



3rd International Mediterranean SCIENCE AND ENGINEERING CONGRESS
OCTOBER 24-26, 2018
ÇUKUROVA UNIVERSITY, CONGRESS CENTER, ADANA / TURKEY

3. Uluslararası Akdeniz BİLİM VE MÜHENDİSLİK KONGRESİ
24-26 EKİM 2018
ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ, KONGRE MERKEZİ, ADANA/TÜRKİYE

3rd International Mediterranean
**SCIENCE AND ENGINEERING
CONGRESS**

OCTOBER
24-26, 2018

ADANA

TURKEY

Proceedings Book

Organizer of the Congress
Çukurova University



<http://www.imsec.info>



3rd International Mediterranean
SCIENCE AND ENGINEERING CONGRESS
OCTOBER 24-26, 2018
ÇUKUROVA UNIVERSITY, CONGRESS CENTER, ADANA / TURKEY

3. Uluslararası Akdeniz
BİLİM VE MÜHENDİSLİK KONGRESİ
24-26 EKİM 2018
ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ, KONGRE MERKEZİ, ADANA/TÜRKİYE

3. Uluslararası Akdeniz BİLİM ve MÜHENDİSLİK KONGRESİ

Bildiri Kitabı

Editörler

Doç. Dr. Hasan Serin
Doç. Dr. Mustafa Özcanlı
Dr. Öğretim Üyesi Ahmet Çalık



<http://www.imsec.info>

3. Uluslararası Akdeniz Bilim ve Mühendislik Kongresi (IMSEC-2018) Bildiri Kitabı

Editörler

Doç. Dr. Hasan Serin / Otomotiv Mühendisliği Bölümü, Çukurova Üniversitesi

Doç. Dr. Mustafa Özcanlı / Otomotiv Mühendisliği Bölümü, Çukurova Üniversitesi

Dr. Öğretim Üyesi Ahmet Çalık / Mersin Üniversitesi

© 2018, IMSEC

Bu kitabın yayın hakları IMSEC-2018'e aittir. 5846 Sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Yasası uyarınca tamamı ya da bir bölümü, resim, tablo, şekil ve grafikler yazılı izin alınmaksızın elektronik ya da mekanik yöntemlerle kopya edilemez, çoğaltılamaz ve yayınlanamaz. Kaynak olarak gösterilmek koşuluyla alıntı yapılabilir.

Hasan Serin, Mustafa Özcanlı, Ahmet Çalık (Editörler)

3. Uluslararası Akdeniz Bilim ve Mühendislik Kongresi (IMSEC-2018) Bildiri Kitabı

210 x 297 mm, 1 cilt (e-ISBN 978-605-67067-2-1)

Mizanpaj / Web Editörü / Dr. Ahmet Çalık

Önemli Uyarı

Bu kitabın içeriğinde yer alan ve yazarlarının güncel bilgi düzeyi çerçevesinde bilimsel zeminde oluşturdukları metinlerde sunulan görüşler sahiplerine aittir ve yayımcı, telif hakkı sahibi ya da sponsor için bağlayıcı değildir. Kitapta adı geçen ticari markalar bilgilendirme dışında bir amaçla sunulmamaktadır. Kullanıcıların ilgili üreticilerin ürün bilgi ya da kullanıcı kılavuzlarına bakmaları, şüpheli durumlarda bir uzmana danışmaları önerilir. Editör ekibi, kitabı oluşturan metinlerin hatasız basılması için özen göstermişlerdir.

Honorary Chairman

Prof. Dr. Nejat Vezirođlu (President, International Association for Hydrogen Energy, Florida, USA)
Prof. Dr. Mustafa Kibar (Rector, Çukurova University, Turkey)
Prof. Dr. Ahmet Pınarbaşı (Rector, Alanya Alaaddin Keykubat University, Turkey)

Chairman

Assoc. Prof. Mustafa Özcanlı (Automotive Engineering, Çukurova University, Turkey)
Assoc. Prof. Hasan Serin (Automotive Engineering, Çukurova University, Turkey)

Organising Committee

Prof. Dr. Selahattin Serin (Chemistry, Cukurova University, Turkey)
Prof. Dr. Tamio Endo (Faculty of Engineering, Gifu University, Japan)
Prof. Dr. Beşir Şahin (Mechanical Engineering, Çukurova University, Turkey)
Prof. Dr. Kadir Aydın (Chairman of Board, Cukurova Technopark)
Assoc. Prof. Dr. Mustafa Özcanlı (Automotive Engineering, Çukurova University, Turkey)
Assoc. Prof. Dr. Hasan Serin (Automotive Engineering, Çukurova University, Turkey)
Assist. Prof. Dr. Ahmet alık (Mechanical Engineering, Çukurova University, Turkey)
Assist. Prof. Dr. M. Atakan Akar (Automotive Engineering, Çukurova University, Turkey)
Assist. Prof. Dr. Tayfun Özgür (Automotive Engineering, Çukurova University, Turkey)
Assist. Prof. Dr. Ertaç Hürdođan (Osmaniye Korkut Ata University, Turkey)
Assist. Prof. Dr. Ercan Avşar (Electrical & Electronics Engineering, Çukurova University, Turkey)
Assist. Prof. Sefa Yıldırım (Mechanical Engineering, Alanya Alaaddin Keykubat University, Turkey)
Res. Assist. Erdi Tosun (Mechanical Engineering, Çukurova University, Turkey)
Res. Assist. Şafak Yıldızhan (Automotive Engineering, Çukurova University, Turkey)

Scientific Secretary

Assist. Prof. Dr. Ahmet alık (Mersin University, Turkey)

