



T.C.  
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KARIŞIK LİGANTLI GÜMÜŞ(I)-BARBİTURAT KOMPLEKSLERİNİN  
SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİ

Eda SOYER

YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI

BURSA-2010



T.C.  
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KARIŞIK LİGANTLI GÜMÜŞ(I)-BARBİTURAT KOMPLEKSLERİNİN  
SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİ

Eda SOYER

Prof. Dr. VEYSEL TURAN YILMAZ  
(Danışman)

YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI

BURSA-2010

T.C.  
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KARIŞIK LİGANTLI GÜMÜŞ(I)-BARBİTURAT KOMPLEKSLERİNİN  
SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİ

Eda SOYER

YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI

Bu Tez 05/07/2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. VEYSEL T. YILMAZ  
Danışman

Prof. Dr. Gazi İREZ

Prof. Dr. Engin ULUKAYA

## ÖZET

Bu çalışmada ikincil ligantların 2-aminopiridin (apy), 2-hidroksimetilpiridin (pym), 2,6-dimetoksipiridin (dmpy), 2-(dimetilaminometil)-3-hidroksipiridin (dmamhpy), 1,10-fenantrolin (phen), 2,5-dimetilpirazin (dmpyz), N-piperidinetanol (pipet) ve 1,3-bis(4-piperidil)propan (Hpippr)' ın olduğu sekiz adet yeni karışık ligantlı gümüş(I)-5,5-dietilbarbiturat (barb) kompleksleri sentezlendi. Elde edilen komplekslerin yapıları elementel analiz, IR spektroskopisi ve X ışınları tek kristal kırınım yöntemiyle aydınlatıldı. Komplekslerin termik davranışları ve floresans özellikleri araştırıldı.

Sentezlenen sekiz kompleksten  $[Ag(barb)(apy)] \cdot H_2O$ ,  $[Ag(barb)(phen)]$ ,  $[Ag(barb)(dmamhpy)]$ ,  $[Ag(dmpy)(barb)] \cdot 1,5H_2O$ ,  $[Ag(barb)(pym)] \cdot H_2O$ ' ın monomerik,  $[Ag(dmpyz)_2][Ag(barb)_2]$ ' in dimerik,  $\{Na_3[Ag_2(barb)_2](pippr) \cdot 2H_2O\}_n$  ve  $[Ag_2(barb)(pipet)]_n$ ' in ise polimerik yapı gösterdiği belirlendi.

X-ışını kırınımı çalışmaları Ag(I) iyonu etrafında ligantların düzenlenmesinin bozulmuş doğrusal, bozulmuş-T şekilli ve bozulmuş tetrahedral geometride olduğunu ortaya koydu. Komplekslerde barb' ın en yaygın koordinasyon şekli olan negatif yüklü azot atomu üzerinden Ag(I) iyonuna koordine olmasının yanı sıra N ve karbonil O atomları üzerinden ilk kez dört dişli koordinasyon şekli görüldü.

$[Ag(barb)(apy)] \cdot H_2O$ ,  $[Ag(barb)(pym)] \cdot H_2O$ ,  $[Ag(barb)(dmpy)] \cdot 1,5H_2O$ ,  $[Ag(barb)(dmamhpy)]$ ,  $[Ag(barb)(phen)]$ ,  $[Ag(dmpyz)_2][Ag(barb)_2]$  kompleksleri oda sıcaklığında floresans özellik göstermektedir ve bu özelliğin genel olarak py grubunun  $\pi-\pi^*$  geçişlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Karışık ligantlı Ag(I)-barb komplekslerinin akışkan hava atmosferinde kaydedilen termik analiz eğrileri sürekli kütle kayıplarının olduğunu gösterdi. İlk basamakta komplekslerdeki nötral ligandın kısmen veya tamamen ayrıldığı, sonraki basamaklarda ise kalan organik kısmın bozunduğu, son bozunma ürünü olarak ise  $[Ag(barb)(dmamhpy)]$  kompleksinde  $Ag_2O$ ,  $\{Na_3[Ag_2(barb)_2](pippr) \cdot 2H_2O\}_n$  kompleksinde  $Na_2O$  ve  $Ag_2O$  karışımı diğer komplekslerde ise metalik Ag' ün kaldığı belirlendi.

**Anahtar Kelimeler :** 5,5-Dietilbarbiturat, gümüş(I) kompleksleri, floresans ve kristal yapıları

## ABSTRACT

In this study, eight new silver(I) complexes of 5,5-diethylbarbiturate (barb) with 2-aminopyridine (apy), 2-hydroxymethylpyridine (pym), 2,6-dimethoxypyridine (dmpy), 2-(dimethylaminomethyl)-3-hydroxypyridine (dmamhpy), 1,10-phenantrolin (phen) and 2,5-dimethylpyrazine (dmpyz), N-piperidinethanol (pipet), 1,3-bis(4-piperidyl)propane (Hpippr) were synthesized. The structural and spectroscopic properties of the complexes were investigated by elemental analysis, single crystal X-ray diffraction and IR spectroscopy. In addition, the thermal behaviour and fluorescence properties of the complexes were investigated.

It was found that [Ag(barb)(phen)], [Ag(barb)(dmamhpy)], [Ag(barb)(pym)]·H<sub>2</sub>O, [Ag(dmpy)(barb)]·1,5H<sub>2</sub>O are monomeric, [Ag(dmpyz)<sub>2</sub>][Ag(barb)<sub>2</sub>] is dimeric and [Ag<sub>2</sub>(barb)(pipet)]<sub>n</sub>, {Na<sub>3</sub>[Ag<sub>2</sub>(barb)<sub>2</sub>](pippr)·2H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> are polymeric.

X-ray diffraction studies have demonstrated that the ligands adopt distorted linear, distorted-T shaped and distorted tetrahedral geometries around the silver(I) ion. In the complexes, barb coordinates to Ag(I) ions through negatively charged nitrogen atom and barb acts as a tetradentate bridging ligand via N and O<sub>carbonyl</sub> atoms. The tetradentate coordination mode of the barb dianion is observed for the first time in this study.

[Ag(barb)(apy)]·H<sub>2</sub>O, [Ag(barb)(pym)]·H<sub>2</sub>O and [Ag(barb)(dmpy)]·1,5H<sub>2</sub>O, [Ag(barb)(dmamhpy)], [Ag(barb)(phen)] [Ag(dmpyz)<sub>2</sub>][Ag(barb)<sub>2</sub>] complexes exhibit fluorescence at room temperature and this property is suggested to be generated by the π-π\* transitions of pyridine groups.

The thermal analyses of the silver(I)-barb complexes measured in the atmosphere of air, show a complicated decomposition process with a continuous mass loss. The neutral ligands are partially or completely lost in the first stage. This stage is followed by the decomposition of the organic residue. The final decomposition product is estimated as Ag<sub>2</sub>O for [Ag(barb)(dmamhpy)], mixture of sodium and silver oxides for {Na<sub>3</sub>[Ag<sub>2</sub>(barb)<sub>2</sub>](pippr)·2H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub>, and metallic silver for the other complexes.

**Key Words:** 5,5-Diethylbarbiturate, silver(I) complexes, fluorescence and crystal structure

## İÇİNDEKİLER

	<b>Sayfa</b>
TEZ ONAY SAYFASI .....	ii
ÖZET .....	iii
ABSTRACT .....	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	viii
<b>1.GİRİŞ</b>	
1.1. Gümüşün Genel Özellikleri.....	1
1.2. Gümüş(I) Bileşiklerinin Kullanım Alanları.....	2
1.2.1. İlaç endüstrisinde kullanımı.....	2
1.3. Barbitürik Asit ve Türevleri.....	3
1.3.1. Genel özellikleri.....	7
1.3.2. Ligant olarak barbiturat.....	8
1.4. Gümüş(I)-Barbiturat Kompleksleri.....	14
1.5. Çalışmanın Amacı.....	17
<b>2. MATERYAL VE YÖNTEM</b>	
2.1. Materyal.....	18
2.1.1. Kullanılan kimyasallar.....	18
2.1.2. Kullanılan cihazlar.....	18
2.2. Yöntem.....	19
2.3. Komplekslerin Sentezi .....	19
2.3.1. [Ag(barb)(apy)]·H <sub>2</sub> O kompleksinin sentezi.....	19
2.3.2. [Ag(barb)(pym)]·H <sub>2</sub> O kompleksinin sentezi.....	19
2.3.3. [Ag(dmpy)(barb)]·1,5H <sub>2</sub> O kompleksinin sentezi.....	19
2.3.4. [Ag(barb)(dmamhpy)] kompleksinin sentezi.....	20
2.3.5. [Ag(barb)(phen)] kompleksinin sentezi.....	20
2.3.6. [Ag(dmpyz) <sub>2</sub> ][Ag(barb) <sub>2</sub> ] kompleksinin sentezi.....	20
2.3.7. [Ag <sub>2</sub> (barb)(pipet)] <sub>n</sub> kompleksinin sentezi.....	21
2.3.8. {Na <sub>3</sub> [Ag <sub>2</sub> (barb) <sub>2</sub> ](Hpippr)·2H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> kompleksinin sentezi.....	21
<b>3. ARAŞTIRMA SONUÇLARI</b>	
3.1. Komplekslerin Fiziksel Özellikleri.....	23
3.2. Infrared (IR) Çalışmaları.....	25
3.4. X-Işınları Tek Kristal Çalışmaları.....	32
3.4.1. [Ag(barb)(apy)]·H <sub>2</sub> O.....	32

3.4.2.	[Ag(barb)(pym)]·H <sub>2</sub> O.....	36
3.4.3.	[Ag(barb)(dmpy)]·1,5H <sub>2</sub> O.....	40
3.4.4.	[Ag(barb)(dmamhpy)].....	44
3.4.5.	[Ag(barb)(phen)].....	48
3.4.6.	[Ag(dmpyz) <sub>2</sub> ][Ag(barb) <sub>2</sub> ].....	52
3.4.7.	[Ag <sub>2</sub> (barb)(pipet)] <sub>n</sub> .....	56
3.4.8.	{Na <sub>3</sub> [Ag <sub>2</sub> (barb) <sub>2</sub> ](Hpippr)·2H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> .....	59
3.3.	Termik Analiz Çalışmaları.....	64
3.3.1.	[Ag(barb)(apy)]·H <sub>2</sub> O.....	64
3.3.2.	[Ag(barb)(pym)]·H <sub>2</sub> O.....	66
3.3.3.	[Ag(barb)(dmpy)]·1,5H <sub>2</sub> O.....	67
3.3.4.	[Ag(barb)(dmamhpy)].....	68
3.3.5.	[Ag(barb)(phen)].....	69
3.3.6.	[Ag(dmpyz) <sub>2</sub> ][Ag(barb) <sub>2</sub> ].....	70
3.3.7.	[Ag <sub>2</sub> (barb)(pipet)] <sub>n</sub> .....	71
3.3.8.	{Na <sub>3</sub> [Ag <sub>2</sub> (barb) <sub>2</sub> ](Hpippr)·2H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> .....	72
3.5.	Fluoresans Çalışmaları.....	73
3.5.1.	[Ag(barb)(apy)]·H <sub>2</sub> O.....	74
3.5.2.	[Ag(barb)(pym)]·H <sub>2</sub> O.....	75
3.5.3.	[Ag(barb)(dmpy)]·1,5H <sub>2</sub> O kompleksinin fluoresans özellikleri.....	76
3.5.4.	[Ag(barb)(dmamhpy)] kompleksinin fluoresans özellikleri.....	77
3.5.5.	[Ag(barb)(phen)] komplekslerinin fluoresans özellikleri.....	78
3.5.6.	[Ag(dmpyz) <sub>2</sub> ][Ag(barb) <sub>2</sub> ] komplekslerinin fluoresans özellikleri.....	79
4.	TARTIŞMA VE SONUÇ.....	80
	KAYNAKLAR.....	84
	ÖZGEÇMİŞ.....	90
	TEŞEKKÜR.....	91

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 1.1. Barbitürik asit türevleri.....	6
Çizelge 1.2. Barbitürik asit ve sodyum barbitalin fiziksel özellikleri.....	7
Çizelge 2.1. Sentezlerde kullanılan ligantlar .....	22
Çizelge 3.1. Komplekslerin bazı fiziksel özellikleri .....	23
Çizelge 3.2. Komplekslerin elementel analiz sonuçları ve yüzde verimleri .....	24
Çizelge 3.3. Komplekslerin IR spektrumlarından elde edilen veriler.....	26
Çizelge 3.4. [Ag(barb)(apy)]·H <sub>2</sub> O kompleksine ait kristalografik veriler.....	33
Çizelge 3.5. [Ag(barb)(apy)]·H <sub>2</sub> O kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları ve H bağları.....	34
Çizelge 3.6. [Ag(barb)(pym)]·H <sub>2</sub> O kompleksine ait kristalografik veriler.....	37
Çizelge 3.7. [Ag(barb)(pym)]·H <sub>2</sub> O kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları ve H bağları .....	38
Çizelge 3.8. [Ag(barb)(dmpy)]·1,5H <sub>2</sub> O kompleksine ait kristalografik veriler.....	41
Çizelge 3.9. [Ag(barb)(dmpy)]·1,5H <sub>2</sub> O kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları ve H bağları.....	42
Çizelge 3.10. [Ag(barb)(dmahpy)] kompleksine ait kristalografik veriler.....	45
Çizelge 3.11. [Ag(barb)(dmahpy)] kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları ve H bağları.....	46
Çizelge 3.12. [Ag(barb)(phen)] kompleksine ait kristalografik veriler .....	49
Çizelge 3.13. [Ag(barb)(phen)] kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları ve H bağları.....	50
Çizelge 3.14. [Ag(dmpyz) <sub>2</sub> ][Ag(barb) <sub>2</sub> ] kompleksine ait kristalografik veriler .....	53
Çizelge 3.15. [Ag(dmpyz) <sub>2</sub> ][Ag(barb) <sub>2</sub> ] kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları ve H bağları.....	54
Çizelge 3.16. [Ag <sub>2</sub> (barb)(pipet)] <sub>n</sub> kompleksine ait kristalografik veriler .....	57
Çizelge 3.17. [Ag <sub>2</sub> (barb)(pipet)] <sub>n</sub> kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları ve H bağları .....	58
Çizelge 3.18. {Na <sub>3</sub> [Ag <sub>2</sub> (barb) <sub>2</sub> ](Hpippr)·2H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> kompleksine ait kristalografik veriler .....	61
Çizelge 3.19. {Na <sub>3</sub> [Ag <sub>2</sub> (barb) <sub>2</sub> ](pippr)·2H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları ve H bağları.....	62
Çizelge 3.20. Komplekslerin termik analiz eğrilerinden elde edilen veriler .....	65
Çizelge 3.21. Komplekslerin ve ligantların ekzitasyon ve emisyon dalgaboyları .....	73



## ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1.1. Periyodik tablo .....	1
Şekil 1.2. Bazı gümüş(I) içeren ilaçlar .....	2
Şekil 1.3. Barbitürik asit sentezi .....	3
Şekil 1.4. 5,5-Dietilbarbitürik asit açık yapısı ve IUPAC' a göre adlandırılması.....	4
Şekil 1.5. Tedavi amaçlı kullanılan barbituratlar .....	5
Şekil 1.6. Barbitürik asidin keto ve enol yapısı.....	7
Şekil 1.7. Barbitürik asit ve çeşitli barbiturat anyonları .....	9
Şekil 1.8. [Cu(barb) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] kompleksinin molekül yapısı.....	9
Şekil 1.9. <i>cis</i> -[Cu(barb) <sub>2</sub> (en)] kompleksinin molekül yapısı .....	10
Şekil 1.10. [Cu(barb) <sub>2</sub> (aepip)]·0,5H <sub>2</sub> O kompleksinin molekül yapısı .....	10
Şekil 1.11. [Cu(barb) <sub>2</sub> (aepyrd)] kompleksinin molekül yapısı.....	11
Şekil 1.12. [Cu(barb) <sub>2</sub> (aemrph)] kompleksinin molekül yapısı.....	11
Şekil 1.13. [Cu(barb) <sub>2</sub> (dmen)]·0,5H <sub>2</sub> O kompleksinin molekül yapısı.....	12
Şekil 1.14. [Cu(barb) <sub>2</sub> (apen)] <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O kompleksinin molekül yapısı.....	12
Şekil 1.15. {[Cd(barb) <sub>2</sub> (μ-en)]·2H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> kompleksinin molekül yapısı .....	13
Şekil 1.16. [Zn(barb) <sub>2</sub> (bpy)]·H <sub>2</sub> O kompleksinin molekül yapısı .....	13
Şekil 1.17. [Pt(en)(dmbarb-C)(dmbarb-O)] kompleksinin asimetrik birimi.....	14
Şekil.1.18. {[Ag <sub>2</sub> (μ-barb) <sub>2</sub> ][Ag <sub>2</sub> (μ-en) <sub>2</sub> ]·5H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> kompleksinin asimetrik birimi .....	15
Şekil 1.19. Na <sub>3</sub> [Ag <sub>3</sub> (μ-barb) <sub>6</sub> ] kompleksinin monomerik birimi .....	15
Şekil 1.20. [Ag(barb)(μ-bpe)] <sub>n</sub> kompleksinin monomer yapısı .....	16
Şekil 1.21. [Ag(barb)(pypr)] kompleksinin monomer yapısı .....	16
Şekil.1.22. [Ag(barb)(bpy)] kompleksinin monomer yapısı .....	17
Şekil 3.1. [Ag(barb)(apy)]·H <sub>2</sub> O kompleksinin IR spektrumu .....	27
Şekil 3.2. [Ag(barb)(pym)]·H <sub>2</sub> O kompleksinin IR spektrumu.....	28
Şekil 3.3. [Ag(barb)(dmpy)]·1,5H <sub>2</sub> O kompleksinin IR spektrumu.....	28
Şekil 3.4. [Ag(barb)(dmamhpy)] kompleksinin IR spektrumu.....	29
Şekil 3.5. [Ag(barb)(phen)] kompleksinin IR spektrumu.....	29
Şekil 3.6. [Ag(dmpyz) <sub>2</sub> ][Ag(barb) <sub>2</sub> ] kompleksinin IR spektrumu.....	30
Şekil 3.7. [Ag <sub>2</sub> (barb)(pipet)] <sub>n</sub> kompleksinin IR spektrumu.....	31
Şekil 3.8. {Na <sub>3</sub> [Ag <sub>2</sub> (barb) <sub>2</sub> ](pipr·2H <sub>2</sub> O)} <sub>n</sub> kompleksinin IR spektrumu.....	31
Şekil 3.9. [Ag(barb)(apy)]·H <sub>2</sub> O kompleksinin molekül yapısı.....	32
Şekil 3.10. [Ag(barb)(apy)]·H <sub>2</sub> O kompleksine ait <i>bc</i> düzleminde uzayan iki boyutlu supramoleküler yapı.....	35
Şekil 3.11. [Ag(barb)(pym)]·H <sub>2</sub> O kompleksinde tekrarlanan birimin molekül yapısı.....	36
Şekil 3.12. [Ag(barb)(pym)]·H <sub>2</sub> O kompleksinde Ag···C <sub>py</sub> etkileşimi .....	38
Şekil 3.13. [Ag(barb)(pym)]·H <sub>2</sub> O kompleksinde Ag···C <sub>py</sub> etkileşimiyle oluşan <i>ac</i> düzleminde uzayan iki boyutlu yapı.....	39

Şekil 3.14. [Ag(barb)(dmpy)]·1,5H <sub>2</sub> O kompleksinin molekül yapısı.....	40
Şekil 3.15. [Ag(barb)(dmpy)]·1,5H <sub>2</sub> O kompleksinde Ag...C <sub>py</sub> etkileşimi.....	42
Şekil 3.16. [Ag(barb)(dmpy)]·1,5H <sub>2</sub> O kompleksinin N-H...O ve Ag...C <sub>py</sub> etkileşimi ile <i>ac</i> düzleminde uzayan iki boyutlu yapısı.....	43
Şekil 3.17. [Ag(barb)(dmamhpy)] kompleksinin molekül yapısı.....	44
Şekil 3.18. [Ag(barb)(dmamhpy)] kompleksinin H bağlarıyla oluşan zincir yapısı.....	47
Şekil 3.19. [Ag(barb)(phen)] kompleksinin molekül şekli.....	48
Şekil 3.20. [Ag(barb)(phen)] kompleksinin Ag...C etkileşimleri ve hidrojen bağları ile oluşan zincir yapısı.....	51
Şekil 3.21. [Ag(dmpyz) <sub>2</sub> ][Ag(barb) <sub>2</sub> ] kompleksinin molekül yapısı.....	52
Şekil 3.22. [Ag(dmpyz) <sub>2</sub> ][Ag(barb) <sub>2</sub> ] kompleksinin a ekseni boyunca gözlenen istiflenmesi.....	55
Şekil 3.23. [Ag <sub>2</sub> (barb)(pipet)] <sub>n</sub> kompleksi tekrarlanan birimi.....	56
Şekil 3.24. [Ag <sub>2</sub> (barb)(pipet)] <sub>n</sub> kompleksinin tek boyutlu polimerik zincir yapısı.....	56
Şekil 3.25. {Na <sub>3</sub> [Ag <sub>2</sub> (barb) <sub>2</sub> ](Hpippr)·2H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> kompleksinin asimetrik birim.....	59
Şekil 3.26. {Na <sub>3</sub> [Ag <sub>2</sub> (barb) <sub>2</sub> ](Hpippr)·2H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> kompleksinin tek boyutta uzayan kristal yapısı.....	63
Şekil 3.27. [Ag(barb)(apy)]·H <sub>2</sub> O kompleksinin termik analiz eğrileri.....	64
Şekil 3.28. [Ag(barb)(pym)]·H <sub>2</sub> O kompleksinin termik analiz eğrileri.....	66
Şekil 3.29. [Ag(barb)(dmpy)]·1,5H <sub>2</sub> O kompleksinin termik analiz eğrileri.....	67
Şekil 3.30. [Ag(dmamhpy)(barb)] kompleksinin termik analiz eğrileri.....	68
Şekil 3.31. [Ag(barb)(phen)] kompleksinin termik analiz eğrileri.....	69
Şekil 3.32. [Ag(dmpyz) <sub>2</sub> ][Ag(barb) <sub>2</sub> ] kompleksinin termik analiz eğrileri.....	70
Şekil 3.33. [Ag <sub>2</sub> (barb)(pipet)] <sub>n</sub> kompleksinin termik analiz eğrileri.....	71
Şekil 3.34. {Na <sub>3</sub> [Ag <sub>2</sub> (barb) <sub>2</sub> ](Hpippr)·2H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> kompleksinin termik analiz eğrileri .....	72
Şekil 3.35. [Ag(barb)(apy)]·H <sub>2</sub> O kompleksinin emisyon spektrumu .....	74
Şekil 3.36. [Ag(barb)(pym)]·H <sub>2</sub> O emisyon spektrumu .....	75
Şekil 3.37. [Ag(barb)(dmpy)]·1,5H <sub>2</sub> O kompleksinin emisyon spektrumu .....	76
Şekil 3.38. [Ag(barb)(dmamhpy)] kompleksinin emisyon spektrumu .....	77
Şekil 3.39. [Ag(barb)(phen)] kompleksinin emisyon spektrumu .....	78
Şekil 3.40. [Ag(dmpyz) <sub>2</sub> ][Ag(barb) <sub>2</sub> ] kompleksinin emisyon spektrumu .....	79

**SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ**

°C	– santigrad derece
cm	– santimetre
DTA	– diferansiyel termik analiz
E.N	– erime noktası
g	– gram
IR	– kızılötesi
M	– molarite
M.A	– molekül ağırlığı
mL	– mililitre
TA	– termik analiz
TGA	– termogravimetrik analiz
apy	– 2-aminopiridin
barb	– 5,5-dietilbarbiturat
bpy	– 2,2-bipiridin
dmamhpy	– 2-dimetilaminometil-3hidroksipiridin
dmbarb	– 1,3-dimetilbarbiturat
dmpy	– 2,6-dimetoksipiridin
dmpyz	– 2,5-dimetilpirazin
en	– etilendiamin
H <sub>2</sub> barb	– 5,5-dietilbarbitürik asit
Hpippr	– 1,3-bis(4-piperidil)propan
Nabarb	– sodyum 5,5-dietilbarbiturat
phen	– 1,10-fenantrolin

# 1. GİRİŞ

## 1.1. Gümüşün Genel Özellikleri

Gümüş, elementlerin periyodik tablosunda simgesi Ag olan beyaz, parlak, kıymetli bir metalik elementtir. Ag sembolü Latince argentum kelimesinden gelir. Bakır grubu veya madeni para grubu olarak da adlandırılan, 11. Grup elementlerinden biri olan gümüş  $[\text{Kr}] 4d^{10}5s^1$  elektronik düzenine sahiptir (Şekil 1.1). Gümüş metali 5s orbitalinde yer alan tek elektronunu vererek +1 yüklü  $\text{Ag}^+$  iyonunu oluşturabildiği gibi, 2. ve 3. elektronunu vererek  $\text{Ag}^{+2}$  ve  $\text{Ag}^{+3}$  iyonlarını da oluşturabilir. Fakat +1 yüklü gümüş bileşikleri daha yaygındır.

Grup →	1A	2A	3B	4B	5B	6B	7B	8B	8B	8B	1B	2B	3A	4A	5A	6A	7A	8A
↓ Periyot																		
1	1 H																	2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	71 Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	103 Lr	104 Ku	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Uub	113 Uut	114 Uuq	115 Uup	116 Uuh	117 Uus	118 Uuo
	Lantanitler		57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb		
	Aktinidler		89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No		

Periyodik cetvelde kimyasal seriler

Alkali metal	Alkalın	Lantanit	Aktinid	Geçiş metalleri
Metal	Metaloid	Ametal	Halojen	Soygaz

Şekil 1.1. Periyodik tablo

## 1.2. Gümüş(I) Bileşiklerinin Kullanım Alanları

### 1.2.1. İlaç endüstrisinde kullanımı

Düşük konsantrasyonlarda antimikrobiyal aktivitesinin fazla olması nedeniyle gümüş(I) bileşikleri ilaçlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Gümüş(I) iyonları mikroorganizmayı hemen çevreler ve mikrobun enzim sistemini tahrip eder. Ayrıca mikrobun DNA ve hücre zarını bozar (Ovington 2004). İnsan organizmasında da aynı etkiyi göstereceği endişesiyle 1960 yılında Amerika Hükümeti tarafından haplarda kullanımı yasaklanmıştır. Buna rağmen ciddi yanıklarda, siğil, nasır ve egzama gibi birçok deri hastalıklarında antiseptik özelliklerinden dolayı belirli dozlarda gümüş(I) sprey veya krem halinde tedavilerde kullanılmaya devam edilmiştir. Daha sonraki yıllarda yapılan araştırmalar gümüş(I)' in insan organizmasında herhangi bir toksik etki göstermediğini ortaya koydu (Duhamel 1912, Pharma Voice 2004). Amerika ve Avrupa'da akciğer hastalıkları, menenjit (Searle 1920), kesik, yara ve egzama gibi deri hastalıkları (Grier 1983) tedavisinde kullanıldı. Şekil 1.2' de gümüş(I) içeren iki ilaç gösterilmektedir.



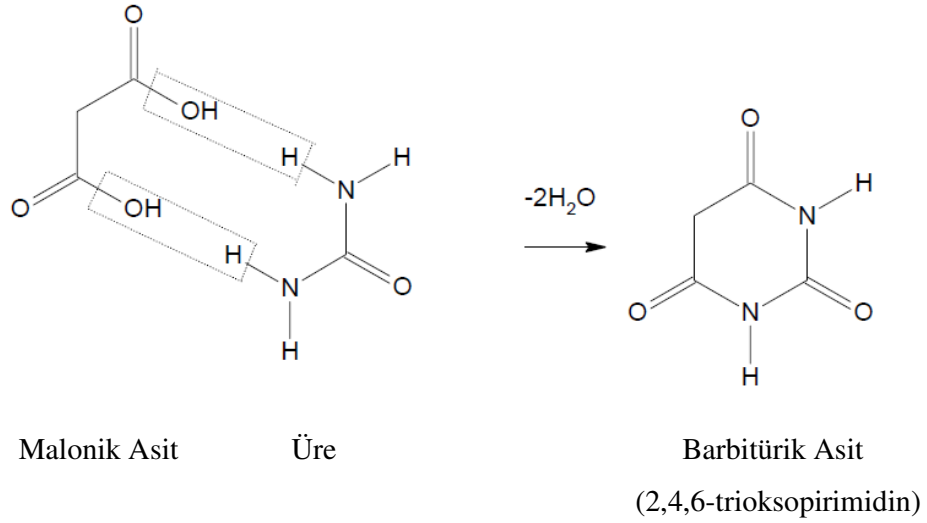
Şekil 1.2. Bazı gümüş(I) içeren ilaçlar

Silverdin, % 1 gümüş sülfadiazin içeren bir kremdir ve tüm dünyada ciddi yanıklarda (Carr 1973), çok farklı bakteri, virüs ve parazitin üremesini önleyici veya öldürücü olarak kullanılmaktadır (<http://www.burnsurgery.org/> 2009, Chang ve Weinstein 1975, Wysor 1975). Ayrıca gümüş(I) iyonlarının antiviral özelliğe sahip olduğu, SARS (ağır akut solunum yolu yetersizliği sendromu), HIV virüsü, bronşit, kızamık ve tüberküloz tedavisinde etkili olduğu ortaya konuldu (Thomson 2001).

Yapılan araştırmalar sonucunda gümüş-oksijen ve gümüş-azot bağı içeren komplekslerin en etkin antimikrobiyal özelliğe sahip olduğu belirlendi. Fakat bu komplekslerin ışığa karşı duyarlılığının yüksek ve sudaki çözünürlüklerinin düşük olması kullanımlarını zorlaştırmaktadır. Japon bilim adamları normal koşullarda ışığa karşı daha dayanıklı gümüş(I) kompleksleri hazırlayarak bunların kristal yapıları üzerinde çalışmalarını sürdürmektedir (Kasuga ve ark. 2004).

### 1.3. Barbitürük Asit ve Türevleri

Hidroksipirimidin yapısında olan barbitürük asit, malonik asit ile ürenin tepkimesi sonucu oluşur ([http://en.wikipedia.org/wiki/Barbituric\\_acid#cite\\_note\\_2009](http://en.wikipedia.org/wiki/Barbituric_acid#cite_note_2009)). Tepkime Şekil 1.3' de gösterilmektedir.



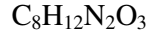
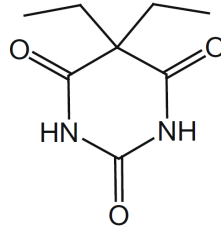
**Şekil 1.3.** Barbitürük asit sentezi

Barbitürük asit ilk kez 1864 yılında, Alman kimyacı Adolf von Baeyer tarafından üre ile malonik asidin tepkimesi sonucu sentezlenmişse de, sentezi ilk kez 1879 yılında Fransız kimyacı Edouard Grimaux tarafından yayınlandı (Bernstein 1995).

Barbitürük asidin adını nasıl aldığına dair birçok hikaye bulunmaktadır. En çok kabul gören hikayeye göre, von Baeyer ve çalışma arkadaşları buluşlarını kutlamak için bir meyhaneye giderler, aynı gün kasabanın topçular birliği de 'Aziz Barbara Gününü'

kutlamaktadır. Aynı meyhanede bulunan topçular birliğinden bir asker, bu yeni madde için 'Barbara' ve 'Üre' kelimelerinin birleştirilmesiyle oluşan 'Barbitürik asit' adını önerir (<http://en.wikipedia.org/wiki/Barbiturate>). Böylece sentezlenen bu yeni madde barbitürik asit adı altında kullanılmaya başlar.

Barbitürik asidin sentezlenmesinden 40 sene sonra, 1904 yılında Baeyer'in öğrencilerinden Emil Fischer ve Joseph von Mering tarafından Şekil 1.4' de gösterilen 5,5-dietilbarbitürik asit (H<sub>2</sub>barb) sentezlendi ve araştırmalar için kullanılmaya başlandı. Kısa bir süre sonra da uyutucu etkisi keşfedildi. Böylece H<sub>2</sub>barb, literatürdeki barbitürik asit türevleri içerisinde hipnotik amaçlı kullanılan ilk türev olarak yerini aldı. Von Mering sentezledikleri bu yeni maddeye, dünyadaki en huzurlu yer olarak kabul ettiği İtalya'nın şehri Verona'dan esinlenerek 'Veronal' ismini verdi Barbitol ve diemal olarak da bilinen veronal, sodyum barbiturat (Nabarb) tuzu halinde ticari olarak satılmaktadır.



5,5-Dietilpirimidin-2,4,6(1H,3H,5H)-trion

**Şekil 1.4.** 5,5-Dietilbarbitürik asit açık yapısı ve IUPAC' a göre adlandırılması

Barbitürik asit ve türevleri farmakolojide önemli bir yere sahip olup, hipnotik, sedatif (sakinleştirici) ve anestetik ilaçlar arasında yaygın kullanım alanına sahiptir. Barbitürik asit türevi olan barbituratlar, merkezi sinir sistemini sedatif ve hipnotik olarak etkileyen ilaçlardır. Barbitürik asit farmakolojik olarak aktif değildir ancak 5-konumuna alkil, aril grupların bağlanmasıyla oluşan türevleri aktiftir (Doran ve Wiley, 1959).

Sedatif ve hipnotik ilaçlar adı altında oldukça yaygın kullanım alanına sahip olan barbituratların aşırı kullanımı ölüme yol açabildiği için tehlikeli olduğu belirtilmektedir (Solomons 1992).

Beyindeki sinir sinyallerini inhibe ederek merkezi sinir sistemini etkileyen barbituratlar, kullanıldıkları ilaçlarda uzun süreli, kısa-orta süreli ve çok kısa süreli olmak üzere üç farklı şekilde etki etmektedirler. Şekil 1.5' de tedavi amaçlı kullanılan bazı barbituratlara örnek verilmektedir.









**Şekil 1.5.** Tedavi amaçlı kullanılan barbituratlar

Uzun süreli etkiyen ilaçlar (8-16 saat), peptik ülserleri, yüksek kan basıncını kontrol etmede ve epilepsi tedavisinde kullanılmaktadırlar. Veronal (barbital), Luminal (pennobarbital), Mebaral (mephobarbital) ve Gemonil (methobarbital) gibi ticari barbituratlar bunlara örnek olarak verilebilir. Alurate (aprobarbital), Amytal (amobarbital), Butisol Sodyum (butabarbital), Dial (diallybarbituric acid), Nembutal (pentobarbital), Sekonal (sekobarbital) ve Tuinal (amobarbital ve sekobarbital) kısa-orta süreli etkiyen ilaçlardır (4-6 saat) ve uyku hâpı olarak kullanılırlar. Çok kısa sürede etkiyen barbituratlar kasları gevşetmekte, refleksleri zayıflatmakta ve hafıza zayıflığına sebep olmaktadır. [Fentothal (Sodyum tiyopental), Brevital (sodyum methohexital)] ([http://yunus.hacettepe.edu.tr/~ucalis/PDF/C9\\_old.pdf](http://yunus.hacettepe.edu.tr/~ucalis/PDF/C9_old.pdf) 2009).

1900 'lü yılların başından günümüze kadar tıbbi açıdan aktif birçok (2500'den fazla) barbitürik asit türevi sentezlendi ancak piyasaya yaklaşık 50 türev sürüldü (Morvay ve ark. 1969) Bu türevlerden bazıları Çizelge 1.1'de belirtilmiştir.

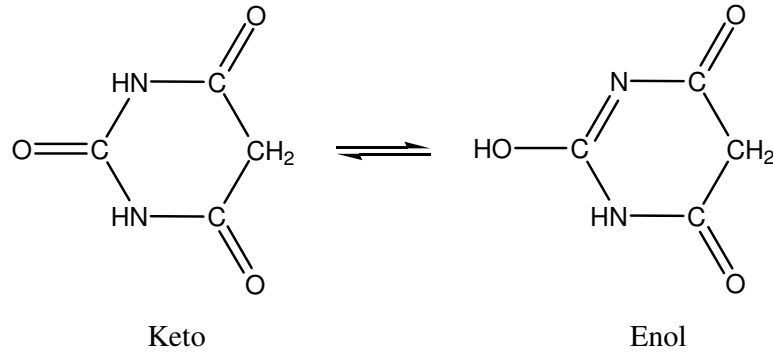


Çizelge 1.1. Barbitürik asit türevleri

Bileşik	R <sup>1</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>5*</sup>	Etki Süresi
<b>Butabarbital</b> 5-etil-5-(1-metilpropil)barbitürik asit	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	$\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-H	2-4
<b>Amobarbital</b> 5-etil-5-izopentilbarbitürik asit	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-H	2-8
<b>Allobarbital</b> 5,5-diallilbarbitürik asit	-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	-H	2-8
<b>Siklobarbital</b> 5-etil-5-sikloheksenilbarbitürik asit	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		-H	2-8
<b>Heptabarbital</b> 5-etil-5-sikloheptenilbarbitürik asit	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		-H	2-4
<b>Siklopal</b> 5-allil-5-(2-siklopenten-1-il)barbitürik asit	-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>		-H	2-4
<b>Butalbital</b> 5-allil-5-izobutilbarbitürik asit	-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	$\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-H	2-4
<b>Vinbarbital</b> 5-etil-5-(1-metilbütenil)barbitürik asit	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	$\begin{array}{c} -\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-H	2-4
<b>Hekzetal</b> 5-etil-5-hekzilbarbitürik asit	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -CH <sub>3</sub>	-H	2-4
<b>Pentobarbital</b> 5-etil-5-(1-metilbütil)barbitürik asit	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	$\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-H	2-4
<b>Propallional</b> 5-(2-bromopropenil)-5-izopropilbarbitürik asit	-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{Br} \end{array}$	-H	2-4
<b>Butallional</b> 5-(1-metilpropil)-5-(2-bromoallil)barbitürik asit	$\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{Br} \end{array}$	-H	2-4
<b>Sekobarbital</b> 5-allil-5-(1-metilbütil)barbitürik asit	$\begin{array}{c} -\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	-H	1-4
<b>Vinilbital</b> 5-(1-metilbütil)-5-vinilbarbitürik asit	-CH=CH <sub>2</sub>	$\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-H	2-4
<b>Hekzobarbital</b> 1,5-dimetil-5-sikloheksenil barbitürik asit	-CH <sub>3</sub>		-CH <sub>3</sub>	1-4
<b>Metilfenobarbital</b> 5-etil-5-fenil-1-metilbarbitürik asit	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		-CH <sub>3</sub>	1-4
<b>Metarbital</b> 5,5-dietil-1-metilbarbitürik asit	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>3</sub>	4-12
<b>Metilfenobarbital</b> 5-etil-5-fenil-1-metilbarbitürik asit	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		-CH <sub>3</sub>	1-4
<b>Metarbital</b> 5,5-dietil-1-metilbarbitürik asit	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>3</sub>	4-12

### 1.3.1. Genel özellikleri

Barbitürik asidin sudaki  $pK_a$  değeri 4,01 dir ve  $pK_a$ ' sı asetik asidin  $pK_a$  (4,75) değeri ile karşılaştırılabilir. C5'in alkilasyonu ile asitliği önemli derecede azalır. 5-monosüstitüe türevinin (R:  $C_2H_5$ )  $pK_a$  değeri 4,4 iken  $H_2barb'$  ın  $pK_a$  değeri 7,86' dır (Elderfield 1950, Berking ve ark. 1971). Şekil 1.6' da barbitürik asidin keto ve enol yapıları Çizelge 1.2.' de ise barbitürik asit ve sodyum barbitalin fiziksel özellikleri gösterilmektedir.



Şekil 1.6. Barbitürik asidin keto ve enol yapısı

Çizelge 1.2. Barbitürik asit ve sodyum barbitalin bazı fiziksel özellikleri

	Barbitürik Asit $C_4H_4N_2O_3$	Sodyum Barbital $NaC_8H_{11}N_2O_3$
Molekül Ağırlığı	128,09 $gmol^{-1}$	206,18 $gmol^{-1}$
Erime Noktası	250-252 °C	395 °C
Sudaki Çözünürlüğü	11,45 g/l (25 °C)	200 g/l (20 °C)

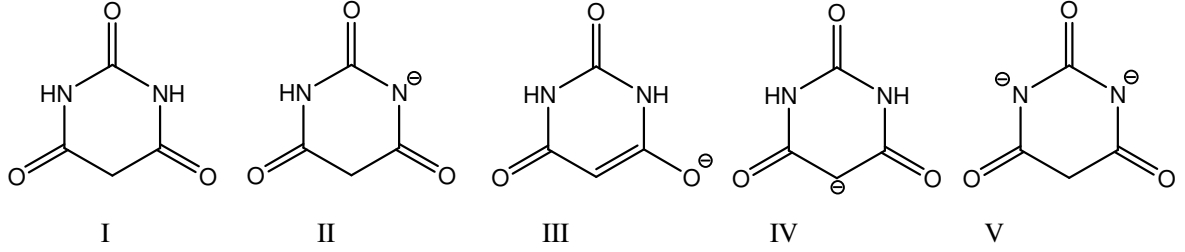
### 1.3.2. Ligant olarak barbiturat

İlk metal-barb kompleksini (  $[\text{Cu}(\text{barb})_2(\text{py})_2]$  ) Zwicker sentezledi. Barb' ın farklı metal iyonlarıyla, karışık ligantlı komplekslerinin ilk örneklerini ise Levi ve Hubley sentezledi (Levi ve Hubley 1956). Barbituratların koordinasyon kimyasında ligant olarak önem kazanması yapılan çalışmaların sayısını arttırdı. İçinde barbiturat bulunan ilaçların, piridinli ortamda bakır(II)-sülfat ile reaksiyona girip  $[\text{Cu}(\text{barb})_2(\text{py})_2]$  şeklinde katı ve renkli bir kompleks oluşturması, barbiturat'ın kalitatif ve kantitatif tayin edilebilme özelliğini ortaya çıkardı ( Zwicker 1931) .

Klinik önemi olan barbituratlar ve bunların metal barbiturat kompleksleri IR spektroskopisi ile karakterize edildi (Levi ve Hubley 1956, Umberger ve ark. 1952, Percy ve ark. 1974). İlaçların komplekslerdeki koordinasyonları IR spektrumlarına göre açıklandı. Fakat yapılan X ışını kristal çalışmaları barbituratların, metal barbiturat komplekslerinde iki tane amin N' u, üç tane karbonil O ile çok yönlü ligant olarak davrandığını gösterdi.

