Verilerin toplanmasında grafit monokromatörlü Photon III C14 dedektörlü Bruker D8 Quest difraktometresi kullanıldı.
2. FT-IR spektrumları 4000–400 cm⁻¹ frekans aralığında Shimadzu Prestige 21 FT-IR ATR spektrofotometresi ile Bursa Uludağ Üniversitesi Kimya Bölümünde alındı.
3. UV-vis. soğurma spektrumları Bursa Uludağ Üniversitesi Kimya Bölümünde Varian Cary 50 UV-vis. spektrofotometresi ile 200-800 nm dalga boyu aralığında tarandı.
4. Erime noktaları, Buchi 540 erime noktası tayin cihazı kullanılarak belirlendi.
5. Komplekslerin elementel (C, H ve N) analizleri Costech ECS 4010 marka Elementel Analiz cihazı ile Giresun Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezinde yapıldı.

Çizelge 3.1. İkincil ligant olarak kullanılan bileşikler

Ligant	Molekül Kütlesi (g/mol)	Formül	Kimyasal Yapı
1,10-fenantrolin monohidrat	198,23	$C_{12}H_8N_2H_2O$	
Aspartik asit	133,10	$C_4H_7NO_4$	
Glutamik asit	147,13	$C_5H_9O_4$	

3.3. Komplekslerin Sentezi

$C_{19}H_{13}N_3NiO_5 \cdot H_2O$

$NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (1 mmol, 0,2376 g) 10 mL suda çözüldü. Üzerine 10 mL suda çözülmüş 2,6-PDCA (0,5 mmol, 0,0835 g) eklendi. 60 C⁰'de 1 saat karıştırıldı. Oluşan yeşil renkli çözeltiye 10 mL 1,10-fenantrolin (1 mmol, 0,1982 g) eklendi. Karışım 60 C⁰'de 3 saat boyunca ısıtıldı ve kristallenmeye bırakıldı. 1-2 hafta sonra mavi renkli kristaller elde edildi.

$C_{14}H_{12}N_2NiO_{11}$

$NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (1 mmol, 0,2376 g) 10 mL suda çözüldü. Üzerine 10 mL suda çözülmüş 2,6-PDCA (0,5 mmol, 0,0835 g) eklendi. 60 C⁰'de 1 saat karıştırıldı. Oluşan yeşil renkli çözeltiye 10 mL aspartik asit (1 mmol, 0,1331 g) ve 10 mL glutamik asit (1 mmol, 0,1471) ayrı olarak eklendi. Karışım 60 C⁰'de 3 saat boyunca ısıtıldı ve kristallenmeye bırakıldı. 1-2 hafta sonra mavi renkli kristaller elde edildi. Aspartik asit ve glutamik asidin Ni(II)'ye bağlanmadığı görüldü.

C₁₉H₁₃N₃CoO₅.2H₂O

CoCl₂.6H₂O (1 mmol, 0,1189 g) 10 mL suda çözüldü. Üzerine 10 mL suda çözülmüş 2,6-PDCA (0,5 mmol, 0,0835 g) eklendi. 60 C⁰'de 1 saat karıştırıldı. Oluşan açık turuncu renkteki çözeltiye 10 mL 1,10-fenantrolin (1 mmol, 0,1982 g) eklendi. Karışım 60 C⁰'de 3 saat boyunca ısıtıldı ve kristallenmeye bırakıldı. 1-2 hafta sonra turuncu renkli kristaller elde edildi.

C₁₄H₁₈N₅O₁₂Co₂

CoCl₂.6H₂O (1 mmol, 0,1189 g) 10 mL suda çözüldü. Üzerine 10 mL suda çözülmüş 2,6-PDCA (0,5 mmol, 0,0835 g) eklendi. 60 C⁰'de 1 saat karıştırıldı. Oluşan kahverengi çözeltiye 10 mL aspartik asit (1 mmol, 0,1331 g) ve 10 mL glutamik asit (1 mmol, 0,1471 g) ayrı olarak eklendi. Karışım 60 C⁰'de 3 saat boyunca ısıtıldı ve kristallenmeye bırakıldı. 1-2 hafta sonra kahverengi kristaller elde edildi. Aspartik asit ve glutamik asidin Co(II)'ye bağlanmadığı görüldü.

4. BULGULAR

4.1. Komplekslerin Sentezi ve Fiziksel Özellikleri

Sentezlenen komplekslerin renk, erime noktası, molekül kütlesi gibi bazı özellikleri çizelge 4.1’de verilmiştir. Elde edilen Ni(II) kompleksleri mavi renkli olup, Co(II) kompleksleri kırmızı-kahverengi ve turuncu renkli olarak elde edilmiştir. Sentezlenen komplekslerin yüzde verimleri ve elementel analiz sonuçları çizelge 4.2’de verilmiştir. Komplekslerin tümü kristal halinde sentezlenmiştir ve X-ışını kırınımı yöntemi ile yapıları aydınlatılmıştır.

Çizelge 4.1. Sentezlenen komplekslerin bazı fiziksel özellikleri

Kompleksler	Renk	E.N.(°C)	M.K. (g/mol)
[C ₁₉ H ₁₃ N ₃ NiO ₅ ·H ₂ O]	Mavi	> 310	440,05
[C ₁₄ H ₁₂ N ₂ NiO ₁₁]	Mavi	> 310	442,97
[C ₁₉ H ₁₃ CoN ₃ O ₅ ·H ₂ O]H ₂ O	Turuncu	> 310	458,28
[C ₁₄ H ₁₈ N ₅ O ₁₂ Co ₂]	Kırmızı-Kahverengi	> 310	566,19

Çizelge 4.2. Sentezlenen komplekslerin verimi ve elementel analiz sonuçları

Kompleksler	% Bileşim			% Verim
	C	H	N	
[C ₁₉ H ₁₃ N ₃ NiO ₅ .H ₂ O]	51,73 (51,85)	3,54 (3,43)	9,68 (9,54)	70
[C ₁₄ H ₁₂ N ₂ NiO ₁₁]	37,74 (37,96)	2,87 (2,73)	6,19 (6,32)	71
[C ₁₉ H ₁₃ CoN ₃ O ₅ .H ₂ O].H ₂ O	49,87 (49,79)	3,85 (3,73)	9,29 (9,16)	78
[C ₁₄ H ₁₈ N ₅ O ₁₂ Co ₂]	29,48 (29,69)	3,35 (3,20)	12,44 (12,36)	83

^aHesaplanan değerler parantez içinde verilmiştir.

4.2. X-ışını Kırınımı Çalışmaları

4.2.1. [Ni(pdca)(phen)H₂O] (Akua(1,10-fenantrolin)2,6-piridindikarboksilatonikel(II))

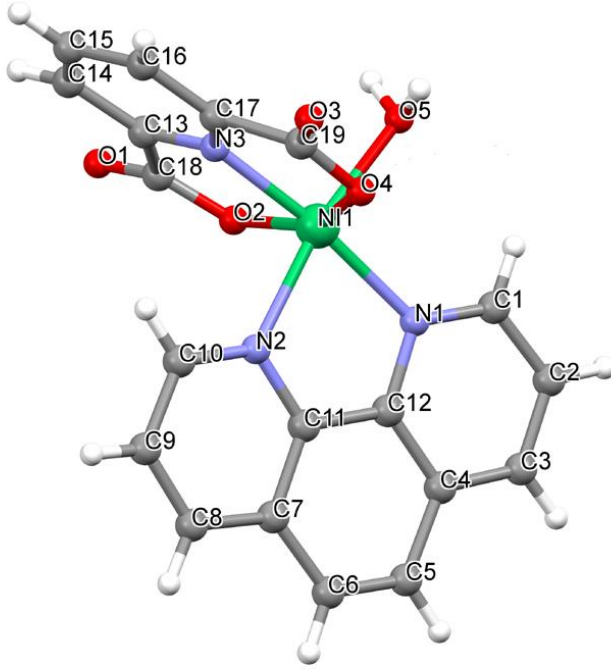
Kristal sistemi monoklinik olan [Ni(pdca)(phen)H₂O] kompleksi birim hücrede on iki (12) molekül içerir. Komplekse ait kristalografik veriler, seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları ve hidrojen bağları listesi Çizelge 4.3. ve Çizelge 4.4'de verilmektedir.

Çizelge 4.3. [Ni(pdca)(phen)H₂O] kompleksine ait kristalografik veriler

Kimyasal Formül	C ₁₉ H ₁₃ N ₃ NiO ₅ .H ₂ O
Formül Kütlesi	440,05
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	P21/c
a (Å)	10,6828 (15)
b (Å)	27,275 (4)
c (Å)	19,229 (3)
α (°)	90
β (°)	104,835(4)
γ (°)	90
Birim hücre hacmi, <i>v</i> (Å ³)	5416,1 (14)
Birim hücredeki molekül sayısı, <i>Z</i>	12
Hesaplanan yoğunluk, <i>ρ</i> (g cm ⁻³)	1,619
Elektron sayısı, <i>F</i> (000)	2712,0
Çizgisel soğurma katsayısı, <i>μ</i> (mm ⁻¹)	1,119
Kristal boyutları (mm)	0,14 × 0,09 × 0,08
Veri toplama sıcaklığı, <i>T</i> (K)	296
<i>T</i> _{min} ; <i>T</i> _{max} .	0,886; 0,914
<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i> aralığı (°)	14, 36, 25
Parametre sayısı	820
Toplanan yansıma sayısı	13426
Bağımsız yansımalar (<i>R</i> _{int})	0,068
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)]	0,0395
<i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0,118
<i>F</i> ²	1,15
Δ <i>ρ</i> _{max} , Δ <i>ρ</i> _{min} (e Å ⁻³)	0.56, -0.60

Komplekste nikel (II) iyonuna üç dişli olarak koordine olan 2,6-PDCA ligandı ve iki dişli olarak koordine olan phen ligandı, nikel (II) iyonu çevresinde bozulmuş oktahedral geometri oluşturmaktadır (Şekil 4.1.).