Student Members

Aslıhan Bilcan, Habibe Kesmez , Göknur Hacıoğulları, Bengü Badenur Üst, Nursena etin, Özlem Bugan, Nesibe Demir , Fırat Demirtaş, Sefa Kuşcu, Kemal Aydın , Abdullah Erođlu , İsmet Atak, Rıdvan Can Karakaya , Ahmet Eşit , Hazal Barbuođlu, Yunus Emre Turhan, Emine Sena Ercan, Metehan Kardelen, Batuhan Şenili, Uđurcan Özcan, Tuncer Ergüven, Emre Bulut , Ramazan Safkan, Mehmet Ali Kapıkıran, Muhammed Emin Han, Onur Yücesoy, İlayda Aldatmaz,

Benzamid türevi platin kompleksi: Sentez, Kristal yapı ve Hirshfeld yüzey analizi

İlkay Gümüş*, Ummuhan Solmaz, Hakan Arslan

Mersin Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Mersin, TR-33343, Türkiye

Özet

Benzamid türevi ligandın, HL-κS koordinasyonuna sahip yeni bir nötr platin(II) kompleksi sentezlenmiş ve çeşitli spektroskopik tekniklerle karakterizasyonu yapılmıştır. Kompleksin moleküler yapısı tek kristal kırınım çalışması ile incelenmiştir. X-ışınları tek kristal kırınım analizinden elde edilen veriler, iki benzamid türevi ligandın ve iki klor atomunun platin merkezine *cis*-konformasyonda koordinasyon ile birlikte hafifçe bozulmuş bir kare düzlemsel geometriye sahip olduğunu ortaya çıkarmıştır. Diğer taraftan, platin(II) kompleksinin supramoleküler kümelenmesine neden olan kovalent olmayan etkileşimler Hirshfeld yüzey analizi aracılığı ile incelenmiş olup, platin(II) kompleksinin moleküler paketlemesinin çoğunlukla zayıf moleküller arası etkileşimler tarafından desteklendiği bu çalışma kapsamında bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Benzamid türevi; Platin kompleksi; Hirshfeld yüzey analizi; Kristal yapı.

1. GİRİŞ

Tiyoüre türevi bileşikler, son yirmi yılda, metal türlerini koordine edebilen biyoaktif maddeler ve ligandlar olarak ilgi çekmiştir [1-4]. Literatürün detaylı bir incelemesi, benzoil tiyoürelerin geçiş metali iyonlarıyla koordinasyon kabiliyeti ve özellikle platin(II) iyonuna karşı koordinasyon davranışı ile ilgili olarak elde edilen bileşiklerin kristal yapıları üzerine birçok makalenin yayınlandığını göstermektedir [6-8]. Bazı araştırma grupları son zamanlarda, klasik olmayan platin komplekslerinin tasarımına yönelmişlerdir. Bu çalışmalar, bir dizi antitümör platinyum-tiyoüre kompleksinin, doğal ve sentetik DNA ve nükleotitlerin yanısıra antitümör, anti-fungal ve virüslere karşı inhibe edici aktivite etkileşimlerinin araştırılmasını içerir [9,10]. Ayrıca, benzoiltiyoüre türevleri taşıyan bir dizi platin kompleksinin optoelektronik cihazlarda, biyomoleküller ve kimyasal sensörler olarak uygulamaları bulunan lüminesans özellikleri de araştırılmıştır [11].

Son birkaç yıldır araştırma grubumuz, *N,N*-dialkil-*N'*-ariltiyoüre türevi ligandların bidentat koordinasyon modundaki platin(II) komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu, kristal yapısı ve antimikrobiyal aktiviteleri ile ilgilenmiştir [7]. Birçok çalışmada, *N,N*-dialkil-*N'*-ariltiyoüre türevi ligandların Pt(II) iyonu ile koordinasyonunun kararlı bidentat-*S,O* formdaki komplekslerin sentezinin sağlandığı gösterilmiştir. Diğer taraftan, bu ligandların koordinasyon kimyasının, tiyoamidik proton ve karbonil grubu oksijen atomu arasındaki bir molekül içi hidrojen bağı tarafından güçlü bir şekilde etkilendiği ve bu tür bir molekül içi hidrojen bağının ligandı

platin merkezine sadece *S*-atomu üzerinden koordine olmaya zorlayabileceği bilinmektedir [6,12]. Bu nedenle, devam eden araştırma çalışmalarımızın bir parçası olarak bu çalışmada, nadir koordinasyon moduna sahip yeni bir platin(II) kompleksinin sentezi, karakterizasyonu, moleküler yapısı ve bunun yanı sıra Hirshfeld yüzey analizine dayanan moleküller arası temasların detaylı bir çalışmasını rapor edilmiştir.

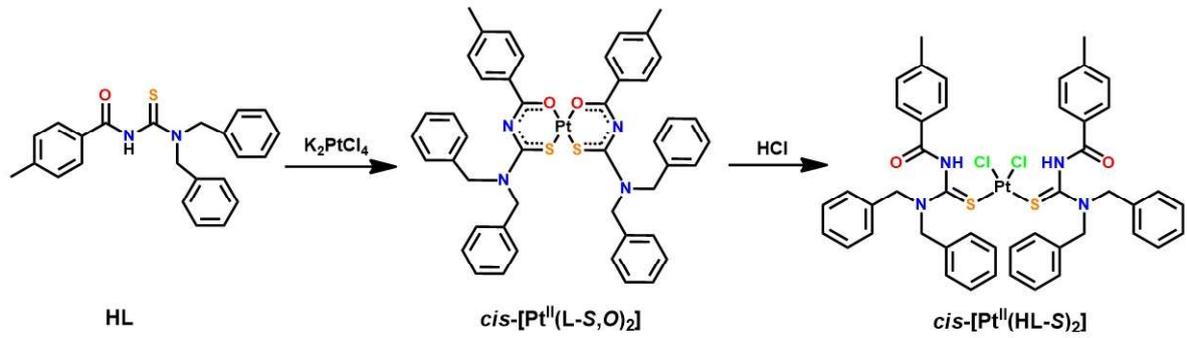
2. MATERYAL VE METOT

2.1. Kullanılan cihazlar

NMR spektrumları, bir iç standart olarak tetrametilsilan, çözücü olarak ise DMSO-*d*₆ kullanılarak Bruker Avance III 400 MHz NaNoBay FT-NMR spektrofotometresinde kaydedildi. Kompleksin kızıl ötesi spektrumu Perkin Elmer Spectrum 100 serisi FT-IR/FIR/NIR Spektrometrede, ATR Enstrümanını üzerinde 400-4000 cm⁻¹ aralığında kaydedildi.