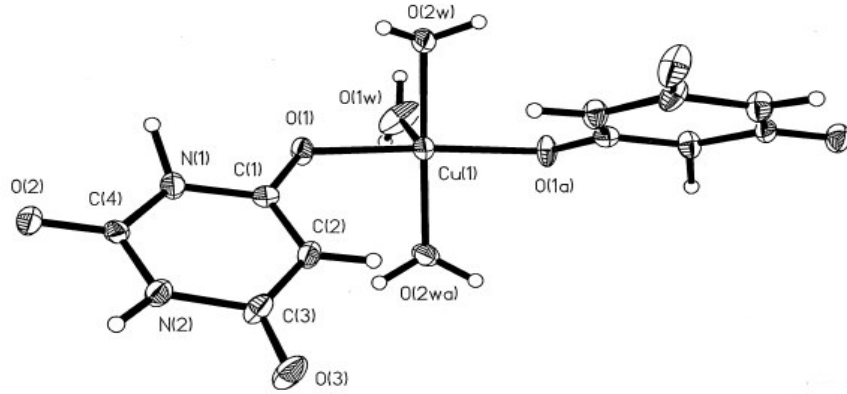
$[\text{M}^{\text{II}}(\text{barb})_2(\text{im})_2]$  ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Co}$  ve  $\text{Zn}$ ; im = imidazole) (Wang ve ark. 1971),  $[\text{Ni}(\text{isoamylbarb})_2(\text{im})_2]$  (Nassimbeni ve ark. 1974),  $[\text{Cu}(\text{barb})_2(\text{py})_2]$  (Caira ve ark 1973),  $[\text{Cu}(\text{barb})_2(\text{pic})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Fazakerley ve ark. 1974) ve  $[\text{Zn}(\text{barb})_2(\text{pic})_2]$  (pic = picoline) (Nassimbeni ve ark. 1974b),  $[\text{Zn}(\text{barb})_2(\text{en})]$  (Yılmaz ve ark. 2006a)  $[\text{Ag}(\text{barb})(\text{bpy})]$ ,  $[\text{Ag}(\text{barb})(\text{pypr})]$ ,  $[\text{Ag}(\text{barb})(\mu\text{-bpe})]_n$  (Yılmaz ve ark. 2006b)  $[\text{Cu}(\text{barb})_2(\text{aepip})] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}(\text{barb})_2(\text{aepyrd})]$ ,  $[\text{Cu}(\text{barb})_2(\text{aemrph})]$  (Aksoy ve ark. 2009) komplekslerinde barb ligandı protonunu kaybetmiş N atomu üzerinden monoanyon olarak koordine olmaktadır.  $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3]$  (Xiong ve ark. 2003) kompleksinde karbonil O atomu üzerinden tek dişli ligant olarak koordine olmaktadır.  $[\text{Zn}(\text{barb})_2(\text{bpy})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Yılmaz ve ark. 2006a),  $\{[\text{Ag}_2(\mu\text{-barb})_2][\text{Ag}_2(\mu\text{-en})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$ ,  $\text{Na}_3[\text{Ag}_3(\mu\text{-barb})_6]$  (Yılmaz ve ark. 2006b),  $[\text{Cu}(\text{barb})_2(\text{aepip})] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}(\text{barb})_2(\text{aepyrd})]$  (Aksoy ve ark. 2009) komplekslerinde ise hem protonunu kaybetmiş N atomu üzerinden hem de karbonil O atomu üzerinden koordine olmaktadır.  $[\text{Pd}(\text{en})_2(\text{dmbarb})_2] \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$  (Noguchi ve ark. 2000) kompleksinde 1,3-dimetilbarbiturat (dmbarb) ligandlarından biri protonunu kaybetmiş C atomu diğer dmbarb ise protonunu

kaybetmiş enol oksijeni üzerinden metale koordine olurken,  $[\text{Pt}(\text{en})_2(\text{dmbarb})_2]$  (en = ethylenediamine) (Noguchi ve ark. 2000) kompleksinde ise her bir dmbarb ligandı protonunu kaybetmiş C atomu üzerinden Pt(II) metal iyonuna koordine olmaktadır. Şekil 1.7' de barbitürik asit ve metal iyonlarına koordine olan çeşitli barbiturat anyonları gösterilmektedir.



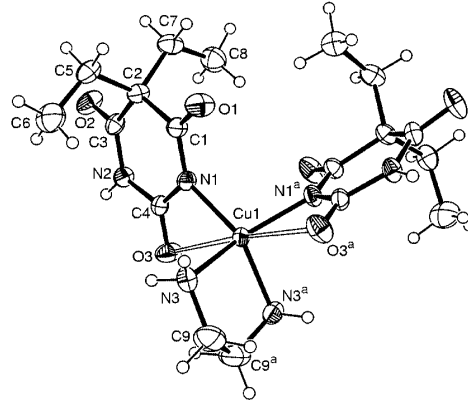
**Şekil 1.7.** Barbitürik asit ve çeşitli barbiturat anyonları

Kristal yapıları aydınlatılan bazı metal barbiturat komplekslerine ait örnekler Şekil 1.8-17' de belirtilmektedir. Şekil 1.8' de molekül yapısı görülen  $[\text{Cu}(\text{barb})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$  kompleksinde her iki barb anyonu Cu(II) metal iyonuna karbonil oksijeni üzerinden bağlanarak tek dişli ligant özeliği göstermektedir. Cu(II) iyonu iki barbiturat anyonunun karbonil O ile ikincil ligant olan üç su molekülünün oksijen atomları tarafından bozulmuş üçgen çift piramit geometride sarılmaktadır (Xiong ve ark. 2003).



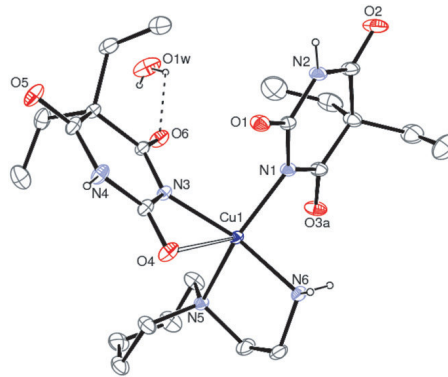
**Şekil 1.8.**  $[\text{Cu}(\text{barb})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$  kompleksinin molekül yapısı

*cis*-[Cu(barb)<sub>2</sub>(en)] kompleksinde Cu(II) merkezi etrafında altı koordinasyonlu CuN<sub>4</sub>O<sub>2</sub> merkezli bozulmuş oktahedral geometride düzenlenme görülmektedir (Şekil 1.9). Komplekste yer alan her iki barb anyonu negatif yüklü azot atomu ve karbonil O atomlarından biri ile Cu(II) iyonuna koordine olarak çift dişli ligant özelliği göstermektedir. Etilendiamin (en) ligandı da çift dişli ligant özelliği göstererek N atomu üzerinden Cu(II) iyonuna koordine olarak beş üyeli şelat halkası oluşturmaktadır (Yılmaz ve ark. 2005).



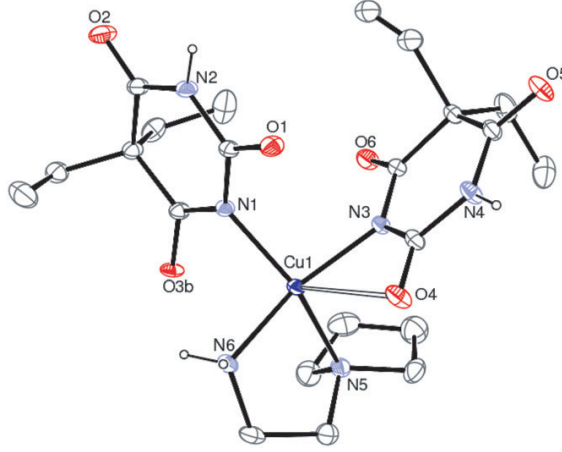
**Şekil 1.9.** *cis*-[Cu(barb)<sub>2</sub>(en)] kompleksinin molekül yapısı

Aynı koordinasyon küresinde yer alan iki barb ligandının birinin tek diğerinin çift dişli olarak davrandığı koordinasyon özelliği [Cu(barb)<sub>2</sub>(aepip)]·0,5H<sub>2</sub>O kompleksinde gözlenmektedir (Şekil 1.10). İkincil ligant olan (2-aminoetil)piperidin (aepip) ise iki dişli ligant olarak Cu(II) iyonuna koordine olup beş koordinasyonlu bir geometri oluşturmaktadır (Aksoy ve ark. 2009).



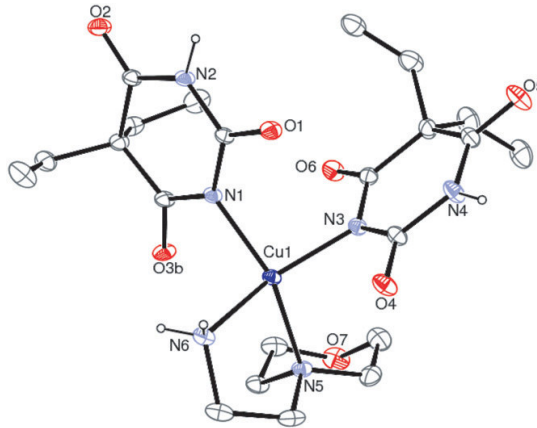
**Şekil 1.10.** [Cu(barb)<sub>2</sub>(aepip)]·0,5H<sub>2</sub>O kompleksinin molekül yapısı

[Cu(barb)<sub>2</sub>(aepip)]·0,5H<sub>2</sub>O kompleksindeki ve benzer bir koordinasyon şekli [Cu(barb)<sub>2</sub>(aepyrd)] kompleksinde de gözlenmektedir (Şekil 1.11) (Aksoy ve ark. 2009).



**Şekil 1.11.** [Cu(barb)<sub>2</sub>(aepyrd)] kompleksinin molekül yapısı

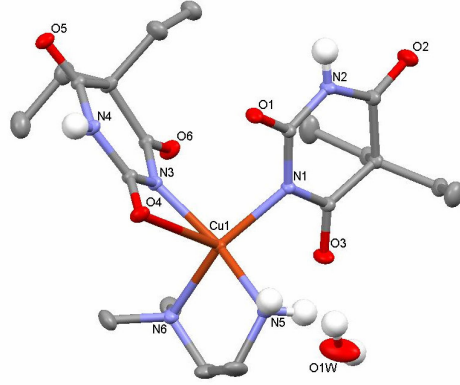
Şekil 1.12' de yapısı verilen [Cu(barb)<sub>2</sub>(aemrph)] kompleksinde ise iki barb ligandı protonunu kaybetmiş N atomu üzerinden Cu(II) iyonuna koordine olarak tek dişli ligant özelliği göstermektedir. (2-Aminoetil) morfolin (aemrph) ligandı ise çift dişli ligant olarak Cu(II) iyonuna koordine olmaktadır (Aksoy ve ark. 2009).



**Şekil 1.12.** [Cu(barb)<sub>2</sub>(aemrph)] kompleksinin molekül yapısı

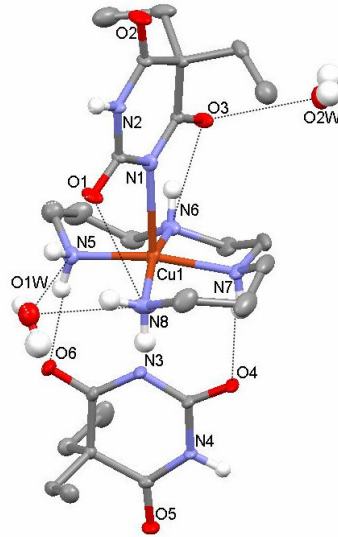
Şekil 1.13' de görülen [Cu(barb)<sub>2</sub>(dmen)]·0,5H<sub>2</sub>O kompleksinde yer alan iki 5,5-dietilbarbiturat ligandından biri protonunu kaybetmiş N atomu üzerinden Cu(II) iyonuna

koordine olurken, diğeri hem CO oksijeni hem de amin N atomu üzerinden iki dişli ligant olarak metal iyonuna koordine olmaktadır. Dmen (N,N-dimetilendiamin) ligandı ise çift dişli ligant olarak her iki amin N atomu üzerinden Cu(II) iyonuna koordine olmaktadır (Yılmaz ve ark. 2009b).



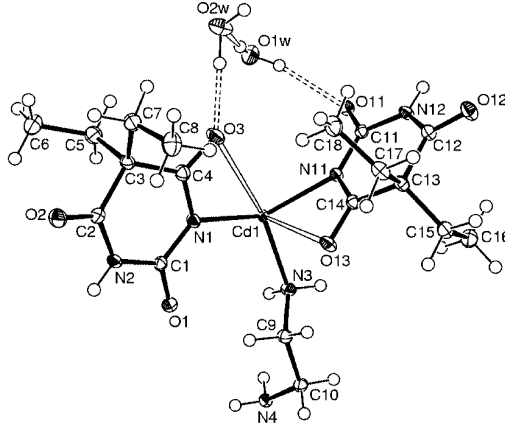
**Şekil 1.13.** [Cu(barb)<sub>2</sub>(dmen)]·0,5H<sub>2</sub>O kompleksinin molekül yapısı

[Cu(barb)<sub>2</sub>(apen)]<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O kompleksi Şekil 1.14’ de görülmektedir. Bu komplekste iki 5,5-dietilbarbiturat ligandından biri protonunu kaybetmiş N atomu üzerinden Cu(II) iyonuna koordine olurken, diğeri ligant metal iyonuyla koordinasyona katılmamaktadır. Apen (N,N’-bis(3-aminopropil)etilendiamin) ligandı ise tüm amin N atomları üzerinden Cu(II) iyonuna koordine olmaktadır (Yılmaz ve ark. 2009b).



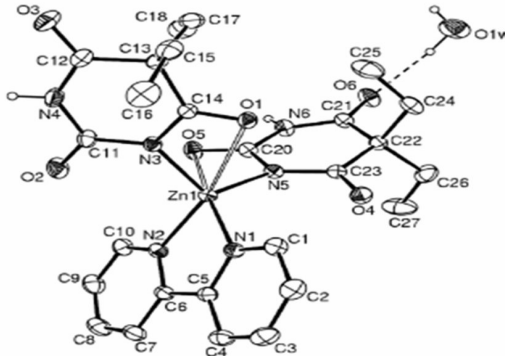
**Şekil 1.14.** [Cu(barb)<sub>2</sub>(apen)]<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O kompleksinin molekül yapısı

$\{[\text{Cd}(\text{barb})_2(\mu\text{-en})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$  polimerik kompleksinde bir Cd(II) iyonu iki barb anyonu ve bir etilendiamin (en) molekülü ile bozulmuş oktahedral geometride koordine olmaktadır (Şekil 1.15). Her iki barb anyonu protonunu kaybetmiş N atomu üzerinden ve karbonil O atomu üzerinden metal iyonuna koordine olarak çift dişli ligant özelliği göstermektedirler. En ligandı ise N atomları üzerinden metaller arasında köprü ligant olarak davranır (Yılmaz ve ark. 2005).



**Şekil 1.15.**  $\{[\text{Cd}(\text{barb})_2(\mu\text{-en})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$  kompleksinin molekül yapısı

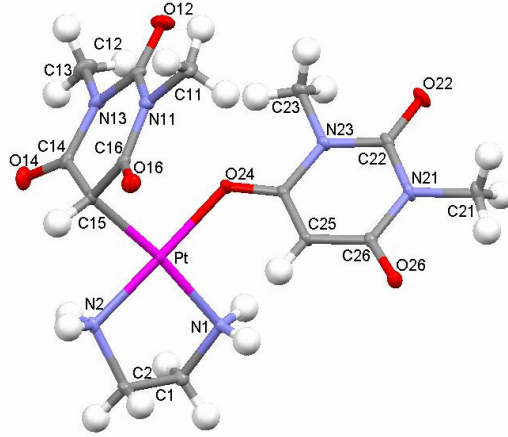
Şekil 1.16' da molekül yapısı görülen  $[\text{Zn}(\text{barb})_2(\text{bpy})]\cdot \text{H}_2\text{O}$  kompleksinde her iki barbiturat anyonu amin azot atomu ve CO oksijen atomu üzerinden Zn(II) iyonuna koordine olarak iki dişli ligant özelliği göstermektedir. İkincil ligant olan bpy (2,2-bipiridin) de iki piridin azot atomu üzerinden Zn(II) iyonuna çift dişli koordine olmaktadır. (Yılmaz ve ark. 2006b)



**Şekil 1.16.**  $[\text{Zn}(\text{barb})_2(\text{bpy})]\cdot \text{H}_2\text{O}$  kompleksinin molekül yapısı



Şekil 1.17’ de asimetrik birimi görülen  $[\text{Pt}(\text{en})(\text{dmbarb-C})(\text{dmbarb-O})]$  kompleksinde her iki 1,3-dimetilbarbitürat (dmbarb) anyonu tek dişli ligant özelliği göstermektedir. Dmbarb ligantlarından biri C atomu üzerinden diğer dmbarb ise enol oksijeni üzerinden Pt(II) iyonuna koordine olmaktadır (Noguchi ve ark. 2000).

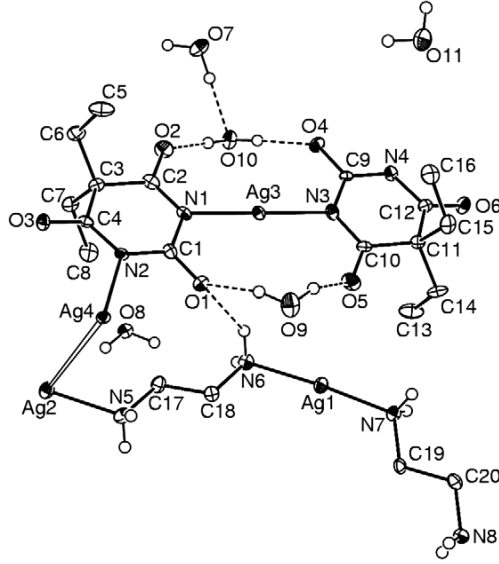


**Şekil 1.17.**  $[\text{Pt}(\text{en})(\text{dmbarb-C})(\text{dmbarb-O})]$  kompleksinin molekül yapısı

#### 1.4. Gümüş(I)-Barbiturat Kompleksleri

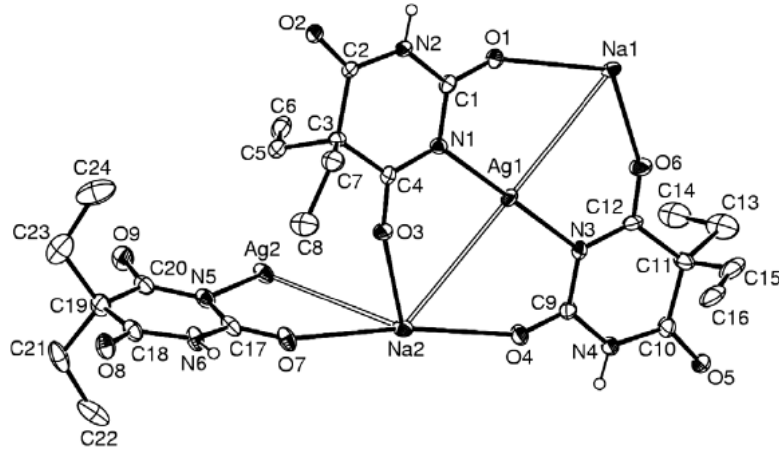
Literatürde özellikle I. sıra geçiş metal-barb kompleksleri çokça rapor edilmesine karşın Ag(I) ile olan komplekslerinin sayısı çok azdır. Son yıllarda bu alanda yapılan çalışmalar aşağıda özetlenmektedir.

Şekil 1.18’de  $\{[\text{Ag}_2(\mu\text{-barb})_2][\text{Ag}_2(\mu\text{-en})_2]\cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$  kompleksinin asimetrik birimi gösterilmektedir. Biri anyonik diğeri katyonik olmak üzere iki farklı tek boyutlu zincirden meydana gelmektedir.  $[\text{Ag}(\mu\text{-barb})]^-$  anyonik biriminde yer alan, çift dişli ligant özelliği gösteren, barb dianyonu negatif yüklü azot atomlarını kullanarak metal iyonlarına koordine olmaktadır. Bu kompleks barb dianyonun metal iyonlarına N atomları üzerinden koordine olarak köprü özelliği gösterdiği ilk örnektir (Yılmaz ve ark. 2006b)



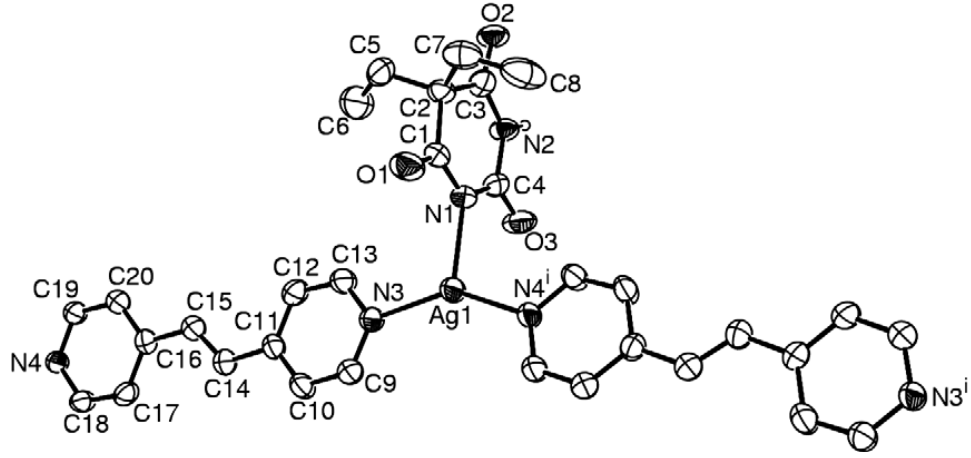
**Şekil 1.18.**  $\{[Ag_2(\mu\text{-barb})_2][Ag_2(\mu\text{-en})_2]\cdot 5H_2O\}_n$  kompleksinin asimetric birimi

Şekil 1.19'da monomerik birimi verilen kompleks  $Na^+$  ve  $[Ag(\mu\text{-barb})_2]^-$  iyonlarından meydana gelmektedir. Ag1 iyonuna iki barb anyonu negatif yüklü azot atomlarıyla doğrusal geometride koordine olurken, iki karbonil O atomu ile Na1, Na2 iyonlarına da koordine olarak Na kationları arasında köprü ligant özelliği gösteren üç dişli ligant olarak davranmaktadır. Ag2 ve Na2 iyonlarına bir N ve bir C=O oksijeni üzerinden koordine olan diğer barb anyonu ise Ag2 ile Na2 iyonları arasında köprü ligant özelliği gösteren çift dişli ligant olarak davranmaktadır. (Yılmaz ve ark. 2006b).