Koordinasyon küresinde nikel (II) iyonuna şelat şeklinde koordine olan 2,6-PDCA ve phen ligantlarının şelat açılarının (N1–Ni–N2 79,84(11)°, N3–Ni–N2 93,89(10)°, N2–Ni–O2 93,01(9)°, N2–Ni–O4 91,25(9)°, N3–Ni–O2 78,69(11)°) olması koordinasyon geometrisinde bozulmaya neden olmaktadır.



Şekil 2.1. [Ni(pdca)(phen)H₂O] kompleksinin yapısı

Çizelge 4.4. [Ni(pdca)(phen)H₂O] kompleksinin seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları ve hidrojen bağları

Bağ uzunlukları		Bağ açıları	
N1—Ni1	2,059 (3)	N3—Ni1—N1	173.45 (11)
N2—Ni1	2,097 (3)	N3—Ni1—O5	96.29 (11)
N3—Ni1	1.968 (3)	N1—Ni1—O5	90.02 (11)
N4—Ni2	2.068 (3)	N3—Ni1—N2	93.89 (10)
N5—Ni2	2.108 (3)	N1—Ni1—N2	79.84 (11)
N6—Ni2	1.988 (3)	O5—Ni1—N2	169.78 (10)
N7—Ni3	2.069 (2)	N3—Ni1—O2	78.69 (11)
N8—Ni3	2.112 (2)	N1—Ni1—O2	99.60 (10)
N9—Ni3	1.987 (2)	O5—Ni1—O2	89.96 (10)
Ni1—O5	2.082 (2)	N2—Ni1—O2	93.01 (9)
Ni1—O2	2.104 (2)	N3—Ni1—O4	77.86 (10)
Ni1—O4	2.133 (2)	N2—Ni1—O4	91.25 (9)
Ni2—O10	2.065 (2)	O2—Ni1—O4	156.39 (9)
Ni2—O9	2.108 (2)	N6—Ni2—O10	98.57 (10)
Ni2—O7	2.134 (2)	N6—Ni2—N4	173.45 (10)
Ni3—O15	2.067 (2)	O10—Ni2—N4	87.98 (10)
Ni3—O14	2.110 (2)	N6—Ni2—O9	78.26 (10)
Ni3—O12	2.177 (2)	O10—Ni2—O9	89.18 (9)
		N4—Ni2—O9	102.05 (9)
		N6—Ni2—N5	94.06 (10)
		O10—Ni2—N5	167.37 (10)
		N4—Ni2—N5	79.39 (10)

Çizelge 4.4. [Ni(pdca)(phen)H₂O] kompleksinin seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları ve hidrojen bağları (devam)

Hidrojen Bağları (Å)

D—H···A	D—H	H···A	D···A	D—H···A
C2—H2···O16	0.93	2.28	3.207 (6)	172
C14—H14···O6 ⁱ	0.93	2.58	3.372 (5)	144
C28—H28···O12 ⁱⁱ	0.93	2.41	3.317 (5)	165
C40—H40···O9 ⁱⁱⁱ	0.93	2.53	3.314 (4)	143
C47—H47···O2 ^{iv}	0.93	2.48	3.298 (4)	147
O5—H5A···O7	0.76 (4)	1.97 (4)	2.711 (3)	167 (5)
O5—H5B···O18 ^v	0.84 (4)	1.93 (4)	2.715 (4)	154 (4)
O10—H10A···O4	0.84 (4)	1.85 (4)	2.677 (3)	172 (4)
O10—H10B···O17	0.80 (4)	1.94 (4)	2.701 (4)	157 (4)
O15—H15A···O13 ^{vi}	0.84 (4)	1.83 (4)	2.664 (3)	171 (4)
O15—H15B···O11 ^{vii}	0.79 (4)	1.95 (4)	2.746 (3)	176 (4)
O16—H16A···O11	0.81 (2)	2.08 (2)	2.874 (4)	169 (6)
O16—H16B···O14 ^v	0.81 (2)	2.08 (2)	2.883 (4)	167 (6)
O17—H17A···O3	0.84 (2)	1.98 (4)	2.748 (5)	152 (7)
O17—H17B···O1 ^{viii}	0.83 (2)	2.08 (2)	2.908 (6)	172 (7)
O18—H18A···O6 ^{viii}	0.83 (2)	1.96 (2)	2.780 (4)	169 (6)
O18—H18B···O17	0.84 (2)	2.51 (2)	3.335 (5)	170 (6)

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

4.2.2. [Ni(pdca)₂] (bis(2,6-piridindikarboksilatonikel(II)))

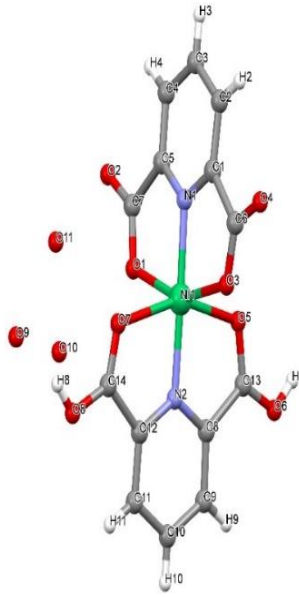
Triklinik sistemde kristallenen [Ni(pdca)₂] kompleksi birim hücrede dört (4) molekül içerir. Komplekse ait kristalografik veriler, seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları Çizelge 4.5. ve 4.6.'de verilmektedir.

Çizelge 5. [Ni(pdca)₂] kompleksine ait kristalografik veriler

Kimyasal Formül	C ₁₄ H ₁₂ N ₂ NiO ₁₁
Formül Kütlesi	442,97
Kristal Sistemi	Triklinik
Uzay Grubu	<i>P2(1)</i>
a (Å)	13,685 (5)
b (Å)	10,048 (4)
c (Å)	13,792 (5)
α (°)	90
β (°)	115,205 (9)
γ (°)	90
Birim hücre hacmi, <i>V</i> (Å ³)	1715,9 (12)
Birim hücredeki molekül sayısı, <i>Z</i>	4
Hesaplanan yoğunluk, ρ (g cm ⁻³)	1,715
Elektron sayısı, <i>F</i> (000)	904
Çizgisel soğurma katsayısı, μ (mm ⁻¹)	1,197
Kristal boyutları (mm)	0,09 × 0,14 × 0,16
Veri toplama sıcaklığı, <i>T</i> (K)	296
<i>T</i> _{min} ; <i>T</i> _{max} .	2,611; 28,364
h, k, l aralığı (°)	18, 13, 18
Parametre sayısı	273
Toplanan yansıma sayısı	4269
Bağımsız yansımalar (<i>R</i> _{int})	0,081
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)]	0,123
<i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0,173
<i>F</i> ²	1,023
Δρ _{max} , Δρ _{min} (e Å ⁻³)	0,117, - 0,042

Komplekste nikel (II) iyonuna üç dişli olarak koordine olan 2,6-PDCA ligandı nikel (II) iyonu çevresinde bozulmuş oktahedral geometri oluşturmaktadır (Şekil 4.2.).

Koordinasyon küresinde nikel (II) iyonuna şelat şeklinde koordine olan 2,6-PDCA ligandının şelat açılarının (N1–Ni1–O3 78,83 (8)°, N2–Ni1–O5 78,58 (9)°, N1–Ni1–O1 77,23 (8)°, N2–Ni1–O1 99,33 (8)° olması koordinasyon geometrisinde bozulmaya neden olmaktadır.



Şekil 4.2. [Ni(pdca)₂] kompleksinin yapısı

Çizelge 4.6. [Ni(pdca)₂] kompleksinin seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları

Bağ uzunlukları		Bağ açıları	
N1 Ni1	1.964 (2)	N1 Ni1 N2	176.42 (9)
N2 Ni1	1.973 (2)	N1 Ni1 O3	78.83 (8)
Ni1 O3	2.094 (2)	N2 Ni1 O3	104.63 (8)
Ni1 O5	2.103 (2)	N1 Ni1 O5	100.51 (9)
Ni1 O1	2.171 (2)	N2 Ni1 O5	78.58 (9)
Ni1 O7	2.196 (2)	O3 Ni1 O5	92.88 (9)
		N1 Ni1 O1	77.23 (8)
		N2 Ni1 O1	99.33 (8)
		O3 Ni1 O1	156.02 (8)
		O5 Ni1 O1	92.81 (9)
		N1 Ni1 O7	104.32 (8)
		N2 Ni1 O7	76.57 (9)
		O3 Ni1 O7	93.11 (8)
		O5 Ni1 O7	155.15 (9)
		O1 Ni1 O7	91.45 (8)
		C7 O1 Ni1	113.06 (17)
		C6 O3 Ni1	114.46 (17)
		C13 O5 Ni1	114.6 (2)
		C14 O7 Ni1	112.37 (18)

4.2.3. [Co(pdca)(phen)H₂O] .H₂O

(Aqua(1,10-fenantrolin)2,6-piridindikarboksilatokobalt(II) monohidrat)

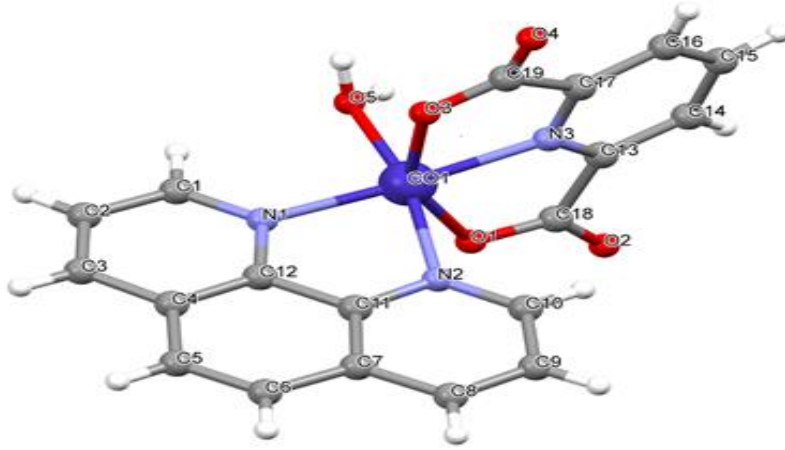
Triklinik sistemde kristallenen [Co(pdca)(phen)H₂O].H₂O kompleksi birim hücrede iki (2) molekül içerir. Komplekse ait kristalografik veriler, seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları ve hidrojen bağları listesi Çizelge 4.7. ve 4.8.'de verilmektedir.