X-ışını tek kristal kırınım verileri Bruker APEX-II CCD difraktometresi kullanılarak elde edildi. Bunun için kompleksin uygun bir kristali seçildi ve paraton yağı ile kaplanarak difraktometre üzerine monte edildi. Veri toplama sırasında kristal T = 100 K'de tutuldu. Veriler, 40 mm'lik bir kristal-detektör mesafesinde MoKα (λ = 0.71073 Å) radyasyon ile toplandı. Olex2 [13] ve Charge Flipping çözüm yöntemi kullanılarak Superflip [14-16] yapı çözüm programı ile moleküler yapı çözüldü. Moleküler yapı grafikleri PLATON [17] programı kullanılarak hazırlandı.

*Corresponding author
Email: ilkay.gumus@mersin.edu.tr



Şekil 1. Komplekslerin genel sentez şeması.

2.2. Hirshfeld yüzey analizi

Kompleksin Hirshfeld yüzey analizi iki boyutlu parmak izi çizimleri CrystalExplorer 3.1 programı kullanılarak hesaplandı [18]. Hirshfeld yüzeyleri, d_{norm} ve şekil indeksi gibi farklı özellikler ile haritalandırıldı. d_{norm} ile atomların d_e , d_i ve vdW (van der Waals) yarıçapları cinsinden tanımlanan normalleştirilmiş kontak mesafesi, iki boyutlu parmak izi grafikleri ile ise d_e ve d_i kombinasyonu ile kristaldeki moleküller arası temasların özetini gösterildi.

2.3. Ligandın Sentezi (HL)

Bu çalışma kapsamında kullanılan ligandın sentezi daha önce araştırma grubumuz tarafından yayımlanan yöntemle göre yapılmıştır [19].

2.4. Komplekslerin Sentezi

Kompleksler, daha ileri saflaştırılma olmaksızın ticari olarak temin edilebilen K_2PtCl_4 ile aşağıdaki prosedürlere göre hazırlanmıştır.

***cis*-[Pt^{II}(L-S,O)₂] kompleksinin sentezi:** HL ligandının (0.25 mmol) 30 mL'lik etanoldeki çözeltisine, 5 mL suda çözülmüş 0.125 mol K_2PtCl_4 çözeltisi yavaşça ilave edildi ve sıcaklık 70 °C'ye ayarlandı. Karışım bu sıcaklıkta iki saat süreyle karıştırıldı ve sarı-turuncu renkte metal kompleks bileşiklerin çökmesi sağlandı. Elde edilen çökelek süzüldü ve vakum altında kurutuldu (Şekil 1). ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, δ): 8.01 (d, 4H, Ar-H), 7.37-7.27 (m, 24H, Ar-H), 5.11 (s, 4H, CH₂), 4.95 (s, 4H, CH₂), 2.34 (s, 6H, CH₃). ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆, δ): 182.52 (C=S), 170.80 (C=O), 142.69, 136.67, 136.17, 135.42, 133.05, 129.45, 129.10, 128.74, 128.65, 127.28, 126.96 (Ar-C), 54.99, 44.82 (CH₂), 21.14 (CH₃). FT-IR (ATR, ν, cm⁻¹): 2932 ν(Ar-CH), 1588 ν(C=C), 1505 ν(C-N), 1483 ν(C-O), 1362 ν(C-S).

***cis*-[Pt^{II}(HL-S)₂Cl₂] kompleksinin sentezi:** *cis*-[Pt^{II}(L-S,O)₂] kompleksinin (0.25 mmol) 10 mL'lik asetonitril çözeltisine, 0.1 M HCl içeren 20 mL'lik asetonitril:1,4-dioksan (1:1, v:v) karışımı damla damla ilave edildi. Sarı renkli çözelti iki saat boyunca 80 °C'de karıştırıldı ve çözücünün yavaş yavaş buharlaşması ile hedef *cis*-[Pt^{II}(HL-S)₂Cl₂] kompleksinin kristalleri elde edildi (Şekil 1). ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, δ): 10.87 (s, 2H, NH), 7.94 (d, 2H, Ar-H), 7.87 (d, 2H, Ar-H), 7.48 (d, 2H, Ar-H), 7.42-7.18 (m, 22H, Ar-H), 5.23 (s, 4H, CH₂), 4.66 (s, 4H, CH₂), 2.36 (s, 3H, CH₃), 2.33 (s, 3H, CH₃). ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆, δ): 183.59 (CS),

170.80 (CO), 164.39, 143.15, 142.62, 136.26, 134.92, 129.97, 129.61, 129.14, 128.93, 128.82, 128.7, 128.33, 127.30, 127.09 (Ar-C), 54.91 (CH₂), 53.4 (CH₂), 21.18 (CH₃), 21.03 (CH₃). FT-IR (ATR, ν, cm⁻¹): 3265 ν(NH), 2998 ν(Ar-CH), 1690, ν(C=O), 1583 ν(C=C), 1515 ν(C-N), 1496 ν(C-O), 1350.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