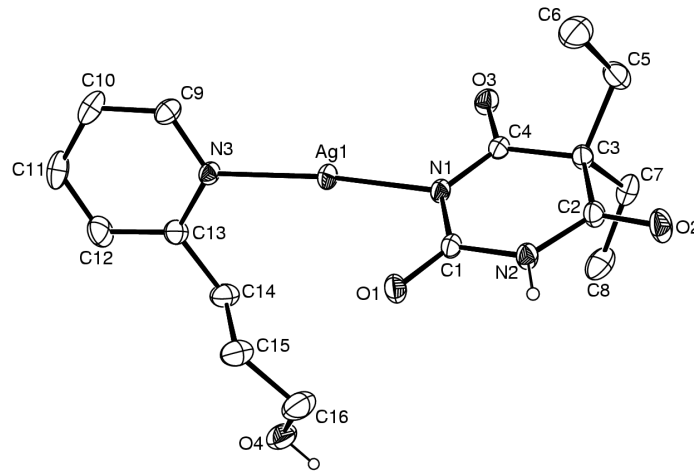
**Şekil 1.19.**  $Na_3[Ag_3(\mu\text{-barb})_6]$  kompleksinin monomerik birimi

Şekil 1.20’ de  $[Ag(barb)(\mu\text{-bpe})]_n$  polimerik kompleksinin tekrarlayan birimi gösterilmektedir. Barb ligandı negatif yüklü N atomu üzerinden Ag(I) iyonuna koordine olurken, bpe [*trans*-1,2-bis(4-piridil)etilen] ligantları ise N atomu üzerinden Ag(I) iyonları arasında köprü oluşturur (Yılmaz ve ark. 2006b).



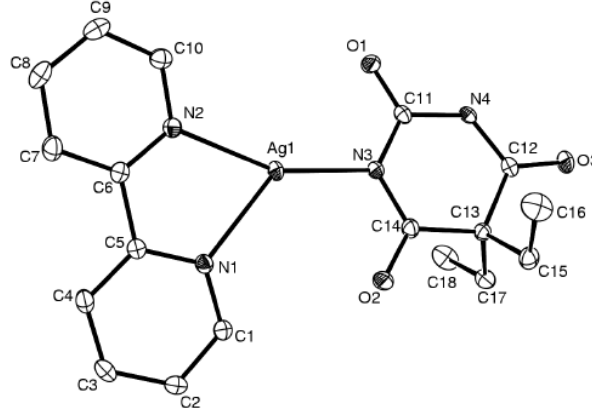
Şekil 1.20.  $[Ag(barb)(\mu\text{-bpe})]_n$  kompleksinin monomer yapısı

Şekil 1.21’ de  $[Ag(barb)(pypr)]$  kompleksinin yapısı gösterilmektedir. Ag(I) iyonu bir 3-(2-piridil)propanol (pypr) ve bir barb ligandı ile  $AgN_2$  merkezli bozulmuş doğrusal geometride koordine olmaktadır ( $N-Ag-N=168,02(5)^\circ$ ). Barb monoanyonun protonunu kaybetmiş N atomu üzerinden tek dişli ligant olarak Ag(I) metal iyonuna koordine olur. (Yılmaz ve ark. 2008a).



Şekil 1.21.  $[Ag(barb)(pypr)]$  kompleksinin monomer yapısı

Şekil 1.22’de [Ag(barb)(bpy)] kompleksinin yapısı gösterilmektedir Barb anyonu negatif yüklü azot atomu ile Ag(I) iyonuna koordine olmaktadır. Ag(I) merkezi etrafında, üç koordinasyonlu bozulmuş-T şeklinde bir geometri meydana gelir (Yılmaz ve ark. 2008a).



Şekil 1.22. [Ag(barb)(bpy)] kompleksinin monomer yapısı

### 1.5. Çalışmanın Amacı

Metal merkezi olarak kullanılan gümüş(I) iyonunun ilaç endüstrisinde kullanımının yaygın olması nedeniyle yeni komplekslerin sentezlenmesi, yapılarının aydınlatılması ve özelliklerinin belirlenmesi üzerine yapılan çalışmaların önemi artmaktadır. Literatürde Ag(I)-barb komplekslerinin sayısının özellikle I. sıra geçiş metal-barbiturat komplekslerine göre daha az sayıda olması nedeniyle bu tez çalışmasında yeni karışık ligantlı Ag(I)-barb kompleksleri sentezleyerek literatüre kazandırılması amaçlanmıştır.

Bu çalışmada ikincil ligantların çoğunu süstitüe piridin türevlerinin oluşturduğu 2-aminopiridin (apy), 2-hidroksimetilpiridin (pym), 2,6-dimetoksipiridin (dmpy), 2-(dimetilaminometil)-3-hidroksipiridin (dmamhpy), 1,10-fenantrolin (phen) ve 2,5-dimetilpirazin (dmpyz), N-piperidinetanol (pipet), 1,3-bis(4-piperidil)propan (Hpippr) ligantlarını kullanarak farklı Ag(I)-barb komplekslerinin sentezlenmesi, sentezlenen komplekslerin elementel analiz, IR spektroskopisi ve tek kristal X ışını kırınım çalışmaları ile yapılarının aydınlatılması, termik davranışları ve fluoresans özelliklerinin araştırılması amaçlanmıştır.

## 2. Materyal ve Yöntem

### 2.1. Materyal

#### 2.1.1. Kullanılan kimyasallar

Komplekslerin sentezinde, Merck marka  $\text{AgNO}_3$ , Na(barb) ve çözücü olarak etanol, izopropanol ve asetonitril kullanılmıştır.

#### 2.2.2. Kullanılan cihazlar

1- Komplekslerin elementel analizleri (C, H ve N analizi) BUTAL' da Costech marka elementel analiz cihazı kullanılarak yapılmıştır.

2- Erime noktaları tayininde Büchi Melting Point B-540 erime noktası cihazı kullanıldı.

3- IR spektrumları KBr pellet hazırlanarak  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$  frekans aralığında Thermo Nicolet 6700 FT-IR spektrofotometresi ile kaydedildi.

4- Termik analiz çalışmalarında, Perkin Elmer Diamond 6300 Termik Analiz cihazı kullanıldı. TG, DTG ve DTA eğrileri aşağıda belirtilen şartlarda eşzamanlı olarak kaydedildi.

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

Kroze : Platin

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

Atmosfer : Akışkan hava

Numune miktarı : 5-10 mg

Sıcaklık Aralığı :  $25-900 \text{ }^\circ\text{C}$

5- Sentezlenen komplekslerin tek kristal X-ışınları Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde alındı. Verilerin toplanmasında grafit monokromatörlü ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) STOE IPDS II difraktometresi kullanıldı. Yapı çözümünde SHELXS/97, verilerin arıtılmasında SHELXL-97 yöntemi kullanıldı. Tüm yapılar direkt metotlar kullanılarak çözüldü ve  $F^2$  ye bağlı tam matris en küçük kareler yöntemine uygun olarak rafine edildi.

6- Floresans spektrumları Varian Cary Eclipse floresans spektrometresi ile alındı.

## 2.2. Yöntem

Bu çalışmada elde edilen yeni karışık ligantlı Ag(I)-barb komplekslerinin tamamı benzer yöntemlerle sentezlendi. Sentezlerde kullanılan ligantlar Çizelge 2.1’de gösterilmektedir.

## 2.3. Komplekslerin sentezi

Genel olarak eşit mol miktarlarını içeren suda çözülmüş Nabarb ile AgNO<sub>3</sub> çözeltileri 1:1 oranında karıştırıldı. Oluşan sütümsü karışıma asetonitril, su, 2-propanol (1:1:1) karışımı ilavesinin ardından ikincil ligandın ilave edilmesi sonucu karışık ligantlı gümüş(I)-barb kompleksleri oluştu.

### 2.3.1. [Ag(barb)(apy)]·H<sub>2</sub>O kompleksinin sentezi (2-aminopiridinbarbituratogümüş(I) monohidrat)

AgNO<sub>3</sub> (0,17g, 1 mmol) (10 mL) suda çözülür. Na(barb) (0,21g, 1 mmol) (10 mL) suda çözülür. Bu iki çözelti oda sıcaklığında karıştırıldığında sütümsü görünüm alır. Ampy(2-aminopiridin) (0,09 mL) bu çözeltilere eklenir ve karıştırılır. 10 mL (1,1) 2-propanol, asetonitril karışımı da sütümsü çözeltilere ilave edildiğinde çözelti berraklaşır. Oda sıcaklığında karanlıkta 4 gün bekletildiğinde renksiz kristallerin oluştuğu görülür.

### 2.3.2. [Ag(barb)(pym)]·H<sub>2</sub>O kompleksinin sentezi (2-hidroksimetilpiridinbarbituratogümüş(I) monohidrat)

AgNO<sub>3</sub> (0,17 g, 1 mmol) (10 mL) suda çözülür. Na(barb) (0,21 g, 1 mmol) (10 mL) suda çözülür. Bu iki çözelti oda sıcaklığında karıştırıldığında sütümsü görünüm alır. Pym (2-hidroksimetilpiridin) (0,10 mL) bu çözeltilere eklenir ve karıştırılır. 10 mL (1,1) 2-propanol, asetonitril karışımı da sütümsü çözeltilere ilave edildiğinde çözelti berraklaşır. Oda sıcaklığında karanlıkta 3 gün bekletildiğinde renksiz kristallerin oluştuğu görülür.

### 2.3.3. [Ag(barb)(dmpy)]·1,5H<sub>2</sub>O kompleksinin sentezi (2,6-dimetokspiridinbarbituratogümüş(I) 1,5-su)

AgNO<sub>3</sub> (0, 17g, 1 mmol) (10 mL) suda çözülür. Na(barb) (0, 21g, 1 mmol) (10 mL) suda çözülür. Bu iki çözelti oda sıcaklığında karıştırıldığında sütümsü görünüm alır.

Dmpy (2,6-dimetoksipiridin) (0,10 mL) bu çözeltiliye eklenir ve karıştırılır. 10 mL (1,1) 2-propanol, asetonitril karışımı da sütünmsü çözeltiliye ilave edildiğinde çözeltili berraklaşır. Oda sıcaklığında karanlıkta 3 gün bekletildiğinde renksiz kristallerin oluştuğu görülür.

**2.3.4. [Ag(barb)(dmamhpy)] kompleksinin sentezi**  
**[2-(dimetilaminometil)-3-hidroksipiridinbarbituratogümüş(I)]**

AgNO<sub>3</sub> (0,17 g, 1 mmol) (10 mL) suda çözülür. Na(barb) (0,21 g, 1 mmol) (10 mL) suda çözülür. Bu iki çözeltili oda sıcaklığında karıştırıldığında sütünmsü görünüm alır. Dmamhpy (2-(dimetilaminometil)-3-hidroksipiridin) (0,15 g) bu çözeltiliye eklenir ve karıştırılır. 10 mL (1,1) 2-propanol, asetonitril karışımı da sütünmsü çözeltiliye ilave edildiğinde çözeltili berraklaşır. Oda sıcaklığında karanlıkta 4 gün bekletildiğinde renksiz kristallerin oluştuğu görülür.

**2.3.5. [Ag(barb)(phen)] kompleksinin sentezi**  
**[1,10-fenantrolinbarbituratogümüş(I)]**

AgNO<sub>3</sub> (0,17 g, 1 mmol) (10 mL) suda çözülür. Na(barb) (0,21 g, 1 mmol) (10 mL) suda çözülür. Bu iki çözeltili oda sıcaklığında karıştırıldığında sütünmsü görünüm alır. Phen (1,10-fenantrolin) (0,18 g) bu çözeltiliye eklenir ve karıştırılır. 10 mL (1,1) 2-propanol, asetonitril karışımı da sütünmsü çözeltiliye ilave edildiğinde çözeltili berraklaşır. Oda sıcaklığında karanlıkta 4 gün bekletildiğinde renksiz kristallerin oluştuğu görülür.

**2.3.6. [Ag(dmpyz)<sub>2</sub>][Ag(barb)<sub>2</sub>] kompleksinin sentezi**  
**[Bis(2,5-dimetilpirazin)gümüş(I) bisbarbituratoarjentat(I)]**

AgNO<sub>3</sub> (0,17 g, 1 mmol) (10mL) suda çözülür. Na(barb) (0,21g, 1 mmol) (10 mL) suda çözülür. Bu iki çözeltili oda sıcaklığında karıştırıldığında sütünmsü görünüm alır. Dmpyz (2,5-dimetilpirazin) (0,11 mL) bu çözeltiliye eklenir ve karıştırılır. 10 mL (1,1) 2-propanol, asetonitril karışımı da sütünmsü çözeltiliye ilave edildiğinde çözeltili berraklaşır. Oda sıcaklığında karanlıkta 4 gün bekletildiğinde renksiz kristallerin oluştuğu görülür.

**2.3.7. [Ag<sub>2</sub>(barb)(pipet)]<sub>n</sub> kompleksinin sentezi  
[N-piperidinetanolbarbituratodigümüş(I)]**

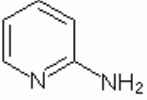
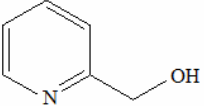
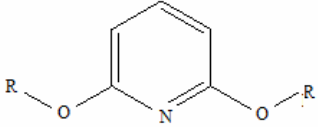
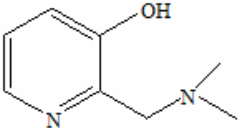
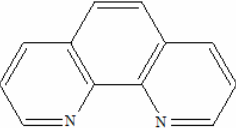
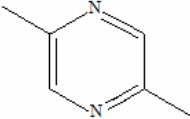
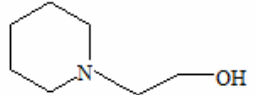
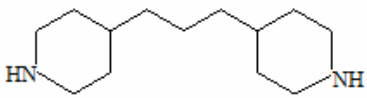
AgNO<sub>3</sub> (0,17 g, 1 mmol) (10mL) suda çözülür. Na(barb) (0,21 g, 1 mmol) (10 mL) suda çözülür. Bu iki çözelti oda sıcaklığında karıştırıldığında sütümsü görünüm alır. Pipet (N-piperidinetanol) (0,13 mL) bu çözeltiliye eklenir ve karıştırılır. 10 mL (1,1) 2-propanol, asetonitril karışımı da sütümsü çözeltiliye ilave edildiğinde çözelti berraklaşır. Oda sıcaklığında karanlıkta 3 gün bekletildiğinde renksiz kristallerin oluştuğu görülür.

**2.3.8. {Na<sub>3</sub>[Ag<sub>2</sub>(barb)<sub>2</sub>](Hpippr)·2H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> kompleksinin sentezi  
(Sodyum bis(barbiturato)diarjentat(I) 1,3bis4piperidilpropanat dihidrat)**

AgNO<sub>3</sub> (0,17 g, 1 mmol) (10mL) suda çözülür. Na(barb) (0, 21g, 1 mmol) (10 mL) suda çözülür. Bu iki çözelti oda sıcaklığında karıştırıldığında sütümsü görünüm alır. Hpippr (1,3-bis(4-piperidil)propan) (0,10 mL) bu çözeltiliye eklenir ve karıştırılır. 10 mL (1,1) 2-propanol, asetonitril karışımı da sütümsü çözeltiliye ilave edildiğinde çözelti berraklaşır. Oda sıcaklığında karanlıkta 3 gün bekletildiğinde renksiz kristallerin oluştuğu görülür.



**Çizelge 2.1.** Sentezlerde kullanılan ligantlar

Ligantlar	MA ( $\text{g mol}^{-1}$ )	Kapalı Formül	Kimyasal Formül
2-aminopiridin (apy)	94,12	$\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2$	
2-hidroksimetilpiridin (Pym)	109,13	$\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}$	
2,6-dimetoksipiridin (Dmpy)	139,15	$\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}_2$	
2-(dimetilaminometil)- 3-hidroksipiridin (dmamhpy)	152,19	$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$	
1,10-fenantrolin (phen)	198,22	$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{H}_2\text{O}$	
2,5-dimetilpirazin (dmpyz)	108,14	$\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2$	
N-piperidinetanol (Pipet)	129,20	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NO}$	
1,3-bis(4-piperidil)propan (Hpippr)	210,36	$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{N}_2$	

### 3. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

#### 3.1. Komplekslerin Fiziksel Özellikleri

Sentezlenen komplekslerin renk, erime (bozunma) sıcaklığı, molekül ağırlığı gibi bazı fiziksel özellikleri Çizelge 3.1' de verildi. Bu kompleksler su, etanol ve 2-propanol karışımında (1:1:1) çözünmektedir.

**Çizelge 3.1.** Komplekslerin bazı fiziksel özellikleri

<b>Kompleksler</b>	<b>Renk</b>	<b>Erime (Bozunma) Sıcaklığı (°C)</b>	<b>Molekül Ağırlığı (g/mol)</b>
[Ag(barb)(apy)]·H <sub>2</sub> O C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> Ag	Renksiz	127-134 (bozunma)	403,09
[Ag(barb)(pym)]·H <sub>2</sub> O C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> Ag	Renksiz	141 (bozunma)	418,20
[Ag(barb)(dmpy)]·1,5H <sub>2</sub> O C <sub>15</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6,5</sub> Ag	Renksiz	100 (bozunma)	430,21
[Ag(barb)(dmamhpy)] C <sub>16</sub> H <sub>23</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Ag	Renksiz	273 (bozunma)	443,25
[Ag(barb)(phen)] C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> Ag	Renksiz	275 (bozunma)	471,25
[Ag(dmpyz) <sub>2</sub> ][Ag(barb) <sub>2</sub> ] C <sub>14</sub> H <sub>19</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> Ag <sub>2</sub>	Renksiz	130 (bozunma)	399,13
[Ag <sub>2</sub> (barb)(pipet)] <sub>n</sub> C <sub>15</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Ag <sub>2</sub>	Renksiz	142-145 (bozunma)	527,12
{Na <sub>3</sub> [Ag <sub>2</sub> (barb) <sub>2</sub> ](Hpipr)·2H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> C <sub>29</sub> H <sub>29</sub> N <sub>6</sub> Na <sub>3</sub> O <sub>8</sub> Ag <sub>2</sub>	Renksiz	150 (bozunma)	894,45

Sentezlenen komplekslerin elementel analiz sonuçları ve yüzde verimleri Çizelge 3.2’de görülmektedir. Tüm kompleksler oldukça yüksek sayılabilecek verimlerle ele geçmiştir ve elementel analiz sonuçlarından görüldüğü gibi deneysel değerler hesaplanan değerlerle uyum içindedir.

**Çizelge 3.2.** Komplekslerin elementel analiz sonuçları ve yüzde verimleri

Kompleksler	% Bileşim			% Verim
	C	H	N	
[Ag(barb)(apy)]·H <sub>2</sub> O	38,7 (39,1)	4,3 (4,2)	13,9 (14,3)	64
[Ag(barb)(pym)]·H <sub>2</sub> O	40,2 (40,4)	4,8 (4,5)	10,1 (10,3)	77
[Ag(barb)(dmpy)]·1,5H <sub>2</sub> O	39,4 (39,7)	5,1 (5,5)	9,2 (9,4)	65
[Ag(barb)(dmamhpy)]	43,4 (43,6)	5,2 (5,6)	12,6 (12,8)	60
[Ag(barb)(phen)]	49,1(49,3)	3,92 (4,2)	11,5 (11,3)	83
[Ag(dmpyz) <sub>2</sub> ][Ag(barb) <sub>2</sub> ]	42,1 (40,3)	4,8 (4,6)	14,0 (14,2)	87
[Ag <sub>2</sub> (barb)(pipet)] <sub>n</sub>	34,2 (34,4)	4,8 (4,6)	8,0 (8,2)	62
{Na <sub>3</sub> [Ag <sub>2</sub> (barb) <sub>2</sub> ](Hpipr)·2H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub>	38,8 (38,7)	5,8 (5,6)	9,4 (9,5)	65

\*Hesaplanan değerler parantez içinde belirtilmektedir.

### 3.2. IR Çalışmaları

Sentezlenen Ag(I)-barb komplekslerinin IR spektrumları KBr ile disk yapılarak kaydedildi. Spektrumlar incelenerek karakteristik soğurma bantları belirlendi ve komplekslerin yapılarıyla ilişki kurulmaya çalışıldı.

Sentezlenen sekiz komplekse ait IR spektrumları Şekil 3.1-3.8'de sırasıyla verilmektedir. Ayrıca her bir kompleksin seçilmiş IR bantları çizelge 3.3' de görülmektedir. Metal-5,5-dietilbarbiturat komplekslerinin IR spektrumlarından yararlanılarak yapılan yapısal tartışmalarda öncelikle karbonil ve amin gruplarının gerilme titreşimleri dikkate alınır. Karbonil grubu oksijenlerinin metal merkezi etrafındaki koordinasyon küresine veya amin gruplarının hidrojen bağına katılıp katılmadığı, ilgili gerilme titreşimlerinin daha düşük dalga sayısına kaymasıyla takip edilir. Barbitol' in IR spektrumu incelendiğinde karbonil pikleri 1750, 1714, 1700  $\text{cm}^{-1}$  civarında, amin grubu pikleri ise 3250-3050  $\text{cm}^{-1}$  aralığında gözlenmektedir. Karakteristik  $\nu(\text{CH})$  ve  $\nu(\text{CN})$  titreşimleri ise 1470-1250  $\text{cm}^{-1}$  aralığında görülür (Levi ve Hubley 1956).