Çizelge 4.7. [Co(pdca)(phen)H₂O] ·H₂O kompleksine ait kristalografik veriler

Kimyasal Formül	C ₁₉ H ₁₃ CoN ₃ O ₅ ·2(H ₂ O)
Formül Kütlesi	458,28
Kristal Sistemi	Triklinik
Uzay Grubu	<i>P</i> -1
a (Å)	7,826 (3)
b (Å)	9,281 (3)
c (Å)	14,069 (5)
α (°)	81,409 (12)
β (°)	81,264 (13)
γ (°)	73,109 (11)
Birim hücre hacmi, <i>v</i> (Å ³)	960,3 (6)
Birim hücredeki molekül sayısı, <i>Z</i>	2
Hesaplanan yoğunluk, ρ (g cm ⁻³)	1,585
Elektron sayısı, <i>F</i> (000)	470
Çizgisel soğurma katsayısı, μ(mm ⁻¹)	0,94
Kristal boyutları (mm)	0,09 × 0,05 × 0,04
Veri toplama sıcaklığı, <i>T</i> (K)	296
<i>T</i> _{min} ; <i>T</i> _{max} .	0,945; 0,963
h, k, l aralığı (°)	10, 12, 18
Parametre sayısı	289
Toplanan yansıma sayısı	4434
Bağımsız yansımalar (<i>R</i> _{int})	0,074
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)]	0,067
<i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0,173
<i>F</i> ²	1,11
Δρ _{max} , Δρ _{min} (e Å ⁻³)	0,65; -0,48

Komplekste nikel (II) iyonuna üç dişli olarak koordine olan 2,6-PDCA ligandı ve iki dişli olarak koordine olan phen ligandı, nikel (II) iyonu çevresinde bozulmuş oktahedral geometri oluşturmaktadır (Şekil 4.3.).

Koordinasyon küresinde nikel (II) iyonuna şelat şeklinde koordine olan 2,6-PDCA ve phen ligantlarının şelat açılarının (N3–Co1–O5 91,24 (17)°, N1–Co1–N2 78,30 (16)°, N3–Co1–O3 75,86 (15)°, N1–Co1–O3 95,42 (15)°, N2–Co1–O3 88,78 (17)°, N2–Co1–O1 89,89 (15)° olması koordinasyon geometrisinde bozulmaya neden olmaktadır.



Şekil 4.3. [Co(pdca)(phen)H₂O] .H₂O kompleksinin yapısı

Çizelge 6 [Co(pdca)(phen)H₂O].H₂O kompleksinin seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları ve hidrojen bağları

Bağ uzunlukları		Bağ açıları	
Co1—N3	2.039 (4)	N3—Co1—N1	171.28 (16)
Co1—N1	2.097 (4)	N3—Co1—O5	91.24 (17)
Co1—O5	2.101 (4)	N1—Co1—O5	90.43 (17)
Co1—N2	2.134 (4)	N3—Co1—N2	100.89 (16)
Co1—O3	2.144 (4)	N1—Co1—N2	78.30 (16)
Co1—O1	2.157 (4)	O5—Co1—N2	166.97 (17)
		N3—Co1—O3	75.86 (15)
		N1—Co1—O3	95.42 (15)
		O5—Co1—O3	98.89 (17)
		N2—Co1—O3	88.78 (17)
		N3—Co1—O1	75.82 (15)
		N1—Co1—O1	112.79 (15)
		O5—Co1—O1	88.47 (16)
		N2—Co1—O1	89.89 (15)
		O3—Co1—O1	150.85 (14)
		C10—N2—Co1	127.8 (4)
		C11—N2—Co1	113.4 (3)
		C13—N3—C17	121.8 (4)
		C13—N3—Co1	118.5 (3)
		C17—N3—Co1	119.0 (3)
		C18—O1—Co1	116.2 (3)
		C19—O3—Co1	116.8 (3)

Çizelge 4.8. [Co(pdca)(phen)H₂O].H₂O kompleksinin seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları ve hidrojen bağları (devam)

Hidrojen bağları (Å)

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
O5—H5A...O6	0.83 (2)	1.99 (5)	2.686 (6)	141 (7)
O5—H5B...O2 ⁱ	0.83 (2)	1.92 (2)	2.742 (5)	175 (7)
O6—H6A...O2 ⁱⁱ	0.83 (2)	1.95 (2)	2.784 (6)	178 (8)
O6—H6B...O4 ⁱⁱⁱ	0.83 (2)	1.91 (2)	2.734 (7)	179 (8)
O7—H7A...O1 ⁱⁱ	0.82 (2)	2.15 (3)	2.944 (6)	165 (7)

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

4.2.4. [Co₂(pdca)₂(H₂O)₅] .2H₂O

(μ -oksopentaakuabis(2,6-piridindikarboksilato)dikobalt(II) dihidrat)

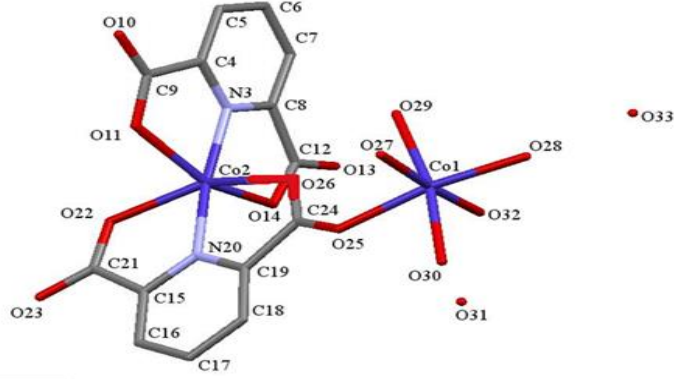
Monoklinik sistemde kristallenen [Co₂(pdca)₂(H₂O)₅].2H₂O kompleksi birim hücrede dört (4) molekül içerir. Komplekse ait kristalografik veriler, seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları listesi Çizelge 4.9. ve 4.10.'da verilmektedir.

Çizelge 4.9.[Co₂(pdca)₂(H₂O)₅].2H₂O kompleksine ait kristalografik veriler

Kimyasal Formül	C ₁₄ H ₂₀ N ₂ O ₁₅ Co ₂
Formül Kütlesi	574,17
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	C21
a (Å)	8,3807 (7)
b (Å)	27,3469 (17)
c (Å)	9,6147 (6)
α (°)	90,095 (5)
β (°)	98,285 (6)
γ (°)	89,968 (6)
Birim hücre hacmi, <i>V</i> (Å ³)	2180,60 (3)
Birim hücredeki molekül sayısı, <i>Z</i>	4
Hesaplanan yoğunluk, <i>ρ</i> (g cm ⁻³)	1,725
Elektron sayısı, <i>F</i> (000)	1148
Çizgisel soğurma katsayısı, <i>μ</i> (mm ⁻¹)	1,592
Kristal boyutları (mm)	0,09 × 0,14 × 0,16
Veri toplama sıcaklığı, <i>T</i> (K)	293 (2)
<i>T</i> _{min} ; <i>T</i> _{max} .	3,363 ; 28,923
h, k, l aralığı (°)	11, 30,12
Parametre sayısı	309
Toplanan yansıma sayısı	8883
Bağımsız yansımalar (<i>R</i> _{int})	0,0858
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)]	0,0764
<i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0,1933
<i>F</i> ²	1,149
Δ <i>ρ</i> _{max} , Δ <i>ρ</i> _{min} (e Å ⁻³)	0,193, – 0,076

Komplekste nikel (II) iyonuna üç dişli olarak koordine olan 2,6-PDCA ligandı nikel (II) iyonu çevresinde bozulmuş oktahedral geometri oluşturmaktadır (Şekil 4.4.).