3.1. Sentez ve karakterizasyon

Ligand, HL, önceden yayınlanmış prosedüre göre "tek damla" sentez metodu kullanılarak ve yüksek verimde sentezlenmiştir [18]. Kompleksin sentezi de iki aşamada gerçekleştirilmiş, ilk olarak HL ligandı Pt(II) iyonuna tiyoamidik protonun kaybı sonucu *cis*-[Pt^{II}(L-S,O)₂] kompleksinin oluşumu ile sonuçlanan hem S- ve hem de O-atomları aracılığı koordine edilmiştir. Elde edilen kompleks, *cis*-[Pt^{II}(L-S,O)₂], NMR ve FT-IR teknikleri ile karakterize edilmiş ve elde edilen karakterizasyon sonuçları Materyal ve Metod kısmında verilmiştir. Daha sonra *cis*-[Pt^{II}(L-S,O)₂] kompleksinin asetonitril:1,4-dioksan (1:1, v:v) karışımındaki 0.1 M'lık HCl çözeltisi ile muamale edilmesi sonucu *cis*-[Pt^{II}(HL-S)₂Cl₂] kompleksi elde edilmiştir. *Cis*-[Pt^{II}(HL-S)₂Cl₂] kompleksi yapısal olarak çeşitli spektroskopik tekniklerin yanı sıra X-ışınları tek kristal difraksiyon çalışması ile de karakterize edilmiştir.

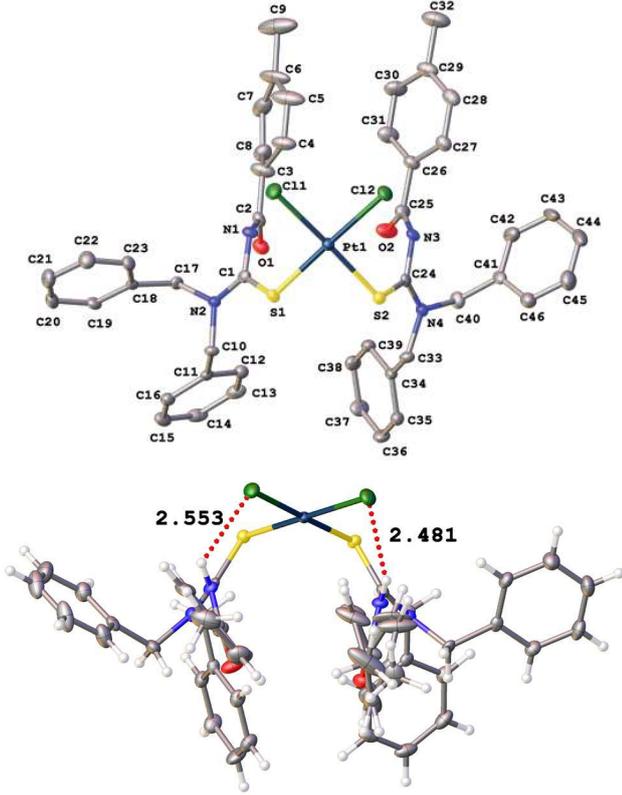
Cis-[Pt^{II}(L-S,O)₂] kompleksinin oluşumu ile ilgili ilk kanıt, kompleksin ¹H ve ¹³C NMR spektrumlarında ortaya çıkmıştır. ¹H NMR spektrumunda tiyoamid protonuna ait sinyalin olmayışı, ¹³C NMR spektrumunda ise karbonil ve tiyokarbonil gruplarına ait sinyallerin sırasıyla δ 182.52 ve 170.80 ppm'de ortaya çıkması HL ligandının Pt(II) merkezine hem S- ve hem de O-atomları aracılığı koordine olduğunu göstermiştir. Diğer taraftan *cis*-[Pt^{II}(L-S,O)₂] kompleksinin FT-IR spektrumundan elde edilen sonuçlar, NMR verilerini destekler niteliktedir. *Cis*-[Pt^{II}(L-S,O)₂] kompleksinin FT-IR spektrumunda benzer şekilde tiyoamid protonuna ait sinyal kaybolmuş ve ligandın bidentat koordinasyon modunu destekleyen karbonil ve tiyokarbonil gruplarına ait gerilme titreşimlerinin daha düşük frekanslara kaydığı tespit edilmiştir.

Cis-[Pt^{II}(HL-S)₂Cl₂] kompleksinin monodentat koordinasyonu, kompleksin ¹H NMR spektrumunda amidik protona ait sinyalin δ 10.87 ppm'de ortaya çıkması ile doğrulanmıştır. Diğer taraftan *cis*-[Pt^{II}(HL-S)₂Cl₂] kompleksinin FTIR spektrumunda 3265 cm⁻¹'de tiyoamidik protona ve 1690 cm⁻¹'de ise karbonil grubuna ait gerilme titreşimlerinin görülmesi

söz konusu koordinasyon modunu doğrulamıştır.

3.2. Kristalografi

X-ışını tek kristal kırınım çalışması için *cis*-[Pt^{II}(HL-S)₂Cl₂] kompleksinin uygun kristali, kompleksin 1,4-dioksan: asetonitril karışımındaki çözeltilisinin yavaş yavaş buharlaştırılmasıyla elde edilmiştir. Hazırlanan *cis*-[Pt^{II}(HL-S)₂Cl₂] kompleksinin kristal yapısı **Şekil 2**'de gösterilmektedir. Komplekse ait kristalografik veriler ve yapı iyileştirme parametrelerinin ayrıntıları **Tablo 1**'de, seçilen bağ uzunlukları ve açılara ait detaylar ise sırasıyla **Tablo 2** ve **3**'de özetlenmiştir.



Şekil 2. *Cis*-[Pt^{II}(HL-S)₂Cl₂] kompleksinin molekül yapısı.