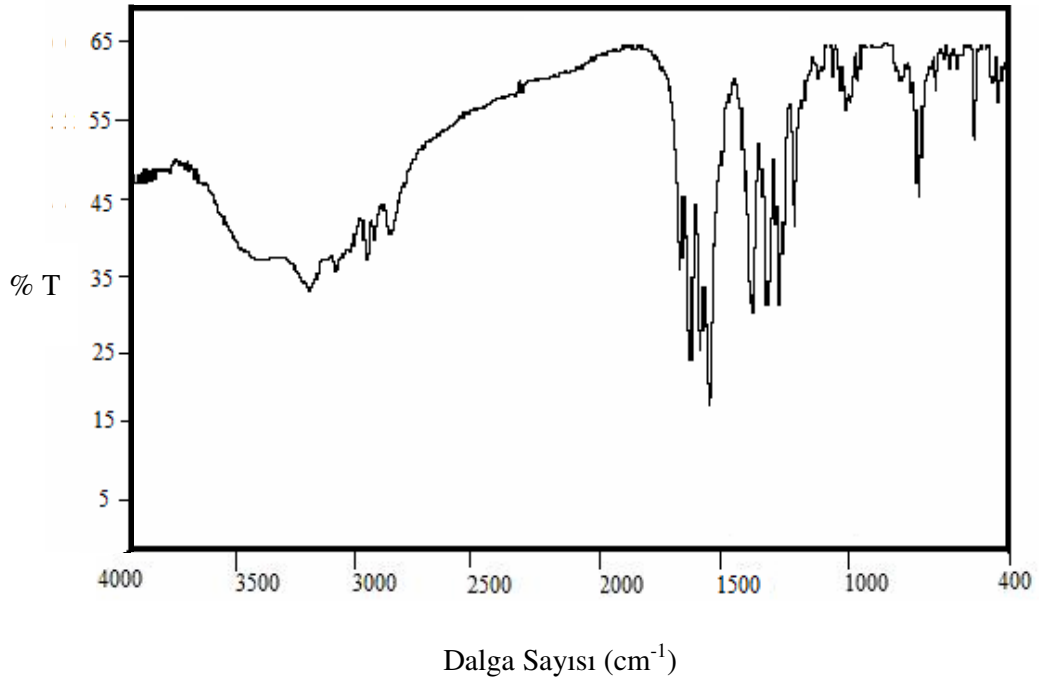
Sentezlenen Ag(I)-barb komplekslerine ait IR spektrumlarında, barb'ın karakteristik NH gerilme titreşim frekansı 3184 ile 3260  $\text{cm}^{-1}$  aralığında görülürken, CO grubunun gerilme titreşim frekansına ait pikler ise 1635 ve 1720  $\text{cm}^{-1}$  aralığında görülmektedir. Tüm komplekslerde barb triketo halinde bulunmaktadır. Karbonil grupları sentezlenen  $[\text{Ag}_2(\text{barb})(\text{pipet})]_n$  ve  $\{\text{Na}_3[\text{Ag}_2(\text{barb})_2](\text{Hpippr}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$  komplekslerinde koordinasyona katılmaktadır.

**Çizelge 3.3.** Komplekslerin IR spektrumlarından seçilmiş karakteristik bantlar

	[Ag(barb)(apy)]·H <sub>2</sub> O	[Ag(barb)(pym)]·H <sub>2</sub> O	[Ag(barb)(dmpy)]·1,5H <sub>2</sub> O	[Ag(barb)(dmamhpy)]
$\nu(\text{OH})$	3410 o	3395 ş,y	3461 ş,y	3420 o
$\nu(\text{NH})$	3187 ş,y	3191 o,y	3184 ş,y	3187 o
$\nu(\text{NH}_2)$	3379 z, 3350 m			
$\nu(\text{CH})$	3081 o, 2970 o, 2872 z	3085 z, 2974 z, 2929 çz	3085 z, 2970 o, 2929 çz	3085 o, 2929 o, 2868 çz
$\nu(\text{CO})$	1716 ş, 1679 çş, 1638 çş	1716 ş, 1675 çş, 1638 çş	1715 ş, 1675 çş, 1638 çş	1716 çş, 1679 çş, 1638 çş
$\nu(\text{CC})$	1597 çş	1601 çş	1605 çş	-
$\nu(\text{CH})$	1422 çş, 1368 çş, 1319 çş	1422 çş, 1364 çş, 1315 çş	1423çş, 1369 çş, 1319 çş	1418 çş, 1360 çş, 1315 çş
$\nu(\text{CN})$	1601 çş	1258 ş	1257 çş	1593 çş
	[Ag(barb)(phen)]	[Ag(dmpyz) <sub>2</sub> ][Ag(barb) <sub>2</sub> ]	[Ag <sub>2</sub> (barb)(pipet)] <sub>n</sub>	{Na <sub>3</sub> [Ag <sub>2</sub> (barb) <sub>2</sub> ](Hpippr)·2H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub>
$\nu(\text{OH})$	-	-	3408 ş, y	3403 ş, y
$\nu(\text{NH})$	3220 o,y	3175 o,y	3179 o, y	3260 o
$\nu(\text{CH})$	3088 z, 2974 z, 2929 çz	3077 çz, 2978 z, 2872 z	3052çz, 2974 z, 2934 çz	2966 ş, 2917 ş, 2848 ş
$\nu(\text{CO})$	1708 ş, 1675 çş, 1634 çş	1712ş, 1679 çş, 1634 ş	1695 o, 1671 ş, 1634 ş	1708 o, 1671 ş, 1630 ş
$\nu(\text{CC})$	1548 ş	1491 ş, 1426 ş	1585 çş, 1556 çş	1601 çş, 1548 çş
$\nu(\text{CH})$	1418 çş, 1390 çş, 1360 çş	1426 çş, 1360 çş, 1315 çş	1422 çş, 1381 çş, 1344 o	1418 ş, 1360 ş, 1311 çş
$\nu(\text{CN})$	1597 ş	1601ş	1262 ş	1279 o

ş: şiddetli, çş: çok şiddetli, y: yayvan, z: zayıf, çz: çok zayıf, o: orta, dalga sayısı; cm<sup>-1</sup>

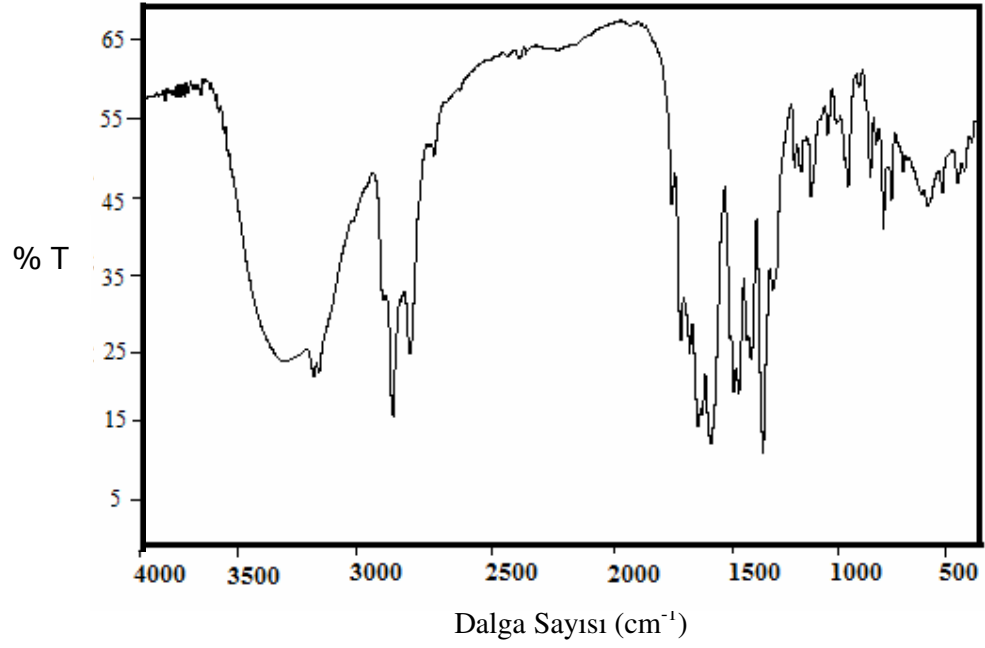
Şekil 3.1’ de  $[\text{Ag}(\text{barb})(\text{apy})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  kompleksine ait IR spektrumu görülmektedir.  $3400\text{ cm}^{-1}$  üzerinde görülen yayvan absorpsiyon bandı yapıdaki su molekülünün O–H titreşimine aittir. Barb’a ait amin grubu titreşim frekansı şiddetli pik olarak  $3187\text{ cm}^{-1}$  ikincil ligant olan apy’ nin primer amin grubuna ait gerilme titreşimleri ise  $3379$  ile  $3350\text{ cm}^{-1}$  de görülmektedir.  $1716, 1679, 1638\text{ cm}^{-1}$  de görülen üç şiddetli pik barb ligandına ait CO grubu gerilme titreşimlerine aittir.  $1600\text{ cm}^{-1}$  deki bant şiddetli CN gerilme titreşimine,  $1600\text{ cm}^{-1}$ ’ in altındaki bantlar ise farklı şiddetlerdeki C-C ve C-H titreşimlerine aittir.



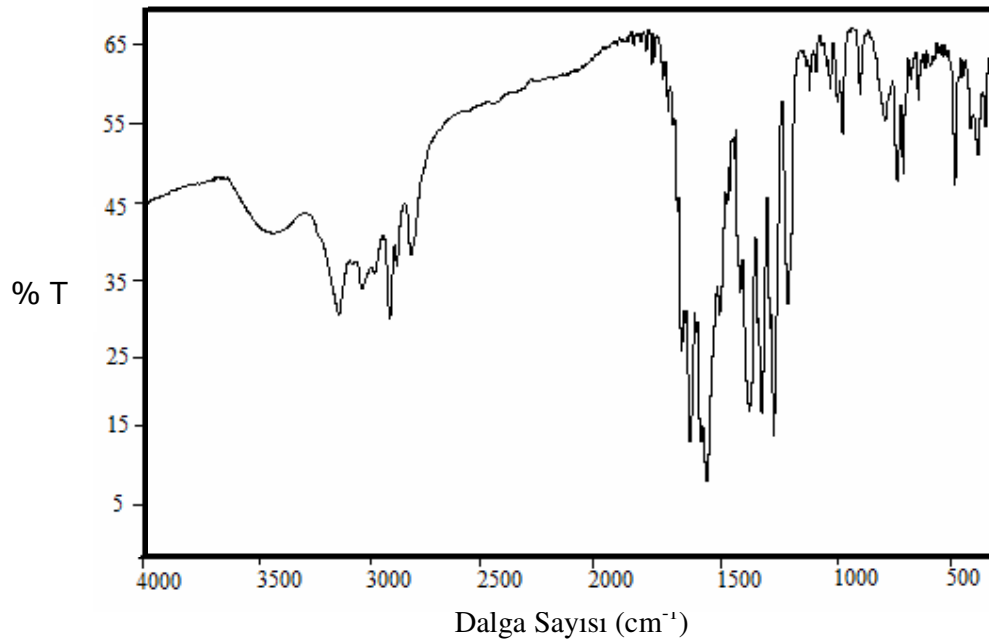
**Şekil 3.1.**  $[\text{Ag}(\text{barb})(\text{apy})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin IR spektrumu

Şekil 3.2 ve 3.3’ de sırasıyla  $[\text{Ag}(\text{barb})(\text{pym})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  ve  $[\text{Ag}(\text{barb})(\text{dmpy})]\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  komplekslerinin IR spektrumları verilmektedir.  $3395\text{ cm}^{-1}$  ve  $3461\text{ cm}^{-1}$  de görülen şiddetli ve yayvan absorpsiyon bantları komplekslerdeki  $\text{H}_2\text{O}$  moleküllerinin  $\nu(\text{OH})$  gerilme titreşimlerine aittir. İki kompleksin barb’ a ait  $\nu(\text{NH})$  gerilme titreşimleri sırasıyla  $3191\text{ cm}^{-1}$  ve  $3184\text{ cm}^{-1}$  de görülmektedir. Her iki komplekste görülen  $2830\text{--}3095\text{ cm}^{-1}$  aralığındaki zayıf titreşimler, komplekslerdeki  $\nu(\text{CH})$  gerilme titreşimlerine aittir.  $1630\text{--}1720\text{ cm}^{-1}$  aralığındaki üç şiddetli gerilme titreşimi ise komplekslerdeki barb ligantlarının karakteristik CO grup titreşimlerine aittir.

Barb ligandı her iki komplekste de triketo formunda bulunmaktadır. Karbonil grupları bu komplekslerde koordinasyona katılmamaktadır.

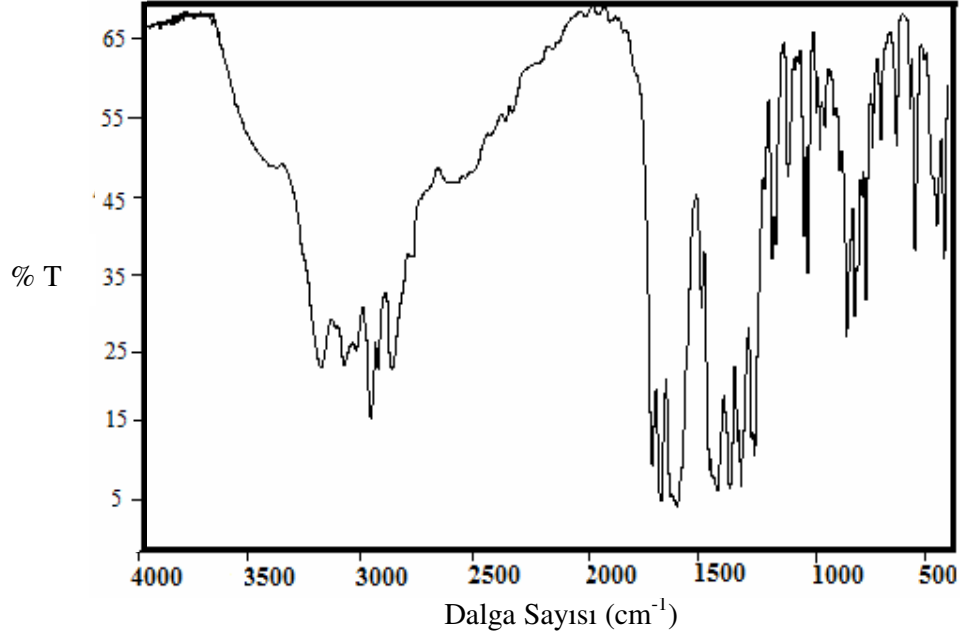


Şekil 3.2. [Ag(barb)(pym)]·H<sub>2</sub>O kompleksinin IR spektrumu

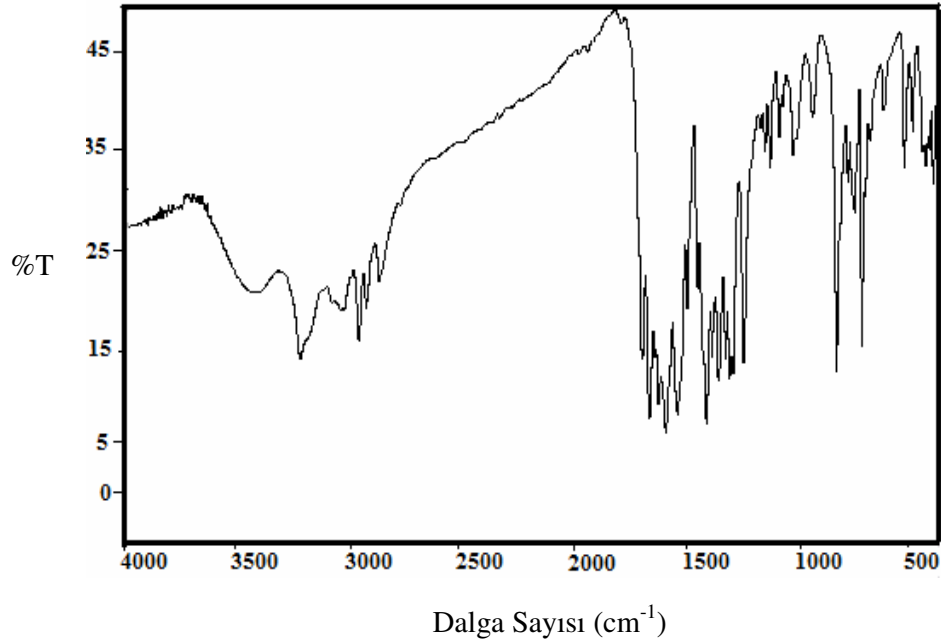


Şekil 3.3. [Ag(barb)(dmpy)]·1,5H<sub>2</sub>O kompleksinin IR spektrumu

Şekil 3.4 ve 3.5’ de sırasıyla [Ag(barb)(dmamhpy)], komplekslerine ait IR spektrumları görülmektedir. [Ag(barb)(dmamhpy)] kompleksinde 3420  $\text{cm}^{-1}$  de yayvan ve şiddetli bant dmamhpy ligandına ait  $\nu(\text{OH})$  gerilme titreşimine aittir.



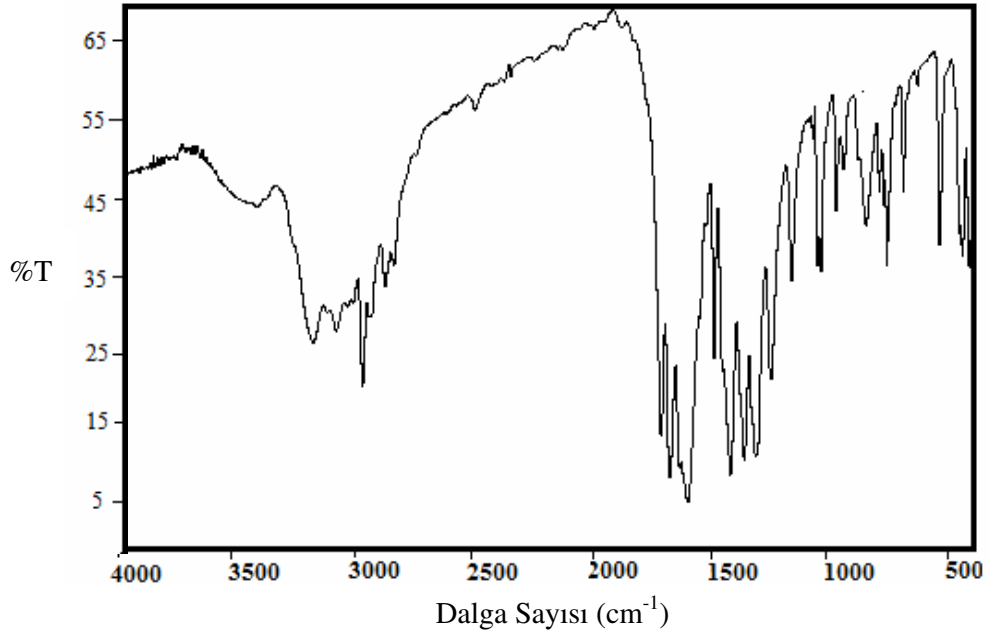
Şekil 3.4. [Ag(barb)(dmamhpy)] kompleksinin IR spektrumu



Şekil 3.5. [Ag(barb)(phen)] kompleksinin IR spektrumu

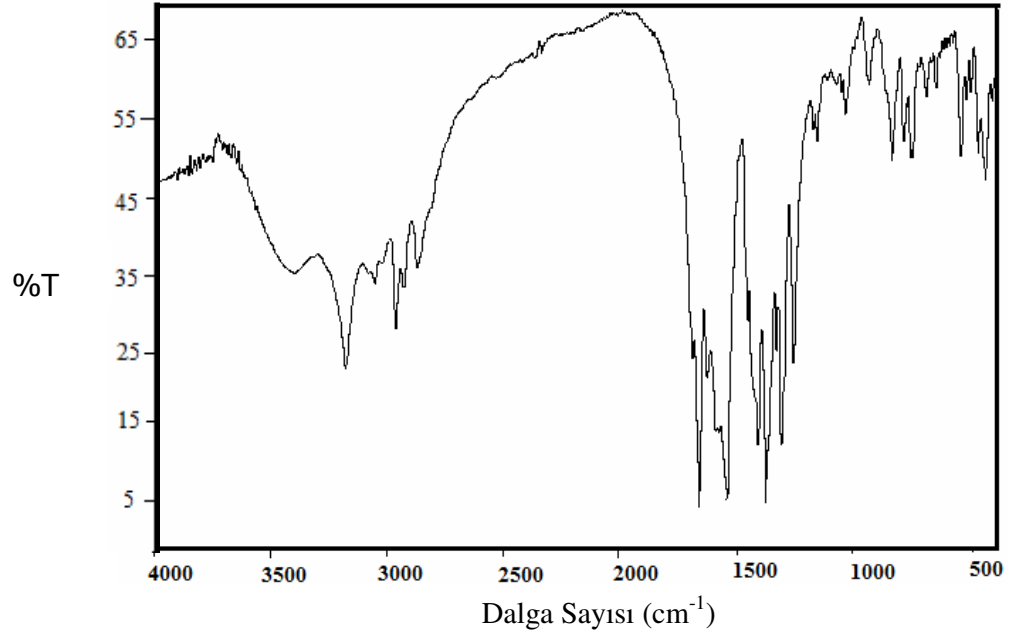


Şekil 3.6' da  $[\text{Ag}(\text{dmpyz})_2][\text{Ag}(\text{barb})_2]$  kompleksine ait IR spektrumları görülmektedir. Barb ligandının IR spektrumunda karakteristik NH grubu absorpsiyon bandı  $3183 \text{ cm}^{-1}$  de, CO grubu titreşim frekansları ise  $1750, 1714, 1700 \text{ cm}^{-1}$  de görülür,  $[\text{Ag}(\text{dmpyz})_2][\text{Ag}(\text{barb})_2]$  kompleksinde ise hidrojen bağı etkileşimlerinden dolayı NH grubu absorpsiyon bandı  $3175 \text{ cm}^{-1}$  e,  $\nu(\text{CO})$  gerilme titreşimleri ise  $1712, 1679, 1634 \text{ cm}^{-1}$  e kaymaktadır.