Koordinasyon küresinde nikel (II) iyonuna şelat şeklinde koordine olan 2,6-PDCA ligandının şelat açılarının (O25–Co1–O30 79,9(2)°, O22–Co1–O11 85,9(2)°, O22–Co2–N20 75,6(2)°, O14–Co2–N3 75,8(2)° olması koordinasyon geometrisinde bozulmaya neden olmaktadır



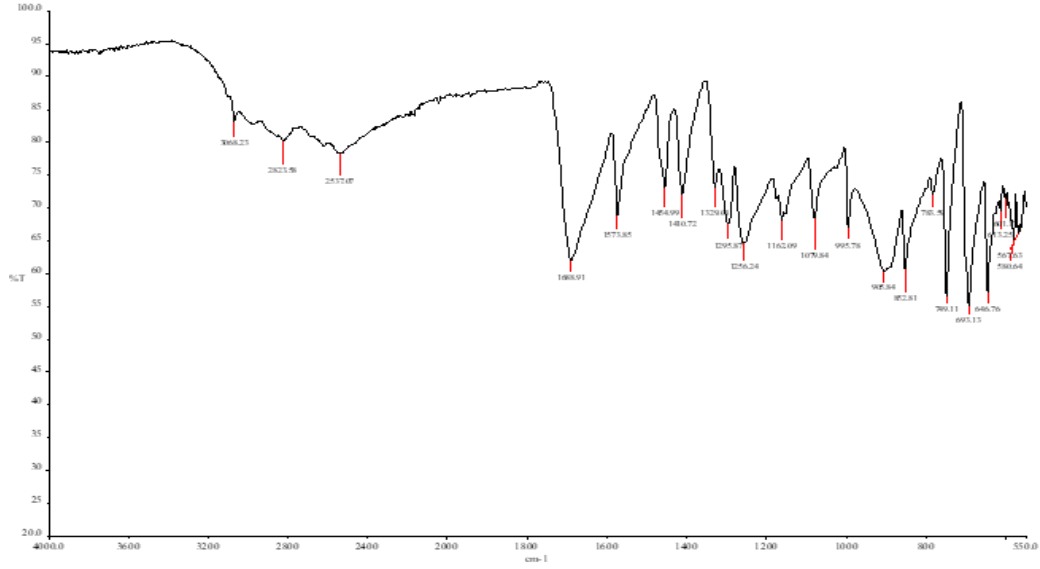
Şekil 4.4. [Co₂(pdca)₂(H₂O)₅].2H₂O kompleksinin yapısı

Çizelge 4.10. [Co₂(pdca)₂(H₂O)₅].2H₂O kompleksinin seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları

Bağ Uzunlukları		Bağ Açıları	
Co1–O28	2.087(4)	O25–Co1–O30	79.9(2)
Co1–O25	2.086(4)	O25–Co1–O29	90.3(2)
Co2–O11	2.119(4)	O25–Co1–O28	170.7(2)
Co2–O22	2.180(4)	O22–Co2–O11	85.9(2)
Co2–O14	2.177(4)	O22–Co2–O14	94.6(2)
Co2–N3	2.006(4)	O22–Co2–N20	75.6(2)
Co2–N20	2.018(4)	O14–Co2–O11	150.4(2)
Co2–N26	2.218(4)	O14–Co2–N3	75.8(2)
		O14–Co2–N20	103.6(2)

4.3. İnfrared (FTIR) Çalışmaları

Üç dişli ligant olarak metale koordine olan 2,6-PDCA'nın IR spektrumu şekil 4.5.'de verilmektedir. 2,6-PDCA'nın spektrumundaki bazı karakteristik soğurma bantları da çizelge 4.11'de listelenmiştir.



Şekil 4.5. 2,6-PDCA'nın IR spektrumu

Çizelge 4.11. 2,6-PDCA'nın önemli IR titreşimleri (cm^{-1})

Ligant	$\nu(\text{CH})_{\text{ar}}$	$\nu(\text{CH})_{\text{al}}$	$\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$	$\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\nu(\text{C}-\text{O})$	$\nu(\text{C}-\text{N})$
2,6-PDCA	3068	2823	1688	1573	1454	1410	1256	1162

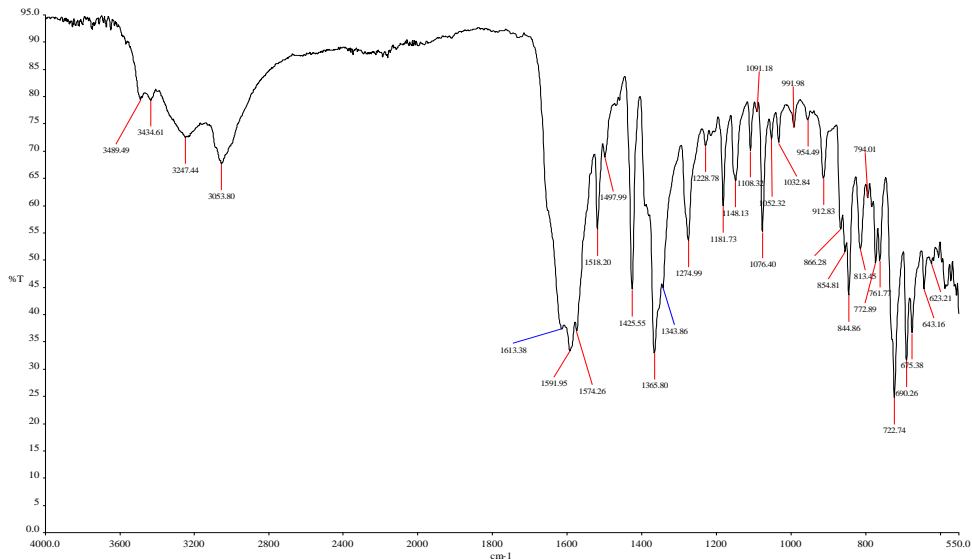
İki dişli ligant içeren nikel(II) ve kobalt(II) 2,6-piridindikarboksilik asit komplekslerine ait IR spektrumları şekil 4.6., 4.7., 4.8. ve 4.9.'de verilirken, spektrumlardaki bazı karakteristik soğurma bantları da çizelge 4.12.'de listelenmiştir.

Çizelge 4.12. Nikel(II) ve kobalt(II) komplekslerinin önemli IR titreşimleri (cm^{-1})

Kompleks	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C-H})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C=C})$	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{C-N})$
[Ni(pdca)(phen)H ₂ O]	3489o 3434o	3247o	3053o	1613şy 1591ş 1574ş	1425çş	1365çş	1228o	1148ş
[Ni(pdca) ₂]		3343z	3096z	1590o 1573o	1441o	1352o	1282o	1146z
[Co(pdca)(phen)H ₂ O].H ₂ O	3483o 3427o	3313y	3052o	1611ş 1571ş	1425çş	1367çş	1282ş	1136ş
[Co ₂ (pdca) ₂ (H ₂ O) ₅].2H ₂ O	3478z 3416z		3103y	1610ş 1574ş	1427ş	1371ş	1284ş	1153o

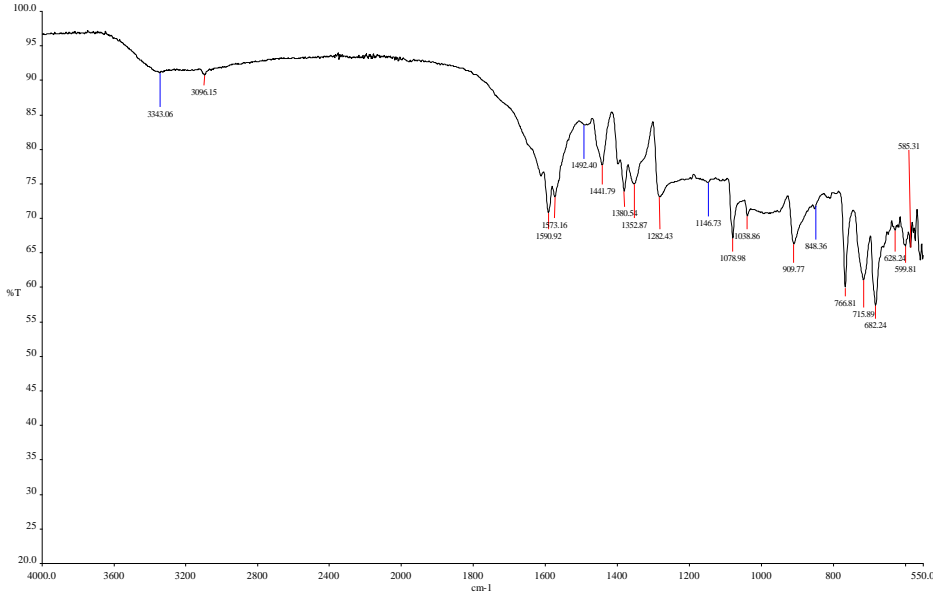
çş: çok şiddetli, ş: şiddetli, o: orta, y: yayvan, z: zayıf, dalga sayısı; cm^{-1}

Şekil 4.6.'da [Ni(pdca)(phen)H₂O] kompleksine ait IR spektrumu görülmektedir. 3489 cm^{-1} de görülen absorpsiyon bandı yapıdaki su molekülünün $\nu(\text{OH})$ titreşimine aittir. Amin grubu soğurma bandı 3247 cm^{-1} de görülmektedir. 1613 cm^{-1} , 1591 cm^{-1} ve 1574 cm^{-1} de görülen üç şiddetli soğurma bandı 2,6-PDCA ligandına ait $\nu(\text{C=O})$ grubu gerilme titreşimlerine aittir. 3053 cm^{-1} de görülen orta şiddetteki titreşim kompleksteki $\nu(\text{CH})$ gerilme titreşimine aittir.



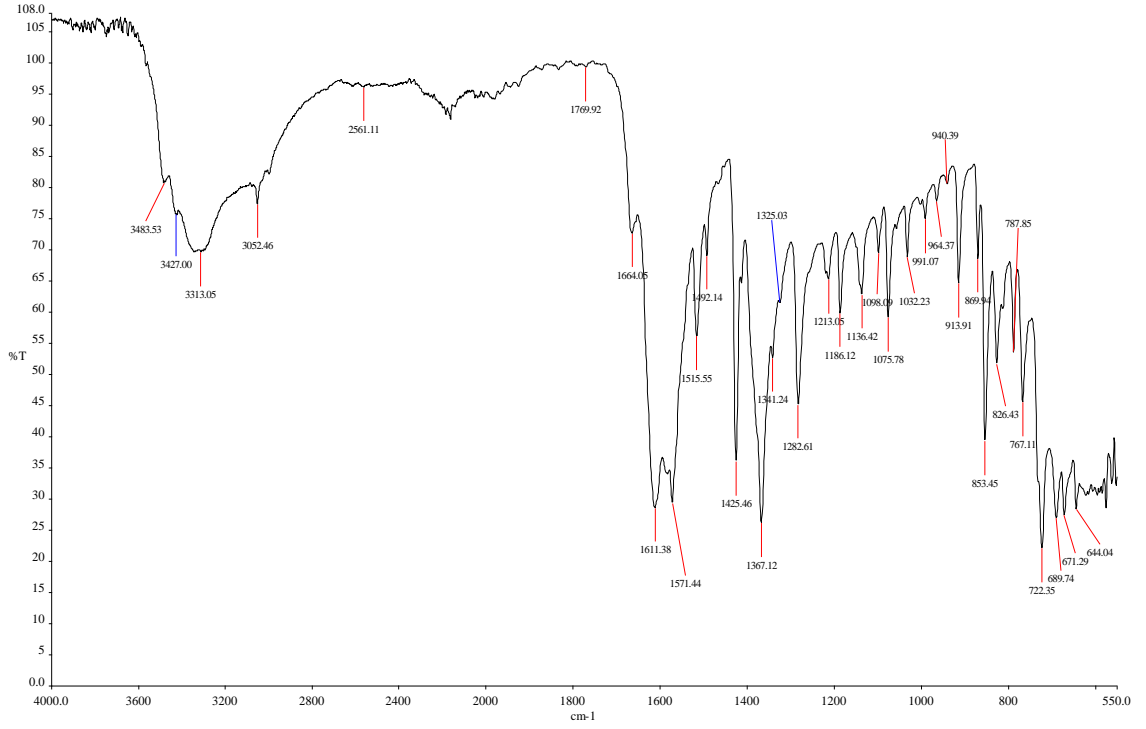
Şekil 4.6. [Ni(pdca)(phen)H₂O] kompleksinin IR spektrumu