Cis-[Pt^{II}(HL-S)₂Cl₂] kompleksinin moleküler yapısı incelendiğinde, iki HL ligandı ve iki klor ligandının Pt(II) merkezine sadece S-atomu aracılığı ile koordine olduğu ve böylece kompleksin kare düzlem geometriye sahip olduğu görülür. Koordine olmuş ligandların yapısı, O-C-N-C-S fragmentinin bağ uzunlukları incelendiğinde, benzamid türevi ligandlar ile oldukça benzerdir: C1-S1 1.707(3), C24-S2 1.721(3), C2-O1 1.212(4), C25-O2 1.220(4), C1-N1 1.380(4), C2-N1 1.396(4), C24-N3 1.374(4) ve C25-N3 1.398(4) Å. Pt-S bağ uzunlukları Pt1-S1 2.2809(7) ve Pt1-S2 2.2753(7) Å'dır (**Tablo 2**). Gözlenen bu Pt-S bağ uzunlukları, *tetakis*(tiyoüre)platin(II) katyonları için gözlenen tipik 2.309-2.335 Å aralığından biraz daha uzundur [20,21]. Diğer taraftan kompleksin moleküler yapısında molekül içi N-H...Cl (2.481 ve 2.553 Å) etkileşimleri meydana gelmiştir. Bu etkileşimler oldukça kuvvetli etkileşimler olup, Pt(II) koordinasyon küresinin ideal kare düzlem geometriden sapmasına neden olur. Kristal yapıda gözlenen S1-Pt1-Cl1 ve S2-Pt1-Cl2 bağ açıları sırasıyla 177.84(3) ve 177.85(3)° iken S1-Pt1-Cl1 ve S2-Pt1-Cl2 bağ açıları ise 91.42(3) ve 92.40(3)°'dir (**Tablo 3**)

ve bu değerler ideal bir kare düzlem için gerekli 180 ve 90°'lik bağ açılarından hafifçe farklıdır.

Tablo 1. *Cis*-[Pt^{II}(HL-S)₂Cl₂] kompleksine ait kristalografik veriler.

Bileşik Adı	<i>cis</i> -[Pt ^{II} (HL-S) ₂ Cl ₂]
Ampirik formül	C ₄₆ H ₄₄ Cl ₂ N ₄ O ₇ PtS ₂
Molekül ağırlığı	1014.96
Sıcaklık (K)	100.01
Kristal sistemi	Monoklinik
Uzay grubu	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
a (Å)	9.7575(5)
b (Å)	26.0982(12)
c (Å)	16.9255(8)
β (°)	90.725(2)
Hacim (Å ³)	4309.8(4)
Z	4
ρ _{calc} (g/cm ³)	1.564
μ (mm ⁻¹)	3.519
F(000)	2032.0
Kristal boyutu (mm ³)	0.27 × 0.26 × 0.24
Radyasyon	MoKα (λ = 0.71073)
Veri Toplama 2θ Aralığı	5.72 to 50.296
İndeks Aralığı	-11 ≤ h ≤ 9, -31 ≤ k ≤ 31, -20 ≤ l ≤ 19
Toplam Yansıma	40525
Bağımsız yansımalar	7644 [R _{int} = 0.0299, R _{sigma} = 0.0229]
Veri/sınırlamalar/parametreler	7644/0/554
Final R Değerleri [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0208, wR ₂ = 0.0501
Final R Değerleri	R ₁ = 0.0266, wR ₂ = 0.0523
En büyük fark pik/hole/ (e Å ⁻³)	1.13/-0.70

Tablo 2. *Cis*-[Pt^{II}(HL-S)₂Cl₂] kompleksine ait seçilen bağ uzunlukları (Å).

Atom	Atom	Uzunluk	Atom	Atom	Uzunluk
Pt1	S1	2.2809(7)	C35	C36	1.387(4)
Pt1	S2	2.2753(7)	C28	C29	1.388(5)
Pt1	Cl2	2.3272(7)	C11	C12	1.391(4)
Pt1	Cl1	2.3345(7)	C11	C16	1.394(4)
S1	C1	1.707(3)	C12	C13	1.390(4)
S2	C24	1.721(3)	C39	C38	1.389(4)
O1	C2	1.212(4)	C3	C8	1.361(4)
N2	C1	1.321(4)	C3	C4A	1.423(9)
N2	C17	1.476(3)	C3	C4	1.479(9)
N2	C10	1.478(3)	C30	C29	1.387(5)
O2	C25	1.220(4)	C29	C32	1.510(5)
N1	C1	1.380(4)	C22	C23	1.391(5)
N1	C2	1.396(4)	C46	C41	1.383(4)
N3	C25	1.398(4)	C46	C45	1.387(5)
N3	C24	1.374(4)	C41	C40	1.511(4)
N4	C33	1.474(4)	C41	C42	1.389(4)
N4	C24	1.324(4)	C8	C7	1.378(5)
N4	C40	1.491(4)	C14	C13	1.384(5)

Tablo 3. *Cis*-[Pt^{II}(HL-S)₂Cl₂] kompleksine ait seçilen bağ açıları (°).

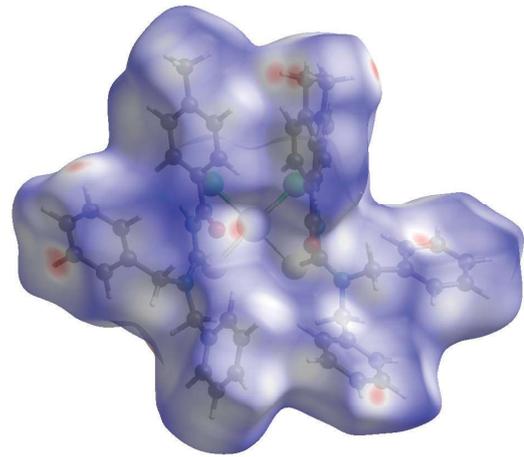
Atom	Atom	Atom	Açı	Atom	Atom	Atom	Açı
S1	Pt1	Cl2	177.84(3)	C12	C11	C10	120.0(2)
S1	Pt1	Cl1	91.42(3)	C12	C11	C16	119.2(3)
S2	Pt1	S1	86.68(3)	C16	C11	C10	120.8(3)
S2	Pt1	Cl2	92.40(3)	C13	C12	C11	120.5(3)
S2	Pt1	Cl1	177.85(3)	C38	C39	C34	119.6(3)
Cl2	Pt1	Cl1	89.47(3)	C8	C3	C2	120.2(3)
C1	S1	Pt1	107.40(10)	C8	C3	C4A	112.7(4)
C24	S2	Pt1	107.95(10)	C8	C3	C4	117.9(4)
C1	N2	C17	122.6(2)	C4A	C3	C2	121.7(4)