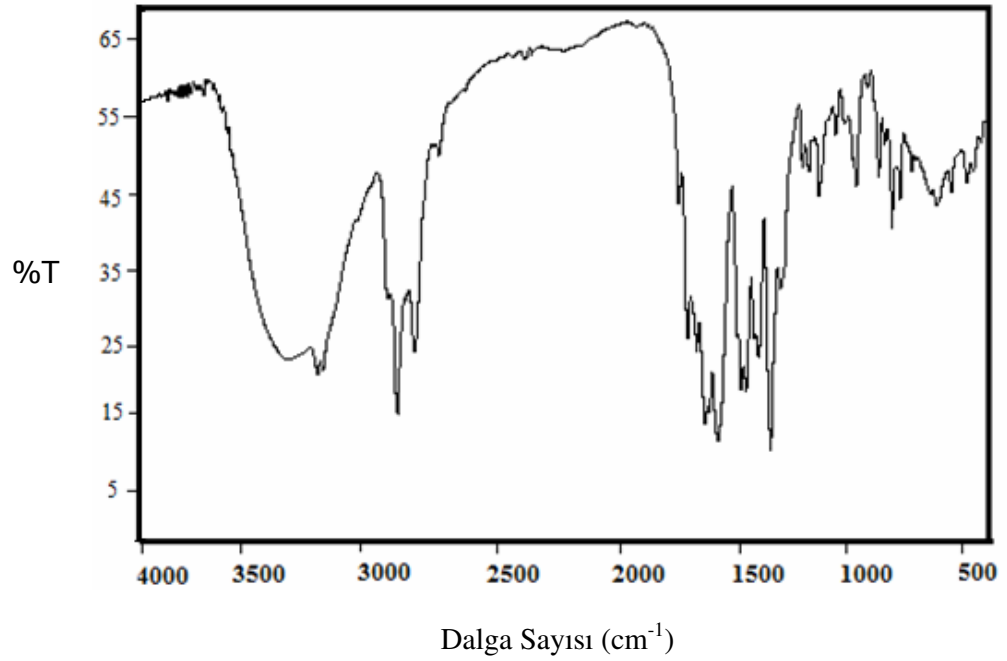


**Şekil 3.6.**  $[\text{Ag}(\text{dmpyz})_2][\text{Ag}(\text{barb})_2]$  kompleksinin IR spektrumu

Şekil 3.7' de görülen  $[\text{Ag}_2(\text{barb})(\text{pipet})]_n$  kompleksine ait IR spektrumunda  $3408 \text{ cm}^{-1}$  deki şiddetli yayvan bant pipet ligandının OH grubuna aittir. İlgili grubun hidrojen bağına katılması bandı yayvanlaştırmaktadır. Komplekste  $1695 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1671 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1634 \text{ cm}^{-1}$  de görülen titreşim frekansları barb ligandının koordinasyona katılan karbonil gruplarına aittir.  $1600 \text{ cm}^{-1}$  in altındaki bantlar ise kompleksteki CC, CN ve CH titreşimlerine aittir. Ayrıca Şekil 3.8' de görülen  $\{\text{Na}_3[\text{Ag}_2(\text{barb})_2](\text{pippr}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$  kompleksine ait  $3403 \text{ cm}^{-1}$  deki şiddetli ve yayvan bant yapıdaki  $\text{H}_2\text{O}$  molekülünün  $\nu(\text{OH})$  titreşimine aittir. Karakteristik titreşim frekanslarının  $[\text{Ag}_2(\text{barb})(\text{pipet})]_n$  kompleksindeki değerlere yakın olduğu görülmektedir (Çizelge 3.3).



Şekil 3.7.  $[Ag_2(\text{barb})(\text{pipet})]_n$  kompleksinin IR spektrumu



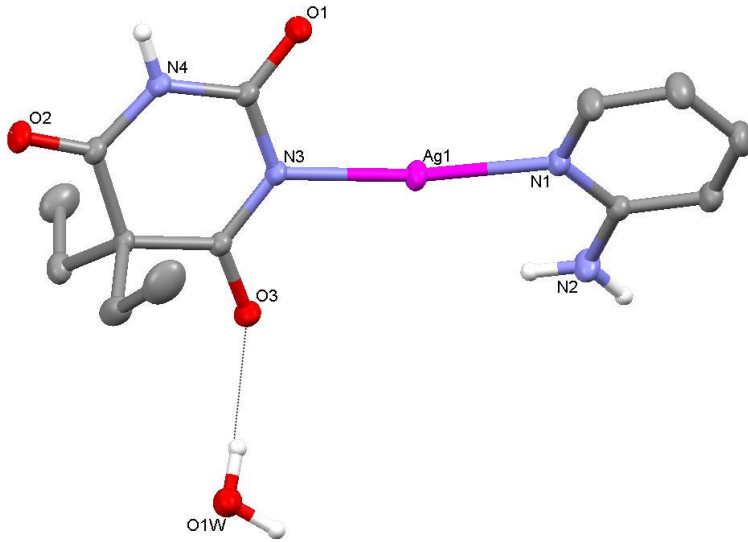
Şekil 3.8.  $\{Na_3[Ag_2(\text{barb})_2](\text{pippr}) \cdot 2H_2O\}_n$  kompleksinin IR spektrumu

### 3.4. X-Işınları Tek Kristal Çalışmaları

Uygun tek kristali elde edilen komplekslerin yapıları X-ışınları tek kristal yöntemiyle aydınlatıldı. Her bir kompleksin X-ışını tek kristal çalışmaları alt başlıklar halinde verildi.

#### 3.4.1. [Ag(barb)(apy)]·H<sub>2</sub>O

Şekil 3.9' da  $P2_1/c$  monoklinik kristal sisteminde kristallenen [Ag(barb)(apy)]·H<sub>2</sub>O kompleksinin molekül yapısı görülmektedir. [Ag(barb)(apy)]·H<sub>2</sub>O kompleksine ait kristalografik veriler, seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları ve hidrojen bağları sırasıyla Çizelge 3.4 ve 3.5' de verilmektedir.



Şekil 3.9. [Ag(barb)(apy)]·H<sub>2</sub>O kompleksinin molekül yapısı

**Çizelge 3.4.** [Ag(barb)(apy)]·H<sub>2</sub>O kompleksine ait kristalografik veriler

Bileşik	[Ag(barb)(apy)]·H <sub>2</sub> O
Kimyasal formül	C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> AgN <sub>4</sub> O <sub>4</sub>
Formül ağırlığı	403,19
<i>T</i> (K)	295(2)
$\lambda$ (Å)	0,71073
Kristal sistemi	Monoklinik
Uzay grubu	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i> (Å)	10,1704(5)
<i>b</i> (Å)	7,0214(3)
<i>c</i> (Å)	24,2669(13)
$\alpha$ (°)	90
$\beta$ (°)	110,549(4)
$\gamma$ (°)	90
Birim hücre hacmi <i>V</i> (Å) <sup>3</sup>	1622,65(14)
Birim hücredeki molekül sayısı ( <i>Z</i> )	4
Hesaplanan yoğunluk <i>D<sub>x</sub></i> (g/cm <sup>3</sup> )	1,650
Elektron sayısı ( <i>F</i> <sub>000</sub> )	816
Çizgisel soğurma katsayısı $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	1,133
Kristal boyutları (mm)	0,45×0,35×0,28
<i>h, k, l</i> aralığı	-12/12; -8/8; -24/30
$\theta_{\min}$ ; $\theta_{\max}$ aralığı (°)	1,79-26,50
Toplanan yansıma sayısı	9071
Bağımsız yansıma sayısı	3357
Parametre sayısı	206
<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>I</i> >2σ( <i>I</i> ))	0,0286
<i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>I</i> >2σ( <i>I</i> ))	0,0721
$\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}$ (e/Å <sup>-3</sup> )	-0,505/0,443

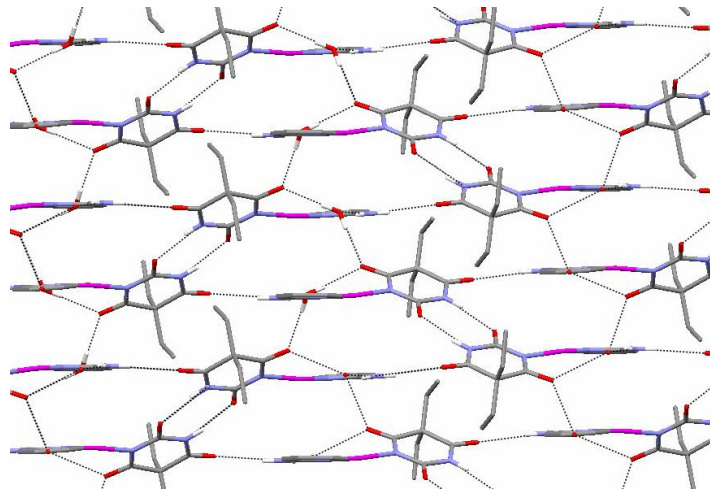
**Çizelge 3.5.** [Ag(barb)(apy)]·H<sub>2</sub>O kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları ve H bağları

<b>Bağ Uzunlukları (Å)</b>		<b>Bağ Açıları (°)</b>		
Ag1–N1		2,129(2)		
Ag1–N3		2,127(2)		
N1 –Ag1– N3		165,28(7)		
<b>Hidrojen Bağları</b>				
D–H···A	D–H(Å)	H···A(Å)	D···A(Å)	D–H···A(°)
O1W–H1W···O3	0,82(2)	2,04(18)	2,856(3)	174(4)
O1W– H2W···O3 <sup>i</sup>	0,83(2)	2,01(2)	2,837(3)	171(4)
N2 –H2A···O1W <sup>ii</sup>	0,86	2,12	2,968(3)	169
N2– H2B ···O2 <sup>iii</sup>	0,86	2,21	3,061(3)	172
N4 –H4A···O1 <sup>iv</sup>	0,86	1,98	2,829(2)	169

Simetri kodları : (i)  $-x+1, y-1/2, -z+1/2$ ; (ii)  $-x+1, y+1/2, -z+1/2$ ; (iii)  $x, -y+3/2, z+1/2$ ; (iv)  $-x, -y+2, -z$ .

Şekil 3.9’ da molekül yapısı görülen  $[\text{Ag}(\text{barb})(\text{apy})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  kompleksinde tek dışlı ligant olarak davranan apy (2-aminopiridin), piridin N atomu üzerinden metal iyonuna koordine olurken amin N atomu üzerinden koordinasyona katılmamaktadır. Apy ligandının benzer özelliği literatürde yer alan  $[\{\text{Ag}(\text{pts})\}_2(2\text{-apy})_4]$  (pts = *p*-toluenesulfonate) (Smith ve ark. 1998),  $\text{Ag}(\text{I-X})(2\text{-apy})(\text{PPh}_3)_2$  (X = Cl, Br),  $[\text{Ag}(\text{I-ONO}_2)(2\text{-apy})(\text{EPh}_3)_2]$  (E = P, As) (Jin ve ark. 2010) komplekslerinde de sergilediği görülmektedir. Ayrıca  $\text{Ag}(\text{I})\text{-N}_{(\text{barb})}$  bağ uzunluğunun literatürde bulunan  $[\text{Ag}(\text{barb})(\mu\text{-bpe})]_n$  (Yılmaz ve ark. 2006b)  $[\text{Ag}(\text{barb})(\text{pypr})]$  (Yılmaz ve ark. 2008a), komplekslerindeki  $\text{Ag}(\text{I})\text{-N}_{(\text{barb})}$  bağ uzunluklarına yakın değerde olduğu,  $\text{Ag}(\text{I})\text{-N}_{(\text{apy})}$  bağ uzunluğunun ise literatürdeki  $[\{\text{Ag}(\text{pts})\}_2(2\text{-apy})_4]$  (Smith ve ark. 1998) ve  $[\text{Ag}(\mu\text{-X})(2\text{-Apy})(\text{PPh}_3)_2]$  (Jin ve ark. 2010) komplekslerindeki  $\text{Ag}(\text{I})\text{-N}_{(\text{apy})}$  bağ uzunluklarına göre daha kısa olduğu belirlendi.

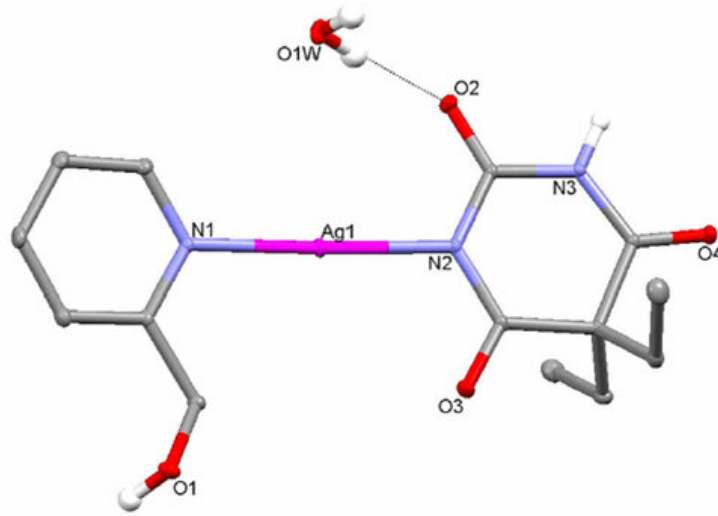
Bu komplekste  $\text{Ag}(\text{I})$  iyonunun bir barb ve bir apy ligandı ile oluşturduğu koordinasyonda  $\text{N1-Ag1-N3}$  açısı  $165,28(7)^\circ$  olup kompleks bozulmuş doğrusal geometriye sahiptir.  $\text{Ag}(\text{I})$  iyonunun yapıdaki su molekülü ile güçlü iyon-dipol etkileşimi  $\text{Ag}(\text{I})$  iyonu etrafındaki koordinasyona etki ederek doğrusal geometrinin bozulmasına neden olmaktadır.  $\text{Ag}\cdots\text{OW}$  uzunluğunun  $2,927(2)$  Å olması bunu ayrıca kanıtlamaktadır. Kristal örgüdeki monomerik birimlerin  $\text{OW-H}\cdots\text{O}$  ve  $\text{N-H}\cdots\text{O}$  hidrojen bağlarıyla bağlanması sonucu *bc* düzleminde uzayan iki boyutlu düzlemsel yapı oluşmaktadır (Şekil 3.10). Oluşan bu iki boyutlu düzlemler hidrojen bağlarıyla üç boyutlu supramoleküler bir yapıya dönüşmektedir.



Şekil 3.10.  $[\text{Ag}(\text{barb})(\text{apy})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin *bc* düzleminde uzayan molekül yapısı

### 3.4.2. [Ag(barb)(pym)]·H<sub>2</sub>O

Şekil 3.11' de verilen [Ag(barb)(pym)]·H<sub>2</sub>O kompleksine ait, kristalografik veriler Çizelge 3.6' da, seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları ve hidrojen bağları ise Çizelge 3.7' de gösterilmektedir.



Şekil 3.11. [Ag(barb)(pym)]·H<sub>2</sub>O nin molekül yapısı

Şekil 3.11' de Ag(I) iyonunun nötral bir pym ligandı ve bir barb anyonu ile koordine olduğu görülmektedir. N1–Ag1–N2 açısının 174,61(6)<sup>o</sup> olması doğrusal geometrinin bir miktar bozulduğunu gösterir.

Ag–N<sub>barb</sub> bağ uzunluğu literatürde rapor edilen Ag(I)–barb kompleksleri ile karşılaştırıldığında {Na<sub>3</sub>[Ag<sub>3</sub>(μ-barb)<sub>6</sub>], {[Ag<sub>3</sub>(μ-barb)<sub>2</sub>][Ag<sub>2</sub>(μ-en)<sub>2</sub>]·5H<sub>2</sub>O} (Yılmaz ve ark. 2006a), [Ag(barb)(pypr)], [Ag(barb)(bpy)] (Yılmaz ve ark. 2008a) komplekslerindeki Ag–N<sub>barb</sub> bağ uzunluklarına göre daha büyük, [Ag(barb)(μ-bpe)]<sub>n</sub> kompleksindeki Ag–N<sub>barb</sub> uzunluğuna göre ise daha küçük olduğu belirlendi.

**Çizelge 3.6.** [Ag(barb)(pym)]·H<sub>2</sub>O kompleksine ait kristalografik veriler

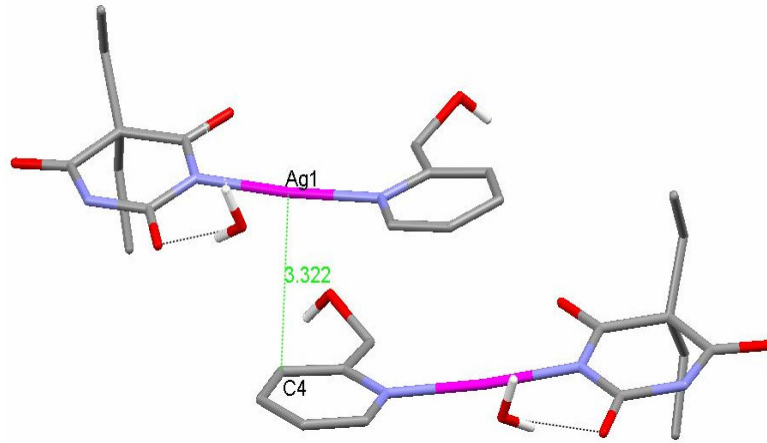
Bileşik	[Ag(barb)(pym)]·H <sub>2</sub> O
Kimyasal formül	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> Ag
Formül ağırlığı	418,20
Veri toplama sıcaklığı, <i>T</i> (K)	150
$\lambda$ (Å)	0,71073
Kristal sistemi	Ortorombik
Uzay grubu	<i>Pbca</i>
<i>a</i> (Å)	7,2174(2)
<i>b</i> (Å)	13,6482(6)
<i>c</i> (Å)	32,9402(10)
$\alpha$ (°)	90
$\beta$ (°)	90
$\gamma$ (°)	90
Birim hücre hacmi <i>V</i> (Å) <sup>3</sup>	3244,8(2)
Birim hücredeki molekül sayısı ( <i>Z</i> )	8
Hesaplanan yoğunluk <i>D<sub>x</sub></i> (Mg m <sup>-3</sup> )	1,712
Elektron sayısı ( <i>F</i> <sub>000</sub> )	1696
Çizgisel soğurma katsayısı $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	1,271
Kristal boyutları (mm)	0,58×0,41×0,16
X-ışını e dalga boyu	0,71073
<i>h, k, l</i> aralığı	-8/9; -17/16; -38/41
$\theta_{\min}$ ; $\theta_{\max}$ aralığı (°)	2,47-26,74
Toplanan yansıma sayısı	13,830
Bağımsız yansıma sayısı ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	3425 (0,0328)
Parametre sayısı	3425/217
<i>R</i> ; <i>R<sub>w</sub></i> ( <i>I</i> >2σ( <i>I</i> ))	<i>R</i> <sub>1</sub> =0,0260 <i>wR</i> <sub>2</sub> =0,0691
$\Delta\rho_{\min}$ ; $\Delta\rho_{\max}$ (e /Å <sup>-3</sup> )	0,443 ve -0,838



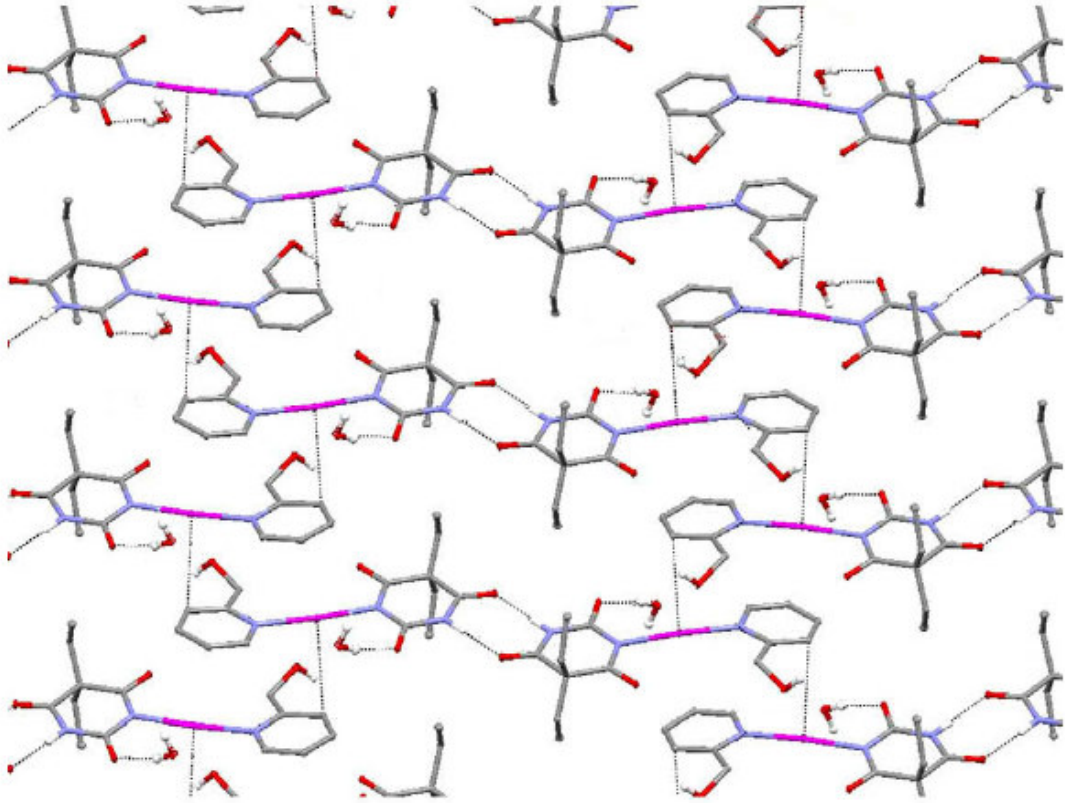
**Çizelge 3.7.** [Ag(barb)(pym)]·H<sub>2</sub>O kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları ve H bağları