Şekil 4.7.'de $[\text{Ni}(\text{pdca})_2]$ kompleksine ait IR spektrumu görülmektedir. 3345 cm^{-1} de görülen absorpsiyon bandı yapıdaki amin grubu $\nu(\text{NH})$ titreşimine aittir. 1590 cm^{-1} ve 1573 cm^{-1} de görülen iki orta şiddetli soğurma bandı 2,6-PDCA ligandına ait $\nu(\text{C}=\text{O})$ grubu gerilme titreşimlerine aittir. 3096 cm^{-1} de görülen zayıf şiddetteki titreşim kompleksteki $\nu(\text{CH})$ gerilme titreşimine aittir.



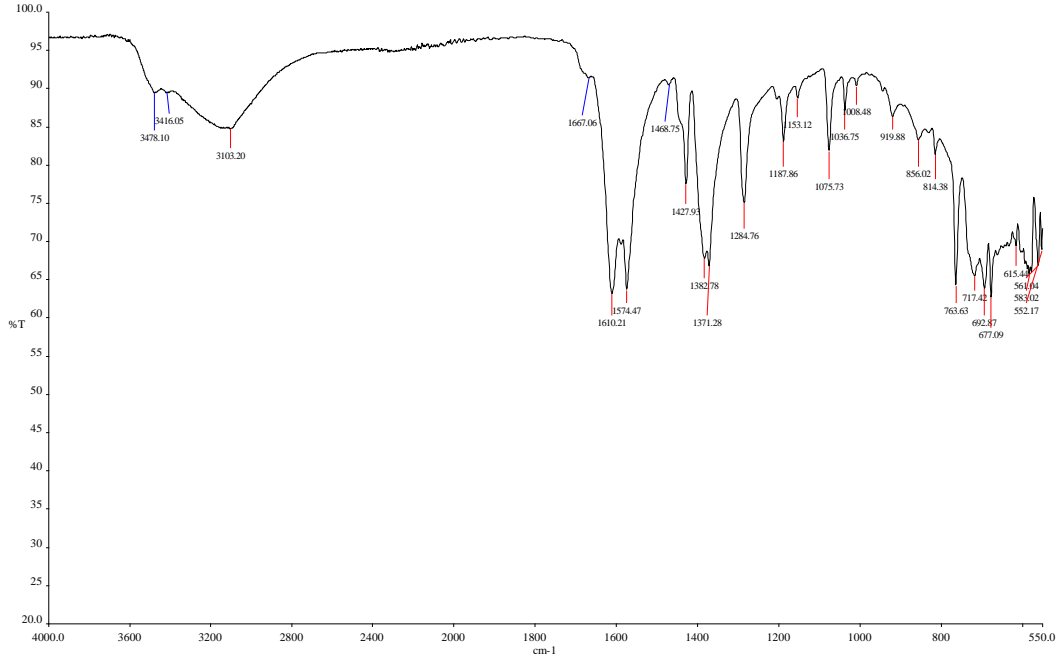
Şekil 4.7. $[\text{Ni}(\text{pdca})_2]$ kompleksinin IR spektrumu

Şekil 4.8.'de $[\text{Co}(\text{pdca})(\text{phen})\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ komplekse ait IR spektrumu görülmektedir. 3427 cm^{-1} ve 3483 cm^{-1} de görülen absorpsiyon bantları yapıdaki su molekülünün $\nu(\text{OH})$ titreşimlerine aittir. Amin grubu soğurma bandı 3313 cm^{-1} de görülmektedir. 1571 cm^{-1} ve 1611 cm^{-1} de görülen iki şiddetli soğurma bandı 2,6-PDCA ligandına ait $\nu(\text{C}=\text{O})$ grubu gerilme titreşimlerine aittir. 3052 cm^{-1} de görülen orta şiddetteki titreşim kompleksteki $\nu(\text{CH})$ gerilme titreşimine aittir.



Şekil 4.8. [Co(pdca)(phen)H₂O] .H₂O kompleksinin IR spektrumu

Şekil 4.9.'da [Co₂(pdca)₂(H₂O)₅].2H₂O komplekse ait IR spektrumu görülmektedir. 3416 cm⁻¹ ve 3478 cm⁻¹ de görülen absorpsiyon bantları yapıdaki su molekülünün $\nu(\text{OH})$ titreşimlerine aittir. 1574 cm⁻¹ ve 1610 cm⁻¹ de görülen iki şiddetli soğurma bandı 2,6-PDCA ligandına ait $\nu(\text{C}=\text{O})$ grubu gerilme titreşimlerine aittir. 3103 cm⁻¹ de görülen yayvan bant kompleksteki $\nu(\text{CH})$ gerilme titreşimine aittir.



Şekil 3 $[\text{Co}_2(\text{pdca})_2(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR spektrumu

4.4. UV-vis Çalışmaları

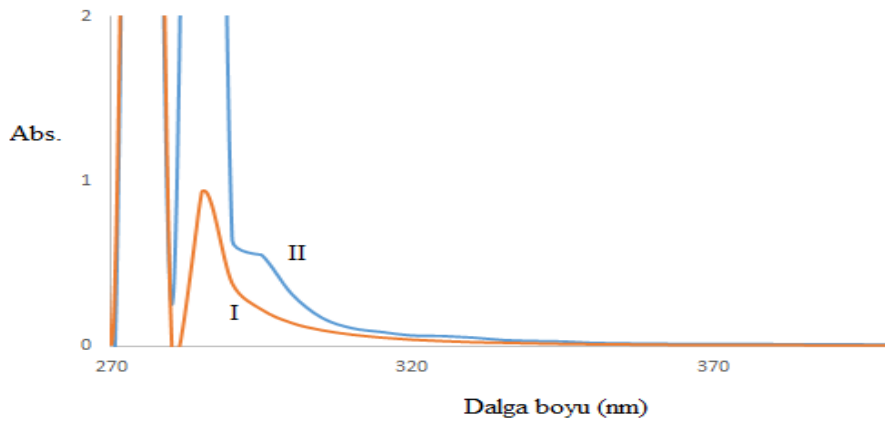
$[\text{Ni}(\text{pdca})(\text{phen})\text{H}_2\text{O}]$, $[\text{Ni}(\text{pdca})_2]$, $[\text{Co}(\text{pdca})(\text{phen})\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{Co}_2(\text{pdca})_2(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ komplekslerinin UV-vis. spektrumları 1×10^{-4} M sulu çözeltide alındı. Çizelge 4.13.'de koordinasyon bileşiklerine ait UV-vis. spektroskopik verileri görülmektedir.

Çizelge 4.13. Nikel(II) ve kobalt(II) komplekslerinin UV-vis. spektroskopik verileri

Koordinasyon bileşiği	λ (nm)	ϵ ($\text{dm}^3/\text{mol.cm}$)
$[\text{Ni}(\text{pdca})(\text{phen})\text{H}_2\text{O}]$	285	19384
	294	5534
$[\text{Ni}(\text{pdca})_2]$	290	19470
$[\text{Co}(\text{pdca})(\text{phen})\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$	285	7277
	294	3618
$[\text{Co}_2(\text{pdca})_2(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	310	11050

[Ni(pdca)(phen)H₂O] kompleksinin UV-görünür bölge spektrumunda sadece ligant içi geçişlerden kaynaklanan yüksek enerjili geçişlere ait soğurma bantları 285 nm ($\epsilon = 19384 \text{ dm}^3/\text{mol.cm}$) ve 294 nm ($\epsilon = 5534 \text{ dm}^3/\text{mol.cm}$)’de görülmektedir (şekil 14.10.).

[Ni(pdca)(phen)H₂O] kompleksinin spektrumunda 295 nm’nin altında 2,6-pdca ve phen ligantlarından kaynaklanan yüksek enerjili ligant içi geçişler görülmektedir.