Atom	Atom	Atom	Açı	Atom	Atom	Atom	Açı
C1	N2	C10	122.0(2)	C4	C3	C2	117.8(4)
C17	N2	C10	114.6(2)	C21	C20	C19	120.3(3)
C1	N1	C2	124.5(2)	C31	C30	C29	120.6(3)
C24	N3	C25	124.5(2)	C28	C29	C32	121.0(3)
C33	N4	C40	114.3(2)	C30	C29	C28	118.9(3)
C24	N4	C33	120.9(2)	C30	C29	C32	120.0(3)
C24	N4	C40	124.7(2)	C21	C22	C23	120.0(3)
N2	C1	S1	121.3(2)	C41	C46	C45	120.2(3)
N2	C1	N1	119.0(2)	C18	C23	C22	119.7(3)
N1	C1	S1	119.6(2)	C46	C41	C40	120.3(3)
N2	C17	C19	111.5(2)	C13	C14	C15	119.7(3)
N2	C10	C11	109.8(2)	C14	C13	C12	120.1(3)
O2	C25	N3	121.6(3)	O1	C2	C3	123.5(3)
O2	C25	C26	123.3(3)	N1	C2	C3	114.6(3)
N3	C25	C26	115.1(2)	N3	C24	S2	118.9(2)
O1	C2	N1	121.7(3)	N4	C24	S2	120.4(2)

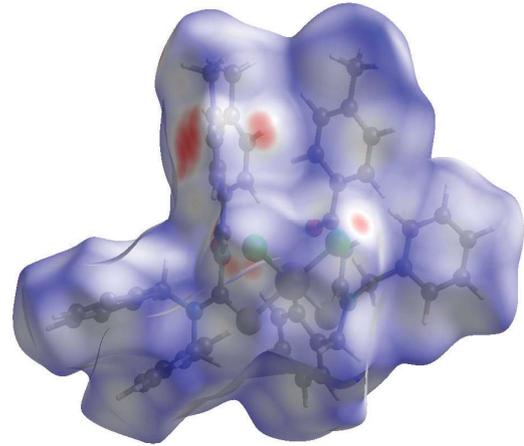
3.3. Hirshfeld yüzey analizi

Hirshfeld yüzeyleri ve kompleksin parmak izi grafikleri, kristal istiflenmede kovalent olmayan etkileşimler hakkında bilgi elde etmek amacıyla kullanılmıştır. d_{norm} yüzey, vdW yarıçaplarına göre Hirshfeld yüzeyinin (d_i ve d_j) iç ve dış kısımlarındaki çekirdeklerden yüzeye olan mesafelerin simetrik bir fonksiyonudur. d_{norm} Hirshfeld yüzeylerinde, kristal kafesteki moleküller arası etkileşimlerin karşılaştırılması için kırmızı, mavi ve beyaz renk şemaları kullanılır. Örneğin, kırmızı bölgeler vdW yarıçapından daha kısa mesafeleri temsil eder; beyaz bölgeler, vdW yarıçapına eşit moleküller arası mesafeleri ve mavi bölgeler ise vdW yarıçapından daha uzun mesafeleri temsil eder [22]. Yüzeydeki kırmızı spotlar, komşu moleküller arasındaki daha kısa temasları sembolize eder ve böylece yüzeydeki moleküller ve onu çevreleyen moleküller arasında meydana gelen etkileşimlerin kuvveti aracılığı ile bileşiğe özgü karakteristik bir yüzey oluşturur. d_{norm} Hirshfeld yüzeyinde ortaya çıkan çok açık kırmızı, açık kırmızı ve koyu kırmızı lekeler, sırasıyla zayıf, orta ve güçlü moleküller arası etkileşimleri temsil eder.

Bu çalışmada sentezlenen kompleks bileşiğin kümelenmesine neden olan moleküller arası etkileşimler, d_{norm} ve şekil indeksi fonksiyonu ile haritalanan Hirshfeld yüzeyi aracılığı ile incelendi. Ön ve arka oryantasyonda verilen d_{norm} haritası incelendiğinde bir seri çeşitli kuvvette kırmızı spot görülür (Şekil 3). Bu spotlar C-H...Cl, C-H...O ve C-H... π gibi etkileşimlerden kaynaklanır. Moleküller arası C-H...Cl etkileşimleri akseptör klor atomları ile komşu molekülün metil grubu hidrojen atomları arasında meydana gelir. C-H...O etkileşimleri bir donör olarak karbonil grubu ve fenil halkası hidrojen atomları arasında meydana gelir. Komşu moleküller arasında bu etkileşimlerin gösterildiği yüzeyler Şekil 4'te verilmiştir.