Bağ Uzunlukları (Å)		Bağ Açısı (°)		
Ag1–N1	2,152(2)	N1–Ag1–N2	174,61(6)	
Ag1–N2	2,120(2)			
Hidrojen Bağları				
D–H <sup>⋯</sup> A	D–H(Å)	H <sup>⋯</sup> A(Å)	D <sup>⋯</sup> A(Å)	D–H <sup>⋯</sup> A(°)
O1W–H1W <sup>⋯</sup> O2	0,83(2)	1,92(2)	2,738(2)	169(3)
N3–H3A <sup>⋯</sup> O4 <sup>i</sup>	0,86	1,99	2,850(2)	178
O1–H1A <sup>⋯</sup> O1W <sup>ii</sup>	0,82	1,88	2,676(2)	163
O1–H2W <sup>⋯</sup> O3 <sup>iii</sup>	0,84(2)	1,92(2)	2,753(2)	174(3)

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



**Şekil 3.12.** [Ag(barb)(pym)]·H<sub>2</sub>O kompleksinde Ag<sup>⋯</sup>C<sub>py</sub> etkileşimi

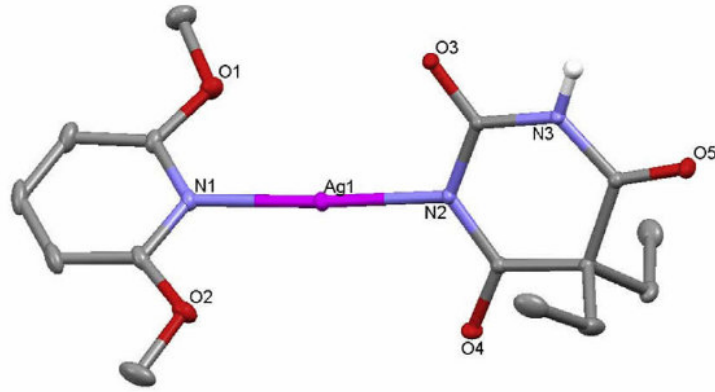


**Şekil 3.13.**  $[\text{Ag}(\text{barb})(\text{pym})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  kompleksinde  $\text{Ag}\cdots\text{C}_{\text{py}}$  etkileşimiyle oluşan *ac* düzleminde uzayan iki boyutlu yapı

Şekil 3.13' de iki boyutlu yapısı verilen  $[\text{Ag}(\text{barb})(\text{pym})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  kompleksinde her bir barb ligandı, komşu birimdeki barb ligandının karbonil O atomu ve negatif yüklü N atomu üzerinden  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$  hidrojen bağı oluşturarak dimerik birimleri meydana getirmektedir. Bu dimerik birimler  $\text{Ag}(\text{I})$  iyonları ile piridin halkası arasında oluşan  $\text{Ag}\cdots\text{C}_{\text{py}}$  etkileşimi sonucunda *ac* düzlemi boyunca uzayan iki boyutlu bir yapıya dönüşmektedir (Şekil 3.12).  $[\text{Ag}(\text{barb})(\text{pym})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  kompleksinde  $\text{Ag}\cdots\text{C}_{\text{py}}$  uzaklığı olan  $3,322 \text{ \AA}$ ' un,  $\text{Ag}(\text{I})$  iyonu ile C atomu van der Waals yarıçapları toplamından ( $3,42 \text{ \AA}$ ) daha küçük olması  $\text{Ag}(\text{I})$  ve C atomları arasında önemli bir etkileşim olduğunu göstermektedir. Literatürde  $\text{Ag}\cdots\text{C}$  uzaklığı  $2,80$  ile  $3,38 \text{ \AA}$  arasında olan benzer zayıf  $\text{Ag}\cdots\text{C}$  etkileşimleri içeren, aromatik ligantlı, polimerik  $\text{Ag}(\text{I})$  kompleksleri rapor edilmektedir (Sneider ve ark. 1998, Blake ve ark. 2000, Mascali ve ark. 2000, Khlobystov ve ark. 2001, Liu ve ark. 2007, Zhao ve ark. 2007, Akhbari ve ark. 2008, Yılmaz ve ark. 2008b).

### 3.4.3. [Ag(barb)(dmpy)]·1,5H<sub>2</sub>O

Bu kompleks  $\bar{P}1$  triklirik kristal sisteminde kristallenir (Çizelge 3.8). Şekil 3.14' de görüldüğü gibi Ag(I) iyonu bir dmpy ve bir barb monoanyonu ile koordine olmaktadır. N–Ag–N açısının  $173,83(6)^\circ$  olması bozulmuş doğrusal geometriye işaret eder. Çizelge 3.9' da verilen Ag–N<sub>barb</sub> bağ uzunluğu literatürde rapor edilen {Na<sub>3</sub>[Ag<sub>3</sub>(μ-barb)<sub>6</sub>], {[Ag<sub>3</sub>(μ-barb)<sub>2</sub>][Ag<sub>2</sub>(μ-en)<sub>2</sub>].5H<sub>2</sub>O} (Yılmaz ve ark. 2006a), [Ag(barb)(pypr)], [Ag(barb)(bpy)] (Yılmaz ve ark. 2008a) Ag(I)-barb komplekslerindeki Ag–N<sub>barb</sub> uzunluklarına göre daha büyük, [Ag(barb)(μ-bpe)]<sub>n</sub> kompleksindeki Ag–N<sub>barb</sub> uzunluğuna göre ise daha küçük olduğu belirlendi.



**Şekil 3.14.** [Ag(barb)(dmpy)]·1,5H<sub>2</sub>O kompleksinin molekül yapısı  
(Su molekülleri yüksek derecede düzensizlik gösterdiğinden yapıdan uzaklaştırılmıştır).

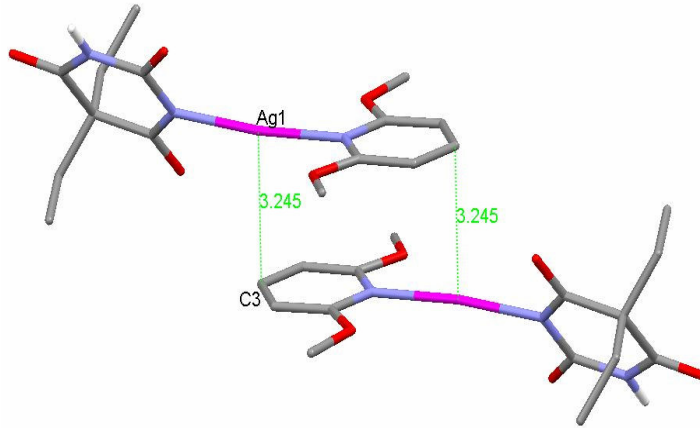
**Çizelge 3.8.** [Ag(barb)(dmpy)]·1,5H<sub>2</sub>O kompleksine ait kristalografik veriler

Bileşik	[Ag(barb)(dmpy)]·1,5H <sub>2</sub> O
Kimyasal formül	C <sub>15</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6,5</sub> Ag
Formül ağırlığı	430,21
Veri toplama sıcaklığı, T (K)	150
$\lambda$ (Å)	0,71073
Kristal sistemi	Triklinik
Uzay grubu	$P\bar{1}$
$a$ (Å)	6,8619(3)
$b$ (Å)	11,4893(5)
$c$ (Å)	12,3456(5)
$\alpha$ (°)	100,611(3)
$\beta$ (°)	97,995(4)
$\gamma$ (°)	96,317(4)
Birim hücre hacmi V (Å) <sup>3</sup>	938,12(7)
Birim hücredeki molekül sayısı (Z)	2
Hesaplanan yoğunluk D <sub>x</sub> (Mg m <sup>-3</sup> )	1,523
Elektron sayısı (F <sub>000</sub> )	436
Çizgisel soğurma katsayısı $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	1,101
Kristal boyutları (mm)	0,55×0,35×0,07
$h, k, l$ aralığı	-8/8; -14/14; -15/15
$\theta_{\min}$ ; $\theta_{\max}$ aralığı (°)	1,82-26,50
Toplanan yansıma sayısı	14,445
Bağımsız yansıma sayısı (R <sub>int</sub> )	3889 (0,0489)
Parametre sayısı	3425/217
R; R <sub>w</sub> (I>2σ(I))	R <sub>1</sub> =0,0246 wR <sub>2</sub> =0,0624
$\Delta\rho_{\min}$ ; $\Delta\rho_{\max}$ (e /Å <sup>-3</sup> )	-0,520 ve 0,442

**Çizelge 3.9.** [Ag(barb)(dmpy)]·1,5H<sub>2</sub>O kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları ve H bağları

Bağ Uzunlukları (Å)		Bağ Açıları (°)		
Ag1–N1	2,136(2)	N1–Ag1–N2	173,83(6)	
Ag1–N2	2,107(2)			
Hidrojen Bağları				
D–H···A	D–H(Å)	H···A(Å)	D···A(Å)	D–H···A(°)
N3–H3A···O3 <sup>iv</sup>	0,86	1,99	2,844(2)	170

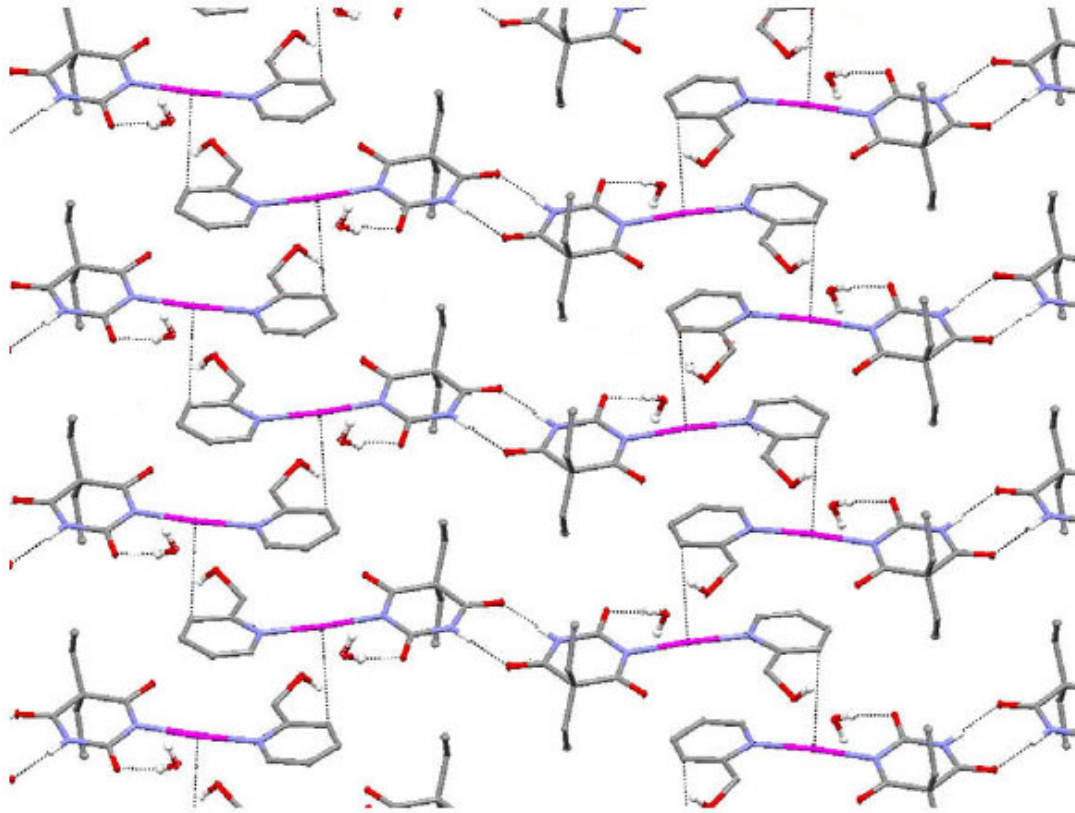
Simetri kodları : (iv) –x, –y+1, –z+2



**Şekil 3.15.** [Ag(barb)(dmpy)]·1,5H<sub>2</sub>O kompleksinde Ag···C<sub>py</sub> etkileşimi

[Ag(barb)(dmpy)]·1,5H<sub>2</sub>O kompleksinde Ag...C<sub>py</sub> arası uzaklık, 3,245 Å olarak belirlendi. Bu uzaklığın Ag(I) iyonu ve C atomu van der Waals yarıçapları toplamından (3,42 Å) daha küçük olması, Ag(I) iyonu ve C<sub>py</sub> arasında etkileşim olduğunu göstermektedir. Ag...C<sub>py</sub> etkileşimi Şekil 3.15' de gösterilmektedir.

Şekil 3.16' da iki boyutlu yapısı verilen [Ag(barb)(dmpy)]·1,5H<sub>2</sub>O kompleksinde her bir barb ligandı, komşu birimdeki barb ligandıyla ikili N–H...O hidrojen bağı oluşturarak dimerik birimleri meydana getirmektedir. Ag(I) iyonu ile piridin halkasının C atomu arasında oluşan Ag...C<sub>py</sub> etkileşimi sonucunda moleküller *ac* düzleminde istiflenmektedir.



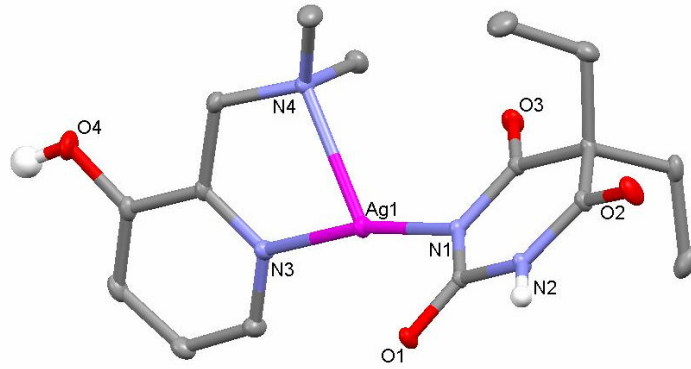
**Şekil 3.16.** [Ag(barb)(dmpy)]·1,5H<sub>2</sub>O kompleksinin N–H...O, H bağları ve Ag...C<sub>py</sub> etkileşimleri ile *ac* düzlemindeki iki boyutlu yapısı

### 3.4.4. [Ag(barb)(dmamhpy)]

$\bar{P}1$  uzay grubuna sahip olan [Ag(barb)(dmamhpy)] kompleksinin molekül yapısı Şekil 3.17' de verilmektedir. Komplekse ait kristalografik veriler Çizelge 3.10' da, seçilmiş bağ uzunlukları ve açılar ise Çizelge 3.11' de yer almaktadır.

Komplekste, Ag(I) iyonlarının bir barb ve bir dmamhpy ligandı ile koordine olduğu görülmektedir. Ag(I) merkezi etrafında, üç koordinasyonlu ( $AgN_3$  merkezli) bozulmuş-T şeklinde bir geometri oluşur. Bu komplekste barb ligandı negatif yüklü azot atomu üzerinden tek dişli ligant olarak metale koordine olmaktadır. Ag–N<sub>(barb)</sub> bağ uzunluğu (Ag1–N1; 2,1381(14) Å) literatürde yer alan Ag(I)-barb komplekslerinde kaydedilenlere yakın değerdedir (Yılmaz ve ark. 2006a, Yılmaz ve ark. 2008a, Yılmaz ve ark. 2009a, Yılmaz ve ark. 2010).

Dmamhpy ligandı ise aynı metal merkezine py ve amin azotlarını kullanarak beş üyeli bir şelat halkası oluşturacak şekilde çift dişli bir ligant olarak koordine olur. Ag–N<sub>(dmamhpy)</sub> bağ uzunluğunun literatürde yer alan [Ag(sac)(dmamhpy)] kompleksindeki Ag–N<sub>dmamhpy</sub> bağ uzunluklarına yakın değerdedir (Yılmaz ve ark. 2006b).



Şekil 3.17. [Ag(barb)(dmamhpy)] kompleksinin molekül yapısı

**Çizelge 3.10.** [Ag(barb)(dmahpy)] kompleksine ait kristalografik veriler

Bileşik	[Ag(barb)(dmahpy)]
Kimyasal formül	C <sub>16</sub> H <sub>23</sub> AgN <sub>4</sub> O <sub>4</sub>
Formül ağırlığı	443,25
Veri toplama sıcaklığı, T (K)	295,2
$\lambda$ (Å)	0,71073
Kristal sistemi	Triklinik
Uzay grubu	$\bar{P}1$
$a$ (Å)	7,4647(5)
$b$ (Å)	10,2438(6)
$c$ (Å)	13,1233(8)
$\alpha$ (°)	111,783(4)
$\beta$ (°)	98,159(5)
$\gamma$ (°)	94,740(5)
Birim hücre hacmi V (Å) <sup>3</sup>	3156,28(10)
Birim hücredeki molekül sayısı (Z)	2
Hesaplanan yoğunluk D <sub>x</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	1,613
Elektron sayısı (F <sub>000</sub> )	452
Çizgisel soğurma katsayısı $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	1,133
Kristal boyutları (mm)	0,57×0,52×1,61
$h, k, l$ aralığı	-9/9; -12/12; -16/16
$\theta_{\min}; \theta_{\max}$ aralığı (°)	2,16 -27,98
Toplanan yansıma sayısı	9937
Bağımsız yansıma sayısı (R <sub>int</sub> )	3790 (0,0285)
Parametre sayısı	231
$R_1$ [ $I > 2\sigma$ ]	0,0204
$wR_2$ [ $I > 2\sigma$ ]	0,0538
$\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}$ (e/Å <sup>-3</sup> )	-0,525/0,398



**Çizelge 3.11.** [Ag(barb)(dmamhpy)] kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları ve H bağları

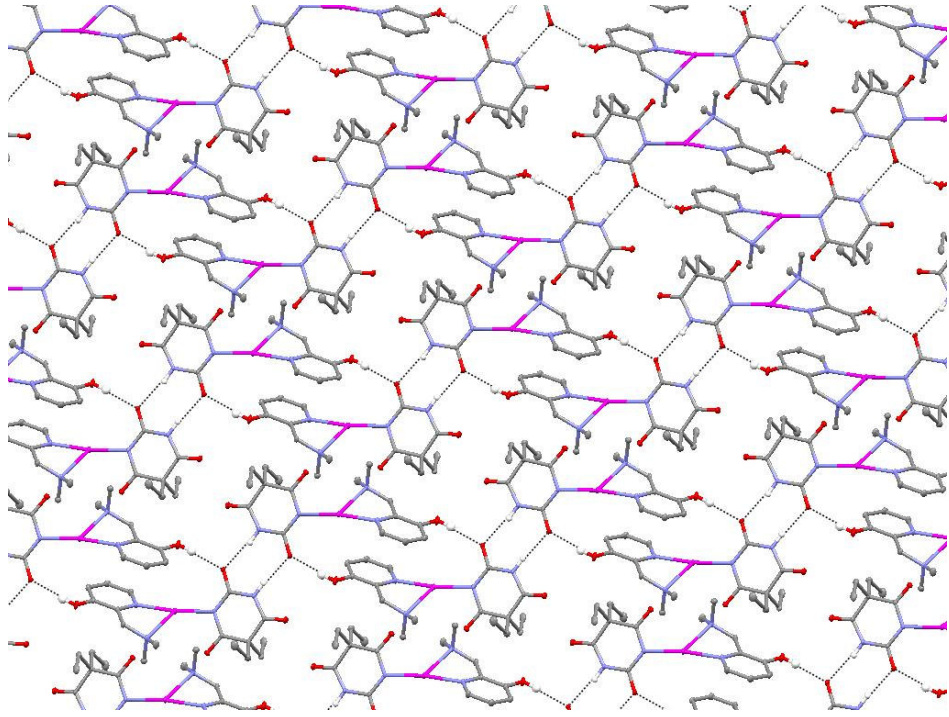
<b>Bağ Uzunlukları (Å)</b>		<b>Bağ Açıları (°)</b>	
Ag1–N1	2,1381(14)	N1–Ag1– N3	169,39(6)
Ag1–N3	2,2008(16)	N1– Ag1–N4	118,12(5)
Ag1–N4	2,4859(15)	N3– Ag1– N4	72,38(6)

<b>Hidrojen Bağları<sup>a</sup></b>				
D–H $\cdots$ A	D–H(Å)	H $\cdots$ A(Å)	D $\cdots$ A(Å)	D–H $\cdots$ A(°)
N2–H2 $\cdots$ O1 <sup>i</sup>	0,86	2,03	2,888(2)	172
O4– H4 $\cdots$ O1 <sup>ii</sup>	0,82	1,98	2,795(2)	170

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

Kompleksteki komşu moleküllerin Ag(I) iyonu ile py halkası C atomu arasındaki uzaklık 3,358 Å olup Ag(I) iyonu ile C atomu van der Waals yarıçapları toplamından (3,42 Å) küçüktür. Ag...C<sub>py</sub> etkileşimiyle dimerik birimler oluşur. Dimerik birimlerin N–H...OW ve OW–H...O hidrojen bağlarıyla bağlanması sonucu tek boyutta uzayan zincirler oluşmaktadır. Oluşan bu zincirler C–H...π(py) (C...Cg = 2,89 Å) etkileşimleriyle üç boyutta uzayan düzlemsel yapıyı meydana getirmektedir. Şekil 3.18’de [Ag(barb)(dmamhpy)] kompleksinin hidrojen bağlarıyla oluşan zincir yapısı görülmektedir.