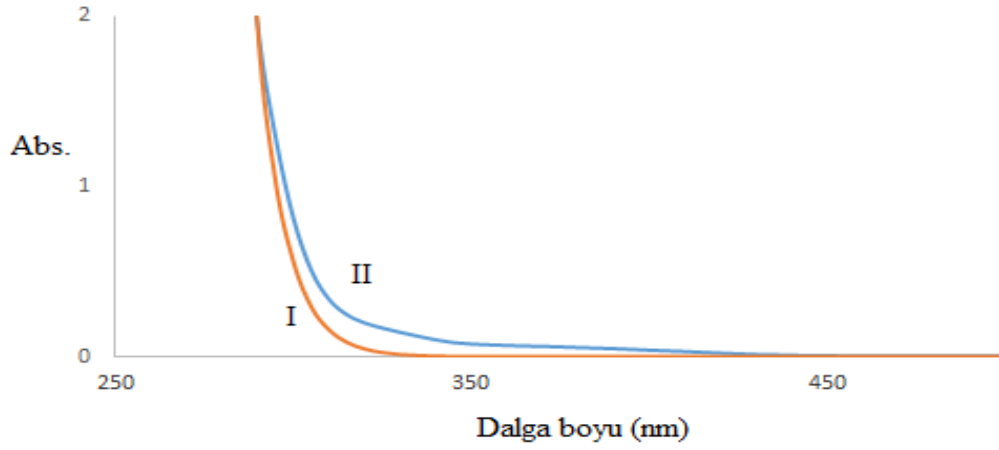


Şekil 4. [Ni(pdca)(phen)H₂O] kompleksinin UV-vis. spektrumu

I:pdca + phen (10^{-4} M)

II:[Ni(pdca)(phen)H₂O] (10^{-4} M)

[Ni(pdca)₂] kompleksinin spektrumunda sadece ligant içi geçişlerden kaynaklanan yüksek enerjili geçişlere ait soğurma bantı 290 nm ($\epsilon = 19470 \text{ dm}^3/\text{mol.cm}$)’de görülmektedir (şekil 4.11.).



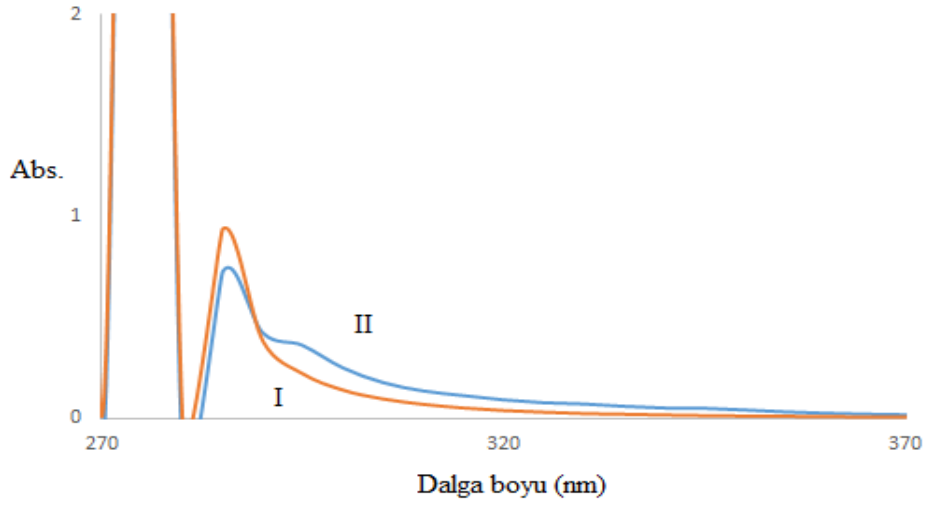
Şekil 4.11. [Ni(pdca)₂] kompleksinin UV-vis. spektrumu

I: pdca (10⁻⁴)

II: [Ni(pdca)₂] (10⁻⁴ M)

[Co(pdca)(phen)H₂O].H₂O kompleksinin UV-görünür bölge spektrumunda sadece ligant içi geçişlerden kaynaklanan yüksek enerjili geçişlere ait soğurma bantları 285 nm ($\epsilon = 7277 \text{ dm}^3/\text{mol.cm}$) ve 294 nm ($\epsilon = 3618 \text{ dm}^3/\text{mol.cm}$)’de görülmektedir (şekil 4.12.).

[Co(pdca)(phen)H₂O].H₂O kompleksinin spektrumunda 295 nm’nin altında 2,6-pdca ve phen ligantlarından kaynaklanan yüksek enerjili ligant içi geçişler görülmektedir.

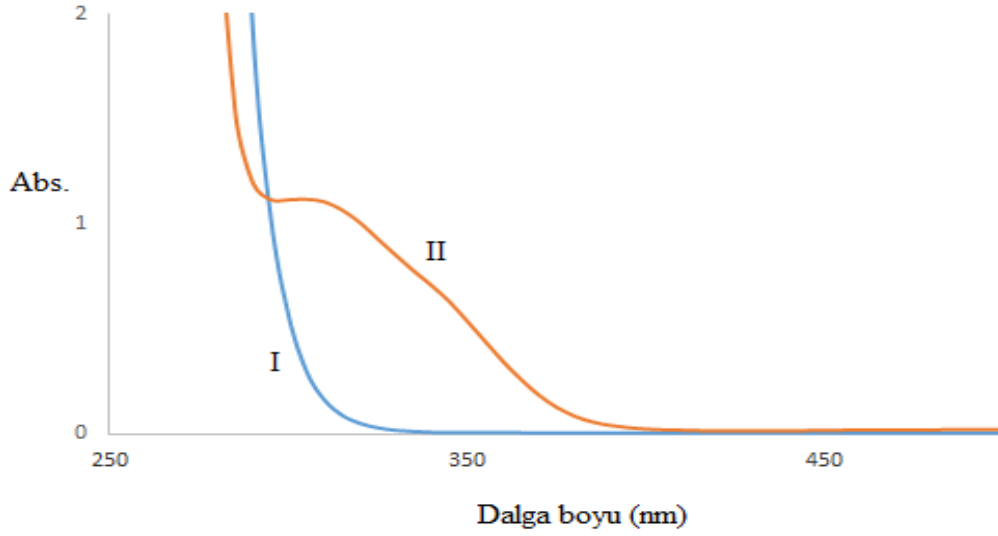


Şekil 4.12. $[\text{Co}(\text{pdca})(\text{phen})\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin UV-vis. spektrumu

I: $\text{pdca} + \text{phen}$ (10^{-4} M)

II: $[\text{Co}(\text{pdca})(\text{phen})\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (10^{-4} M)

$[\text{Co}_2(\text{pdca})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin spektrumunda sadece ligant içi geçişlerden kaynaklanan yüksek enerjili geçişlere ait soğurma bantı 310 nm ($\epsilon = 11050 \text{ dm}^3/\text{mol}\cdot\text{cm}$)'de görülmektedir (şekil 4.13.).



Şekil 4.13. $[\text{Co}_2(\text{pdca})_2(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin UV-vis. spektrumu

I: pdca (10^{-4} M)

II: $[\text{Co}_2(\text{pdca})_2(\text{H}_2\text{O})_5]$ (10^{-4} M)

4.5. Biyolojik Aktivite Çalışmaları

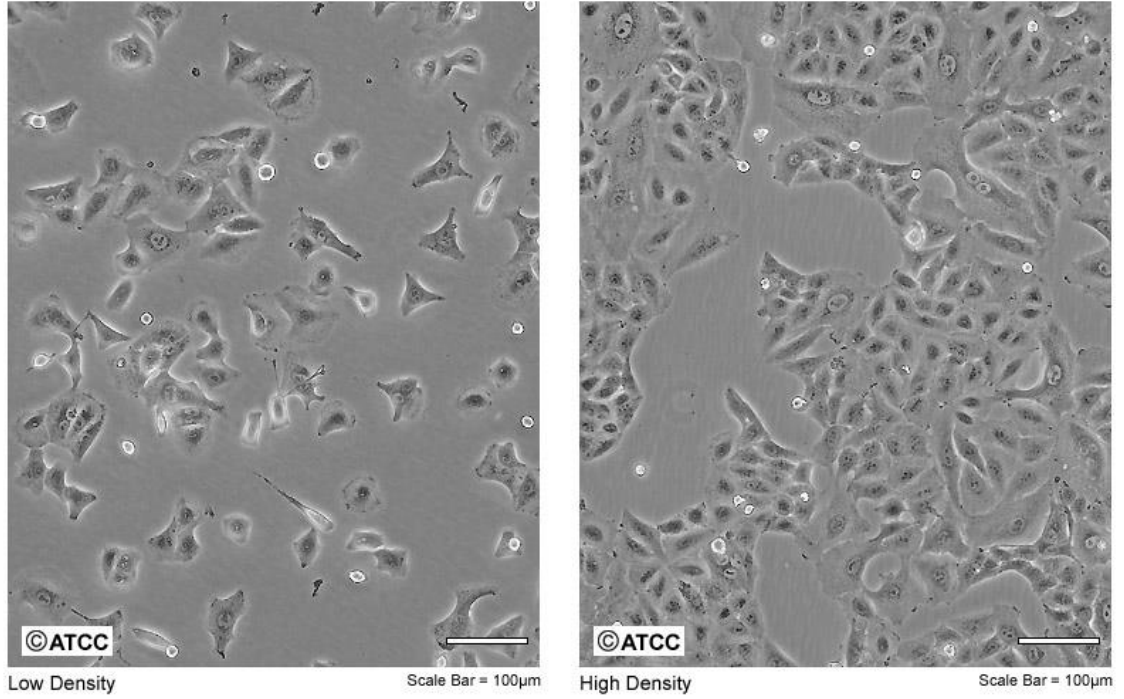
4.5.1. Materyal Metot

Numunelerin sitotoksik etkinliği A 549 (ATCC® CCL-185™) insan akciğer kanser hücre hatlarında XTT (((2,3-bis[2-metoksi-4-nitro-5-sulfofenil]-2H-tetrazolyum-5-karboksianilit iç tuzu) yöntemi ile *in vitro* olarak araştırılmıştır.

4.5.2. Hücre Kültürü

A549 hücreleri (ATCC® CCL-185™) (Şekil 17) 37 °C ve %5 CO₂ içeren ortama sahip inkübatörlerde havalandırılmalı T75 flasklar içerisinde kültüre edilmiştir. Kültür ortamı olarak kullanılan besiyeri içeriği; F-12K medyum (ATCC, USA), %10 Fetal Calf serum (PAN Biotech, Aidenbach, Germany) 1mM SodyumPürivat (PAN Biotech, Aidenbach, Germany).1 mM L- Glutamin (Sigma Aldrich, Darmstadt, Germany), 100U/ml Penisilin-100 µg/ml Streptomisin (Bioch-rom AG, Berlin, Germany) ile oluşturulmuştur.