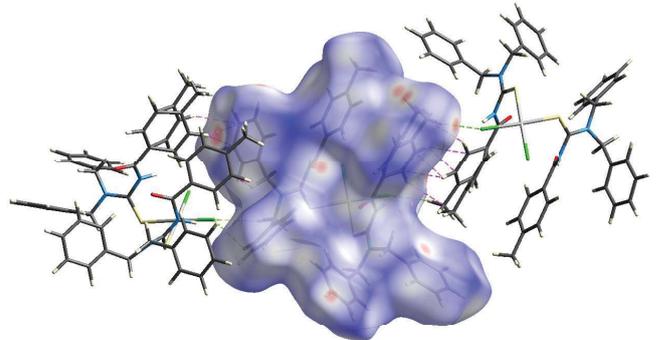


d_{norm} (ön)



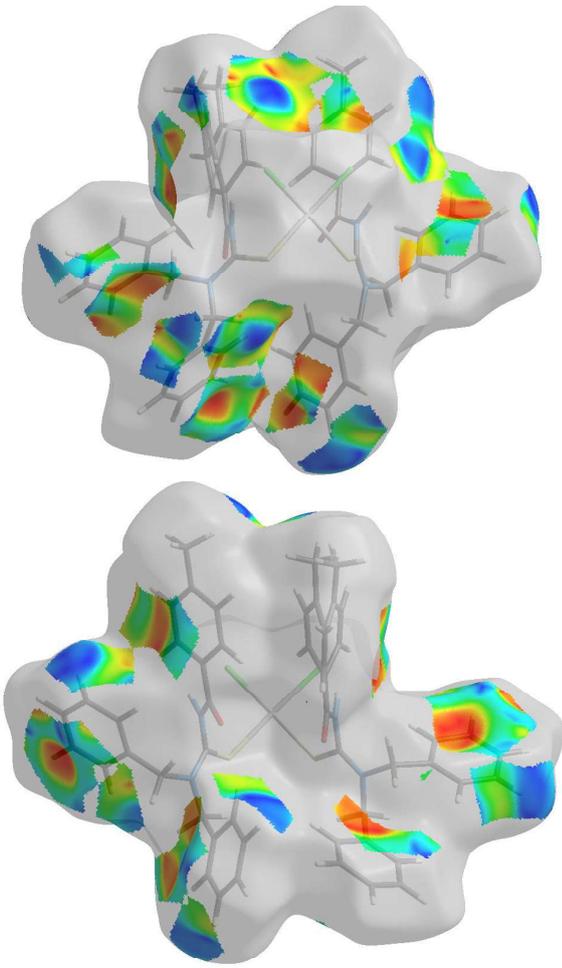
d_{norm} (arka)

Şekil 3. Cis-[Pt^{II}(HL-S)₂Cl₂] kompleksinin d_{norm} fonksiyonu ile haritalanan Hirshfeld yüzeyi.



Şekil 4. Komşu moleküller arasındaki etkileşimin gösterildiği Hirshfeld yüzeyi.

Sentezlenen kompleks bileşiğin kristal kümelenmesine ve üç boyutlu yapısına önemli katkı sağlayan etkileşimler, şekil indeksi fonksiyonu ile haritalanan yüzey aracılığı ile görselleştirildi. Bu yüzeyde turuncu çukur ve mavi şişkin alanların C-H... π etkileşimlerinden sorumlu olan H...C/C...H etkileşimlerine karşılık geldiği belirlendi. Komşu moleküller arasında gözlenen bu etkileşimlere ait şekil indeksi yüzeyi Şekil 5'de verilmiştir.



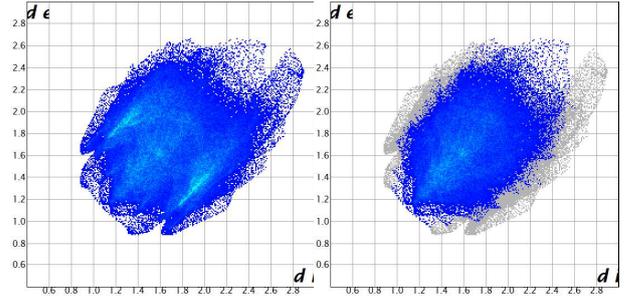
Şekil 5. $Cis-[Pt^{II}(HL-S)_2Cl_2]$ kompleksinin şekil indeksi fonksiyonu ile haritalanan Hirshfeld yüzeyi.

$Cis-[Pt^{II}(HL-S)_2Cl_2]$ kompleksinin iki boyutlu ayrıştırılmış parmak izi grafikleri, kompleks moleküller arasında var olan çeşitli moleküller arası etkileşimlerin Hirshfeld yüzey alanına yaptığı nispi katkıları niceliksel olarak belirlemek için kullanıldı ve Şekil 6'da gösterilmiştir. Kompleksin iki boyutlu ayrıştırılmış parmak izi grafikleri, kompleks bileşiğin kristal kümelenmesine sebep olan etkileşimlerin $H\cdots H$, $C\cdots H$, $Cl\cdots H$, $S\cdots H$ ve $O\cdots H$ olduğunu ve en önemli katkıların % 53.1 ve 24.0'luk paylarla sırasıyla $H\cdots H$ ve $C\cdots H$ etkileşimlerinin olduğunu ortaya koymuştur (Şekil 6).

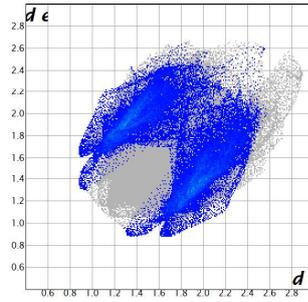
4. SONUÇLAR

Gerçekleştirilen bu çalışmada, benzamid türevi bir ligandın, HL- κ S koordinasyonuna sahip yeni bir nötr platin(II) kompleksi sentezlenmiş ve çeşitli spektroskopik tekniklerle karakterize edilmiştir. $Cis-[Pt^{II}(HL-S)_2Cl_2]$ kompleksinin moleküler yapısı aynı zamanda tek kristal kırınım çalışması ile incelenmiştir. $Cis-[Pt^{II}(HL-S)_2Cl_2]$ kompleksinin kristalografik verileri incelendiğinde, iki HL ligandı ve iki klor ligandının Pt(II) merkezine sadece S-atomu aracılığı ile koordine olduğu ve böylece kompleksin kare düzlem geometriye sahip olduğu görülmüştür. $Cis-[Pt^{II}(HL-S)_2Cl_2]$ kompleksinin supramoleküler kümelenmesine neden olan kovalent olmayan etkileşimler Hirshfeld yüzey analizi ve iki boyutlu parmak izi grafikleri aracılığı ile incelenmiş ve söz konusu etkileşimlerin $H\cdots H$, $C\cdots H$, $Cl\cdots H$, $S\cdots H$ ve $O\cdots H$ olduğu or-

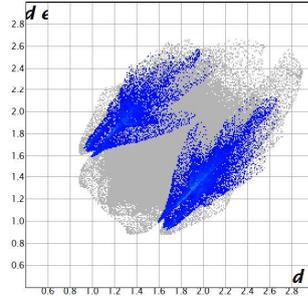
taya konmuştur.