ATCC Number: **CCL-185**
Designation: **A-549**



Şekil 5. A549 Hücreleri

4.5.3. XTT Yöntemi

Kültüre edilen hücreler T75 flaskların %80'ini kapladıktan sonra tripsinize edilerek süspansiyon haline getirilmiştir. Trypan Blue (Sigma Aldrich, Darmstadt, Germany) solüsyonu ile canlılıkları belirlenen hücrelerden 96 kuyucuklu plaklara 8000 canlı hücre / kuyucuk şeklinde ekim yapılmış ve 24 saat inkübasyona bırakılmıştır. Hücrelerin büyümesi sağlandıktan sonra besiyerleri aspire edilerek uzaklaştırılmıştır. Ardından hücreler, numunelerin besiyeri içerisinde hazırlanmış olan on farklı konsantrasyonuna (0,5; 1; 2,5; 5; 10; 25; 50; 100; 200; 400 µM) 24 saat süre ile maruz bırakılmıştır. Süre sonunda hücrelerin canlılıkları XTT Cell proliferation Kit (BI; Biological Industries, Kibbutz Beit Haemek, Israel) kullanılarak belirlenmiştir. Yöntem sarı renkli bir tetrazolium tuzu olan XTT'nin canlı hücrelerin mitokondrial suksinat dehidrogenaz enzim aktivitesi ile elektron eşleştirici reaktif varlığında portakal renkli formazan kristallerine dönüşmesi esasına dayanmaktadır (Roehm NW, 1991). XTT uygulaması muamele süreleri sonrasında

üreticinin önerdiği şekilde gerçekleştirilmiştir. Ardından her bir kuyucuktaki 450 nm de absorbans değerleri mikropilaka okuyucu (Biotek ELx800, Biotek Instruments Inc. VT. USA) kullanılarak belirlenmiştir.

Absorbans değerlerinden aşağıdaki formül kullanılarak hücrelerin % canlılık değerleri belirlenmiştir (Sanjay K. Patil, 2021).

Absorbans muamele grubu / Absorbans kontrol grubu X 100

XTT yöntemi üç tekrar olarak uygulanmış ve % canlılık değerlerinin ortalamaları verilmiştir. Yöntemde pozitif kontrol olarak H₂O₂ (300 µM) kullanılmıştır. Tekrar deneylerinde elde edilen % canlılık değerleri içerisinde seçilen dört farklı konsantrasyon ile oluşturulan grafiklerin fonksiyon denkleminde IC 50 Değerleri hesaplanmış ve ortalama olarak verilmiştir.

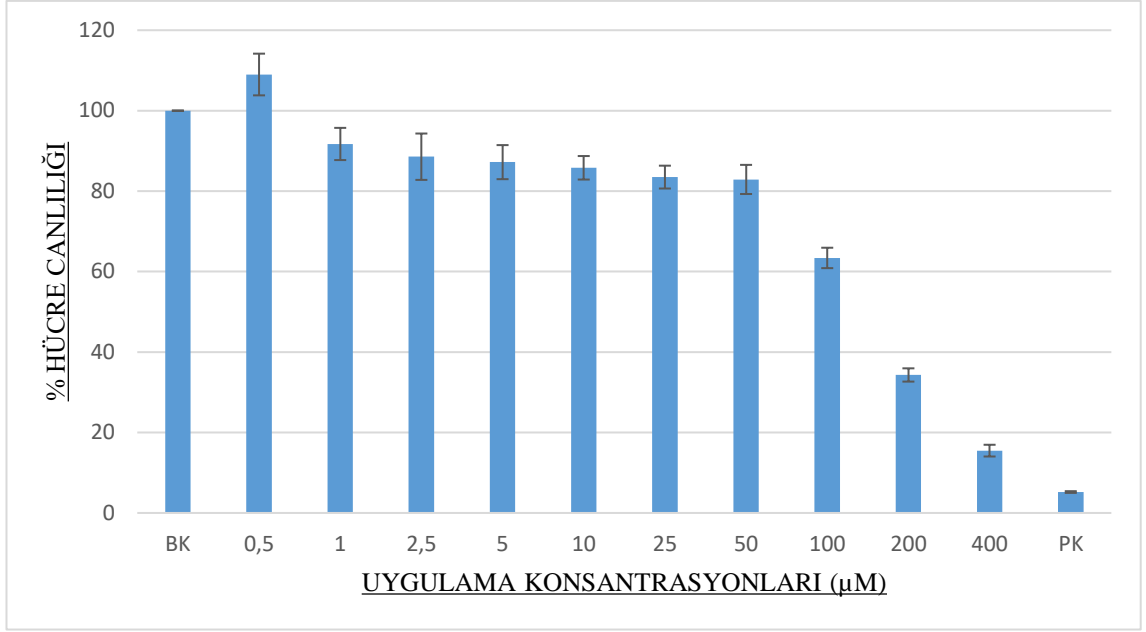
4.5.4. Bulgular

XTT testi sonrasında elde edilen % canlılık değerleri aşağıda Çizelge 4.14., Çizelge 4.15. ve Şekil 4.15., Şekil 4.16.' da verilmiştir.

Çizelge 4.14. [Co(pdca)(phen)H₂O].H₂O için XTT sonucundan elde edilen % hücre canlılık değerleri ortalamaları

Deney Grubu	% Hücre Canlılığı Ortalamaları ± Standart Sapma
0,5 µM	108,997 ± 5,182
1 µM	91,725 ± 4,001
2,5 µM	88,561 ± 5,762
5 µM	87,210 ± 4,233
10 µM	85,803 ± 2,921
25 µM	83,449 ± 2,838
50 µM	82,909 ± 3,622
100 µM	63,395 ± 2,536
200 µM	34,303 ± 1,649
400 µM	15,493 ± 1,461
PK	5,201 ± 0,212

(BK; Büyüme Kontrol, PK; Pozitif Kontrol H₂O₂)

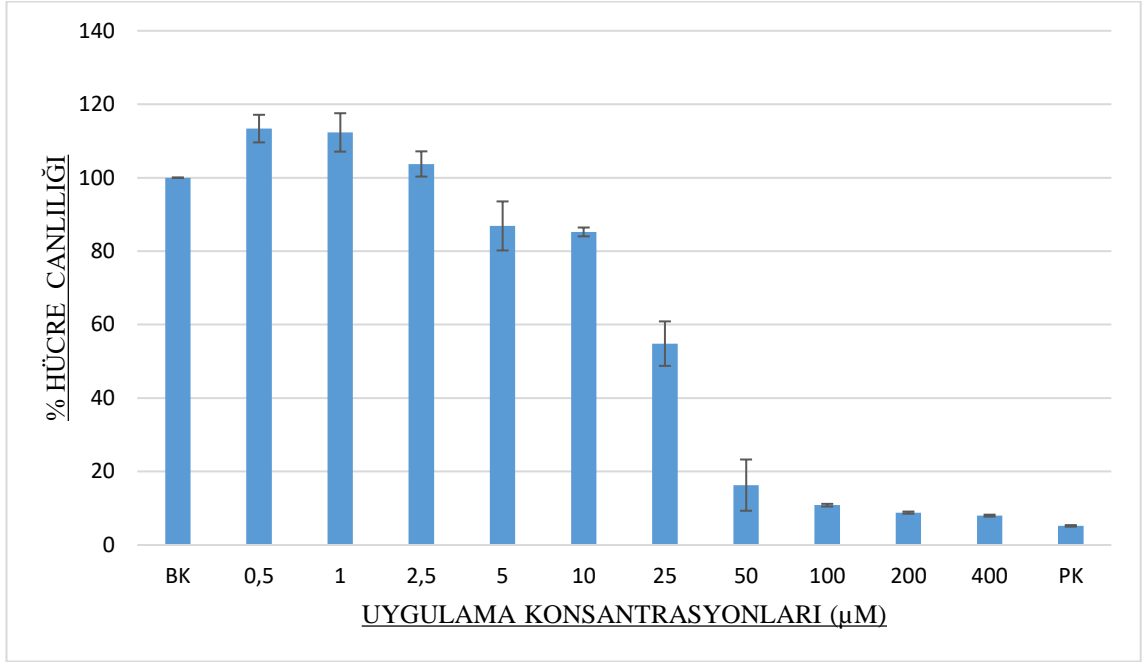


Şekil 6. [Co(pdca)(phen)H₂O].H₂O için XTT sonucundan elde edilen % hücre canlılık değerleri grafiği. (BK; büyüme kontrol, PK; pozitif kontrol H₂O₂)

Çizelge 4.15. [Ni(pdca)(phen)H₂O] için XTT sonucunda elde edilen % hücre canlılık değerleri ortalamaları

Deney Grubu	% Hücre Canlılığı Ortalamaları ± Standart Sapma
0,5 µM	113,367 ± 3,758
1 µM	112,328 ± 5,228
2,5 µM	103,736 ± 3,439
5 µM	86,864 ± 6,676
10 µM	85,234 ± 1,205
25 µM	54,821 ± 6,057
50 µM	16,299 ± 6,978
100 µM	10,842 ± 0,359
200 µM	8,811 ± 0,292
400 µM	7,992 ± 0,264
PK	5,201 ± 0,212

(BK; Büyüme Kontrol, PK; Pozitif Kontrol H₂O₂)



Şekil 7. [Ni(pdca)(phen)H₂O] için XTT sonucunda elde edilen % hücre canlılık değerleri grafiği (BK; Büyüme Kontrol, PK; Pozitif Kontrol H₂O₂)

Elde edilen sonuçlardan [Ni(pdca)(phen)H₂O] için IC 50 değeri $195,786 \pm 10,713 \mu\text{M}$ ($R^2 = 0,903 \pm 0,012$) [Co(pdca)(phen)H₂O].H₂O için IC50 değeri $37,286 \pm 17,318$ ($R^2 = 0,829 \pm 0,007$) olarak belirlenmiştir. A549 hücrelerinde Cis-platin için elde edilen ortalama IC50 değeri 20,252 olarak belirlenmiştir (<https://www.cancerrxgene.org/compound/Cisplatin/1005/overview/ic50>).