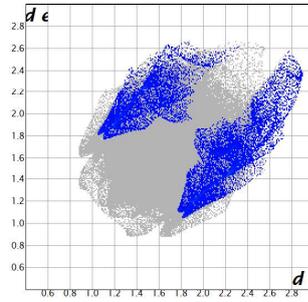
Tüm etkileşimler $H\cdots H$ 53.1%



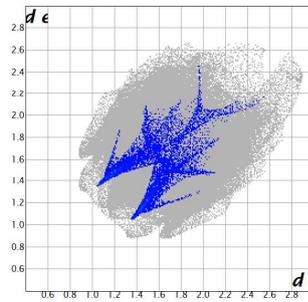
$C\cdots H/H\cdots C$ 24.0%



$Cl\cdots H/H\cdots Cl$ 10.6%



$S\cdots H/H\cdots S$ 6.7%



$O\cdots H/H\cdots O$ 3.8%

Şekil 6. $Cis-[Pt^{II}(HL-S)_2Cl_2]$ kompleksinin ayrıştırılmış iki boyutlu parmak izi grafikleri.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Mersin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeler

Birimi (Proje no: 2016-AP4-1426) tarafından desteklenmiştir.

Destekleyici bilgi

CCDC-1874284 *cis*-[Pt^{II}(HL-S)₂Cl₂] kompleksi için kristalografik verileri içerir ve bu veriler www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif adresinden ücretsiz olarak, data_request@ccdc.cam.ac.uk adresine e-posta gönderilerek ya da Cambridge Crystallographic Data Center, 12 Union Road ile bağlantı kurularak edinilebilir. Cambridge CB2 1EZ, UK; faks: +44 (0) 1223-336033.

ORCID ID

Ilkay Gumus

 <https://orcid.org/0000-0002-9398-0057>

Ummuhan Solmaz

 <https://orcid.org/0000-0002-3697-577X>

Hakan Arslan

 <https://orcid.org/0000-0003-0046-9442>

KAYNAKLAR

- [1] A. Saeed, U. Florke, M.F. Erben, J. Mol. Struct. 2014, 1065-1066, 150-159.
- [2] A. Saeed, A. Khurshid, J. P. Jasinski, C. G. Pozzi, A. C. Fantoni, M. F. Erben, Chem. Phys 2014, 431-432, 39-46.
- [3] A. Saeed, U. Florke, M. F. Erben, J. Sulfur. Chem. 2013, 35, 318-355.
- [4] G. R. Desiraju, J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 9952-9967.
- [5] A. A. Aly, E. K. Ahmed, K. M. El-Mokadem, M. E. A. F. Hegazy, J. Sulfur. Chem. 2007, 28, 73-93.
- [6] S. Bourne, K. R. Koch, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1993, 2071-2072.
- [7] A. N. Westra, S. A. Bourne, C. Esterhuysen, K. R. Koch, J. Chem. Soc., Dalton. Trans. 2005, 2162-2172.
- [8] U. Solmaz, I. Gumus, G. Binzet, O. Celik, G. K. Balci, A. Dogen, H. Arslan, J. Coord. Chem. 2018, 71, 200-218.
- [9] S. Mihai, M. Negoiu, Rev. Chim. (Bucharest) 2012, 63, 697-702.
- [10] A. Rodger, K. K. Patel, K. J. Sanders, M. Datt, C. Sacht, M. J. Hannon, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 2002, 3656-3663.
- [11] V. Circu, M. Ilie, M. Ilis, F. Dumitrascu, I. Neagoe, S. Pasculescu, Polyhedron, 2009, 28, 3739-3746.
- [12] K. R. Koch, Y. Wang, A. Coetzee, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1999, 1013-1016.
- [13] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, J. Appl. Cryst. 2009, 42, 339-341.
- [14] L. Palatinus, G. Chapuis, J. Appl. Cryst. 2007, 40, 786-790.
- [15] L. Palatinus, A. van der Lee, J. Appl. Cryst. 2008, 41, 975-984.
- [16] L. Palatinus, S. J. Prathapa, S. van Smaalen, J. Appl. Cryst. 2012, 45, 575-580.
- [17] A. Linden, Spec. Acta Cryst. C 2015, 71, 9-18.
- [18] M. J. Turner, J. J. McKinnon, S. K. Wolff, D. J. Grimwood, P. R. Spackman, D. Jayatilaka, M. A. Spackman, Crystal explorer17, University of Western Australia, 2017.

- [19] I. Gumus, U. Solmaz, G. Binzet, E. Keskin, B. Arslan, H. Arslan, Res. Chem. Inter. <https://doi.org/10.1007/s11164-018-3596-5> (baskıda).
- [20] R. L. Girling, K. K. Chatterjee, E. L. Amma, Inorg. Chim. Acta 1973, 7, 557-562.
- [21] F. Bachechi, L. Zambonelli, G. Marcotrigiano, Inorg. Chim. Acta 1976, 17, 225-228.
- [22] M. A. Spackman, D. Jayatilaka, CrystEngComm. 2009, 11, 19-32.