XTT sonucunda elde edilen % Hücre Canlılık Değerlerine bakıldığında (çizelge 4.14. ve çizelge 4.15.) [Co(pdca)(phen)H₂O].H₂O ve [Ni(pdca)(phen)H₂O] kompleksleri için konsantrasyon arttıkça hücre canlılığının azaldığı görülmektedir.

Elde edilen sonuçlardan için [Ni(pdca)(phen)H₂O] IC 50 değeri $195,786 \pm 10,713 \mu\text{M}$ ($R^2 = 0,903 \pm 0,012$) [Co(pdca)(phen)H₂O].H₂O için IC50 değeri $37,286 \pm 17,318$ ($R^2 = 0,829 \pm 0,007$) belirlendi.

IC 50 değerlerine bakıldığında [Co(pdca)(phen)H₂O].H₂O kompleksinin daha aktif olduğu görüldü.

Literatüre bakıldığında; A549 hücrelerinde yapılan çalışmada (Sanjay K Patil, Baliram T. Vibhute, 2021) IC 50 değerini kobalt kompleksi için 43,1 ve nikel kompleksi için 52,19

olarak bulmuşlardır. Kobalt kompleksi için bizim bulduğumuz IC 50 değerinin (37,28) daha aktif olduğunu söyleyebiliriz.

Sivaswamy Kanchanadevi ve ark. 2021, kobalt kompleksi için 32 ve nikel için 39 olarak bulmuşlardır. Kobalt kompleksi için bulduğumuz değere yakın bir aktiflikte olduğunu söyleyebiliriz.

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu çalışmada karışık ligantlı dört adet Ni(II) ve Co(II)-2,6-piridindikarboksilik asit kompleksleri sentezlendi. Yapıları elementel analiz, IR, UV-vis. ve X-ışını tek kristal yöntemleriyle aydınlatıldı.

Dört adet kompleks de yüksek verimlerle elde edildi. Kompleksler EtOH-H₂O karışımında, H₂O, DMSO ve DMF çözücülerinde çözünmektedir.

Sentezlenen komplekslerde ligantların; nikel(II) ve kobalt(II) iyonları çevresinde bozulmuş oktahedral geometri oluşturduğu görüldü.

Komplekslerin IR spektrumlarından hareketle karakteristik absorpsiyon bantları belirlenip, komplekslerin yapıları ile spektrumlar arasında bağlantı kurulmaya çalışıldı.

Komplekslerin UV-görünür bölge spektrumlarında 295 nm'in altındaki yüksek enerjili geçişlere ait soğurma bantlarının ligant içi geçişlerden, nikel(II) ve kobalt(II) komplekslerinde görünür bölgede gözlenen soğurmaların d-d geçişlerinden kaynaklandığı belirlendi.

Komplekslerin sitotoksik etkinliği A 549 (ATCC® CCL-185™) insan akciğer kanser hücre hatlarında XTT (((2,3-bis[2-metoksi- 4-nitro- 5-sulfofenil]- 2H-tetrazolyum- 5-karboksianilit iç tuzu) yöntemi ile in vitro olarak araştırıldı.

Tezde sunulan çalışmalar ulusal bir kongrede poster bildiri olarak sunulmuştur.

Kahya S, Aksoy M.S., “KARIŞIK LİGANTLI Co(II)-2,6-PİRİDİNDİKARBOKSİLİK ASİT KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU”, VIII. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, Tekirdağ, Türkiye, 2 – 05 Eylül 2021, ss.39-40.

Bu konuda gelecekte yapılacak çalışmalarla ilgili olarak Őunlar önerilebilir:
2,6-Piridindikarboksilik asit ligantı çok fonksiyonlu bir ligant olduğundan ortam Őartları deĐiŐtirilerek daha deĐiŐik nikel(II) ve kobalt(II)-2,6-PDCA kompleksleri sentezlenebilir.

Daha deĐiŐik ligantlar kullanılarak nikel(II) ve kobalt(II)-2,6-PDCA kompleksleri sentezlenerek literatüre kazandırılabilir.

KAYNAKLAR

- Alğan, E. (2009, Haziran). Co-Ni İçeren Amonyaklı Çözeltilerden Kobaltın Emülsiyon Tipi Sıvı Membran Prosesi ile Ayrılması ve Zenginleştirilmesi. *Yüksek Lisans Tezi*. T.C. Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Arslan, A. (2005). Geçiş Metallerinin Kompleksleri Halinde Analizi. *Yüksek Lisans Tezi*. İstanbul: YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Analitik Kimya Anabilim Dalı.
- Atabey, E. (2015). *Elementler ve Sağlığa Etkileri*. Ankara: Seçkin Yayıncılık.
- Bailey, G. K. (1965). Ultraviolet-absorption spectra of dry bacterial spores. *J. Bacteriol.*, 89: 984-987.
- Caner, G. (1970). Nickel. *Scientific Mining Journal*.
- Dey, D. et al. (2011). Synthesis, characterization and crystal structures of two zinc(II) carboxylates containing pyridine. *Journal of Coordination Chemistry*, 64, 1165-1176.
- F. Albert Cotton, G. W. (1999). *Advanced Inorganic Chemistry, Sixth Edition*. New York, USA: Wiley Interscience.
- H. Aghabozorg, F. M. (2008). A brief review on structural concepts of novel supramolecular proton transfer compounds and their metal complexes. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 5(2): 184-227.
<https://www.cancerrxgene.org/compound/Cisplatin/1005/overview/ic50>. (tarih yok).
- Jona, E. Et al. (1995). Thermochemical Investigation of nickel(II)-nicotinamide-solvent interactions in solid halogeno and thiocyanato complexes. *Thermochimica Acta*, 258, 151-173.
- Kanai, Y. (1990). Simultaneous determination of iron(II) and iron(III) oxides in geological materials by ion chromatography. *Analyst*, 115: 809-812.
- Kenneth E. Edgecombe, D. F. (1994). Electronic Structure Analysis of Compounds of Interest in Drug Design: Mono- and Dicarboxylated Pyridines. *Canadian Journal of Chemistry*, 72(5): 314-345.
- Köse, D.A. ve ark. (2008). Synthesis and characterization of N,N-Diethylnicotinamide-Acetylsalicylato Complexes of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II). *Journal of Coordination Chemistry*, 61(21), 3508-3515.
- Ma, D.Y. et al. (2012). 1-D Chain lanthanide coordination polymers based on mixed 2,4-dichlorophenoxyacetate and 1,10-phenantroline ligands: crystal structures and luminescent properties. *Journal of Coordination Chemistry*, 65(19), 3424-3432.
- Melnik, M. Et al. (1998). Spectral and Magnetic Study of Copper(II) Mefanamates: Crystal and molecular structure of bis(Mefanamato)Di (N,N-Diethylnicotinamide) Di(Aqua)Copper(II). *Journal of Coordination Chemistry*, 44, 163-172.
- Murrell, W. (1969). Chemical Composition of Spores and Spore Structures. *Academic Press New York*, pp. 215-217.
- Ölmez, H. (2008). *Anorganik Kimya Temel Kavramlar (5'inci b.)*. BURSA: MKM Yayıncılık.
- Roehm NW, R. G. (1991). *An improved colorimetric assay for ceel proliferation and viability utilizing the tetrazolium salt XTT*. *J Immunol Methods*.
- Sanjay K. Patil, B. T. (2021).
- Setlow, S. M. (1993). Dipicolinic Acid Greatly Enhances Production of Spore Photoproduct in Bacterial Spores upon UV Irradiation. *Appl. Environ. Microbiol.*, 59(2): 640-643.

- Sevilay Kahya, M. S. Aksoy (2021). Karışık Liganlı Co(II)-2,6-Piridindikarboksilik Asit Komplekslerinin Sentezi Ve Karakterizasyonu. *VII. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi*, (S. 39-40). Tekirdağ.
- Uçan, H.İ. (2010). 4-(Piren-1-ilmetilamino) benzoik asit ve Metal-Salen Komplekslerinin Sentezi. *4. Ulusal Kimya Kongresi*, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, 29 haziran-2 temmuz 2010, Zonguldak.
- Udo, S. (1936). Dipicolinicacid in 'Natto' and its Behavior. *J. Agric. Chem. Soc Jpn.*, 12: 386.
- Xinlong Wang, C. Q. (2004). A novel three-dimensional supramolecular network containing one-dimensional trapezoid channels based on nickel and mixed organic ligands assembly. *J. Mol. Struct.*, 692: 187-193.

ÖZ GEÇMİŞ

Adı Soyadı : Sevilay KAHYA
Doğum Yeri ve Tarihi : Kırklareli / 03.09.1997
Yabancı Dil : İngilizce
Eğitim Durumu
Lise : Pınarhisar Anadolu Lisesi
Lisans : Bursa Uludağ Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi
Kimya Bölümü
Yüksek Lisans : Bursa Uludağ Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi
Kimya Bölümü
Çalıştığı Kurum/Kurumlar : SANOFI
İletişim (e-posta) : sevilaykhy@gmail.com
Yayımları : Kahya S, Aksoy M.S., “Karışık Ligantlı Co(II)-2,6-Piridindikarboksilik Asit Komplekslerinin Sentezi Ve Karakterizasyonu”, VIII. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, Tekirdağ, Türkiye, 2 – 05 Eylül 2021, ss.39-40.