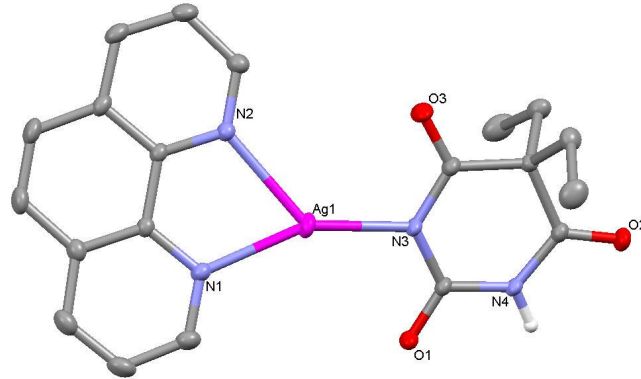


**Şekil 3.18.** [Ag(barb)(dmamhpy)] kompleksinin hidrojen bağlarıyla oluşan zincir yapısı

### 3.4.5. [Ag(barb)(phen)]

$P\bar{1}$  uzay grubuna sahip olan [Ag(barb)(phen)] kompleksinin molekül yapısı Şekil 3.19' da verilmektedir. Komplekse ait kristalografik veriler Çizelge 3.12' de, seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları ise Çizelge 3.13' de yer almaktadır.

Komplekste, Ag(I) iyonları bir barb, bir de phen ligandı ile koordine olmaktadır. Barb ligandı monoanyon halinde azot atomu üzerinden tek dişli olarak metale koordine olmaktadır. Ag–N<sub>(barb)</sub> bağ uzunluğunun [2,1170(14) Å] literatürde yer alan {Na<sub>3</sub>[Ag<sub>3</sub>(μ-barb)<sub>6</sub>], {[Ag<sub>3</sub>(μ-barb)<sub>2</sub>][Ag<sub>2</sub>(μ-en)<sub>2</sub>].5H<sub>2</sub>O} (Yılmaz ve ark. 2006a), komplekslerindeki bağ uzunluklarına göre daha büyük [Ag(barb)(pypr)] (Yılmaz ve ark. 2007) kompleksinden ise daha küçük olduğu belirlendi. Phen ligandı ise aynı metal merkezine iki piridin azotu üzerinden bağlanarak, çift dişli ligant özelliği göstermektedir. Ag–N<sub>(phen)</sub> bağ uzunluklarının literatürde yer alan {Ag(phen)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>{[Ag(phen)]<sub>2</sub>[PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]} (Lü ve ark. 2008) kompleksindeki Ag–N<sub>(phen)</sub> bağ uzunluklarıyla uyum içinde olduğu görüldü Barb ve phen ligantlarının azot atomları Ag(I) etrafında bozulmuş-T şekli olarak ifade edilen geometriyi oluşturacak biçimde düzenlenmektedir.



Şekil 3.19. [Ag(barb)(phen)] kompleksinin molekül şekli

**Çizelge 3.12.** [Ag(barb)(phen)] kompleksine ait kristalografik veriler

Bileşik	[Ag(barb)(phen)]
Kimyasal formül	C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> AgN <sub>4</sub> O <sub>3</sub>
Formül ağırlığı	471,26
Veri toplama sıcaklığı, T (K)	295(2)
$\lambda$ (Å)	0,71073
Kristal sistemi	Monoklinik
Uzay grubu	$P\bar{1}$
$a$ (Å)	7,2685(4)
$b$ (Å)	9,4577(5)
$c$ (Å)	14,0092(7)
$\alpha$ (°)	79,354(4)
$\beta$ (°)	85,542(4)
$\gamma$ (°)	85,550(5)
Birim hücre hacmi V (Å) <sup>3</sup>	941,63(9)
Birim hücredeki molekül sayısı (Z)	2
Hesaplanan yoğunluk D <sub>x</sub> (Mg m <sup>-3</sup> )	1,650
Elektron sayısı (F <sub>000</sub> )	476
Çizgisel soğurma katsayısı $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	1,133
Kristal boyutları (mm)	0,580×0,360×0,130
$h, k, l$ aralığı	-8/9; -11/11; -17/17
$\theta_{\min}$ ; $\theta_{\max}$ aralığı (°)	2,20-26,50
Toplanan yansıma sayısı	12330
Bağımsız yansıma sayısı	3447
Parametre sayısı	206
$R_1$ (I> $\sigma$ (I))	0,0324
$wR_2$ (I> $\sigma$ (I))	0,0162
$\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}$ (e/Å <sup>-3</sup> )	-0,450/0,213

**Çizelge 3.13.** [Ag(barb)(phen)] kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları ve H bağları

<b>Bağ Uzunlukları (Å)</b>		<b>Bağ Açıları (°)</b>	
Ag1– N1	2,2628(15)	N3– Ag1–N1	155,89(6)
Ag1– N2	2,3629(14)	N3– Ag1–N2	131,50(5)
Ag1–N3	2,1170(14)	N1– Ag1–N2	72,33(5)

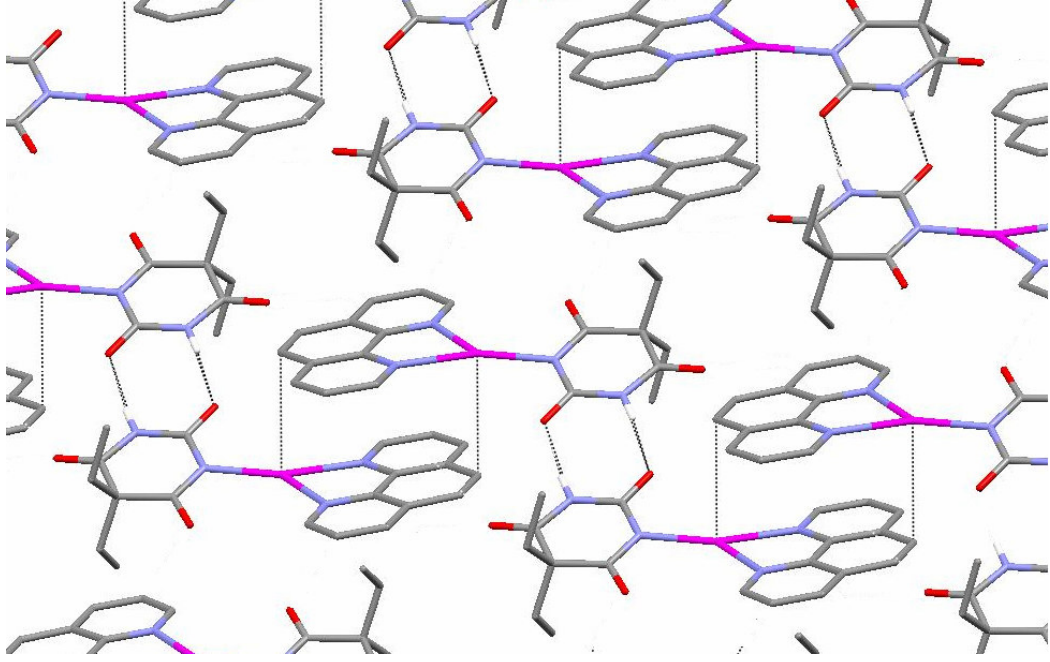
  

<b>Hidrojen Bağları</b>				
D–H...A	D–H(Å)	H...A(Å)	D...A(Å)	D–H...A(°)
N4– H4– O1 <sup>i</sup>	0,86	2,00	2,8529(18)	172,4

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

[Ag(barb)(phen)] kompleksindeki Ag(I) iyonu ile phen halkası C atomu arasındaki uzaklık 3,351 Å dur. Bu değer Ag(I) iyonu ile C atomu van der Waals yarıçapları toplamından (3,42 Å) küçük olması Ag(I) iyonu ile C atomu arasında etkileşim olduğunu göstermektedir (Sneider ve ark. 1998, Blake ve ark. 2000, Mascall ve ark. 2000, Khlobystov ve ark. 2001, Liu ve ark. 2007, Zhao ve ark. 2007, Akhbari ve ark. 2008, Yılmaz ve ark. 2008b).

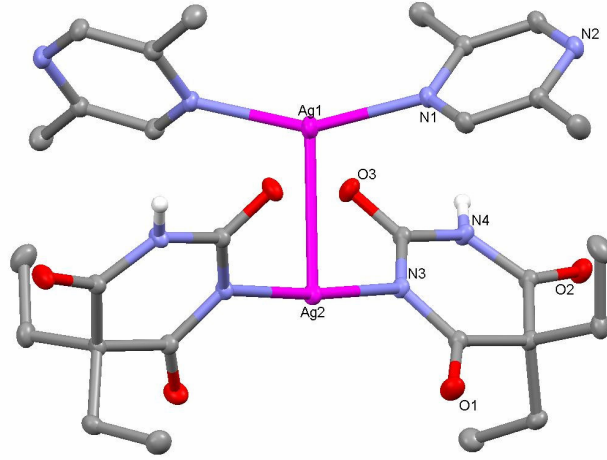
Şekil 3.20' de [Ag(barb)(phen)] kompleksinin, monomerik birimlerdeki barb ligantlarının N–H...OW ve OW–H...O hidrojen bağlarıyla ve Ag(I) iyonu ile fenantrolin halkasındaki C atomu arasında oluşan Ag...C etkileşimiyle tek boyutta uzayan zincir yapısı görülmektedir.



**Şekil 3.20.** [Ag(barb)(phen)] kompleksinin Ag...C etkileşimleri ve hidrojen bağları ile oluşan zincir yapısı

### 3.4.6. [Ag(dmpyz)<sub>2</sub>][Ag(barb)<sub>2</sub>]

[Ag(dmpyz)<sub>2</sub>][Ag(barb)<sub>2</sub>] kompleksinin molekül yapısı Şekil 3.21’ de gösterilmekte olup komplekse ait kristalografik veriler Çizelge 3.14, seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları ve hidrojen bağları 3.15’ de verilmektedir.



**Şekil 3.21.** [Ag(dmpyz)<sub>2</sub>][Ag(barb)<sub>2</sub>] kompleksinin molekül yapısı

Şekil 3.21’ de gösterilen kompleks [Ag(dmpyz)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> ve [Ag(barb)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> kompleks iyonlarından meydana gelmektedir. Her bir kompleks iyonundaki iki dmpyz ve iki barb ligandı Ag(I) iyonuna doğrusal koordine olmaktadır. Oluşan bu doğrusal birimler de Ag...Ag etkileşimi ile birbirlerine dik olarak bağlanmaktadır. İki gümüş merkezi arasındaki uzaklık 2,896(1) Å dur. Bu uzaklık, iki gümüş atomunun van der Waals yarıçapları toplamı olan 3,44 Å değerinden daha küçüktür. Literatürde Ag(I) komplekslerinde Ag...Ag etkileşiminin üst limit değeri 3,30 Å olarak verilmektedir (Jansen ve ark. 1987). Bu değer kompleksteki iki Ag merkez iyonu arasında güçlü bir etkileşim olduğunu göstermektedir.

**Çizelge 3.14.** [Ag(dmpyz)<sub>2</sub>][Ag(barb)<sub>2</sub>] kompleksine ait kristalografik veriler

Bileşik	[Ag(dmpyz) <sub>2</sub> ][Ag(barb) <sub>2</sub> ]
Kimyasal formül	C <sub>28</sub> H <sub>38</sub> N <sub>8</sub> O <sub>6</sub> Ag <sub>2</sub>
Formül ağırlığı	798,40
Veri toplama sıcaklığı, T (K)	295,2
$\lambda$ (Å)	0,71073
Kristal sistemi	Monoklinik
Uzay grubu	C2/c
$a$ (Å)	21,5471(8)
$b$ (Å)	13,4041(4)
$c$ (Å)	13,3633(5)
$\beta$ (°)	125,137(2)
Birim hücre hacmi V (Å) <sup>3</sup>	3156,28(19)
Birim hücredeki molekül sayısı (Z)	4
Hesaplanan yoğunluk D <sub>x</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	1,680
Elektron sayısı (F <sub>000</sub> )	1616
Çizgisel soğurma katsayısı $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	1,290
Kristal boyutları (mm)	0,58×0,34×0,17
$h, k, l$ aralığı	-26/25; -16/16; -16/16
$\theta_{\min}; \theta_{\max}$ aralığı (°)	1,91 -26,50
Toplanan yansıma sayısı	16824
Bağımsız yansıma sayısı (R <sub>int</sub> )	3277 (0,0489)
Parametre sayısı	204
$R_1$ [I>2 $\sigma$ (I)]	0,0252
$wR_2$ [I>2 $\sigma$ (I)]	0,0685
$\Delta\rho_{\min}/ \Delta\rho_{\max}$ (e/ Å <sup>-3</sup> )	-0,494/0,917



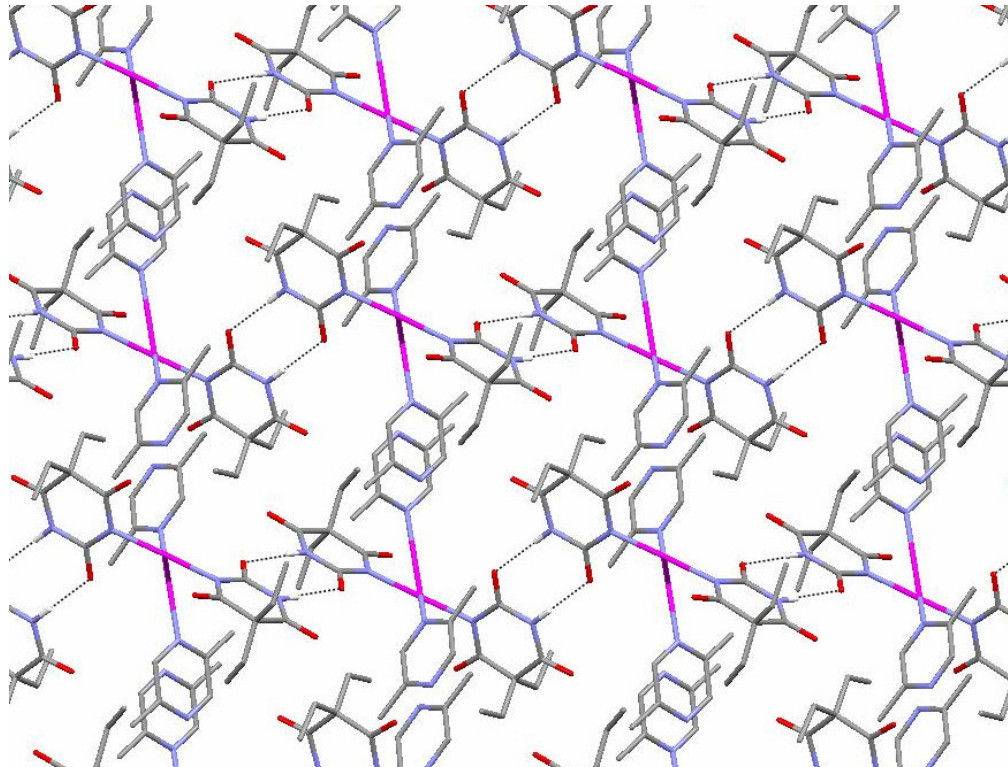
**Çizelge 3.15.** [Ag(dmpyz)<sub>2</sub>][Ag(barb)<sub>2</sub>] kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları ve H bağları

<b>Bağ Uzunlukları (Å)</b>		<b>Bağ Açıları (°)</b>		
Ag1–N1	2,163(2)	N1–Ag1–N1 <sup>i</sup>	153,47(10)	
Ag2–N3	2,100(2)	N3–Ag2–N3 <sup>i</sup>	174,90(10)	
Ag2–N4	-	N3–Ag2–N4 <sup>ii</sup>	-	
Ag1–Ag2	2,896(1)			
<b>Hidrojen Bağları</b>				
D–H...A	D–H(Å)	H...A(Å)	D...A(Å)	D–H...A(°)
N4–H4...O3 <sup>iii</sup>	0,86	2,08	2,940(3)	174,0

Simetri kodları : (i)  $-x+1, y, -z+1/2$ ; (ii)  $x-1/2, y, -z+3/2$ ; (iii)  $-x+1/2, -y+1/2, -z$

Ag–N(barb) bağ uzunluğu literatürde rapor edilmiş olan  $\{[\text{Ag}_2(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_3][\text{Ag}_2(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$  (Liu ve ark. 2004),  $[\text{Ag}(\text{barb})(\mu\text{-bpe})]_n$ ,  $\text{Na}_3[\text{Ag}_3(\mu\text{-barb})_6]$ ,  $\{[\text{Ag}_2(\mu\text{-barb})_2][\text{Ag}_2(\mu\text{-en})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$  (Yılmaz ve ark. 2006b), komplekslerindeki Ag–N<sub>barb</sub> bağ uzunluklarına göre daha büyük olduğu belirlendi. Ag–N(dmpyz) bağ uzunluğu ise literatürde rapor edilmiş olan  $\{[\text{Ag}(\text{HPPz})_4(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)_4\}$ , (Shi ve ark. 2005),  $[\text{Ag}_2(\text{ampyz})(\text{NO}_3)_2]_n$  (Massoud ve ark. 2009) Ag(I)-pyz komplekslerindeki bağ uzunluklarına göre daha küçük olduğu belirlendi.

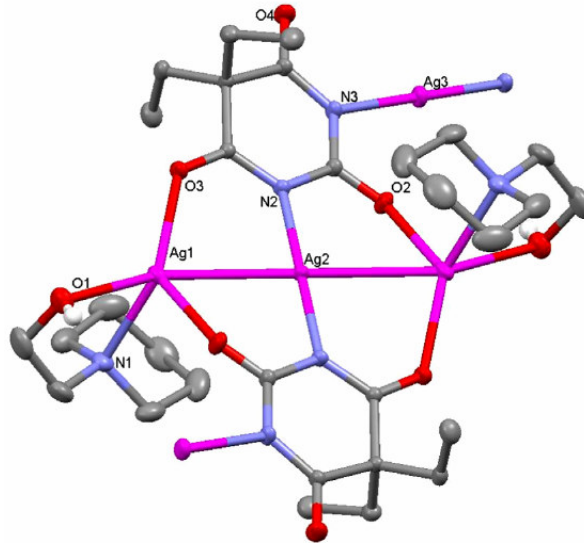
Zıt yüklü iyonlar arasındaki elektrostatik etkileşimin yanı sıra  $[\text{Ag}(\text{barb})_2]^-$  birimlerindeki barb ligantları ikili N–H...O hidrojen bağlarıyla bağlanarak, tek boyutlu supramoleküler zincirleri meydana getirmektedirler. Bu zincirler zayıf  $\pi(\text{pyz}) \cdots \pi(\text{pyz})$  (3,778 Å) etkileşimleri ile iki boyutlu *ac* düzleminde uzayan bir yapıya dönüşmektedir (Şekil 3.22). Bu iki boyutlu düzlemsel yapıların C–H... $\pi(\text{pyz})$  (3,225-3,265 Å aralığı) etkileşimleriyle bağlanması sonucu da üç boyutlu supramoleküler bir yapı oluşmaktadır.



**Şekil 3.22.**  $[\text{Ag}(\text{dmpyz})_2][\text{Ag}(\text{barb})_2]$  kompleksinin a ekseni boyunca gözlenen istiflenmesi.

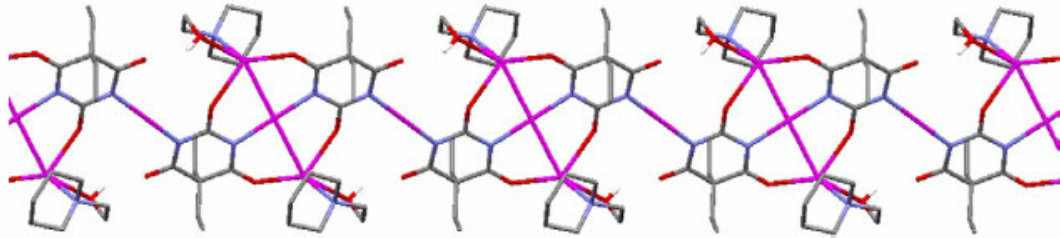
### 3.4.7. $[Ag_2(barb)(pipet)]_n$

İlk kez barb dianyonunun dört dışli koordinasyonun görüldüğü  $[Ag_2(barb)(pipet)]_n$  kompleksinde, tekrarlanan birimin molekül yapısı Şekil 3.23' de verilmektedir. Komplekse ait kristalografik veriler Çizelge 3.16' da, seçilmiş bağ uzunlukları, açıları ve hidrojen bağları Çizelge 3.17' de yer almaktadır.



Şekil 3.23.  $[Ag_2(barb)(pipet)]_n$  kompleksinin tekrarlanan birimi

X-ışını tek kristal verileri  $P\bar{1}$  uzay grubuna sahip kompleksin, triklinik sistemde kristalenen tek boyutlu, polimerik bir yapı olduğunu göstermektedir (Şekil 3.23). Kompleksteki dianyon halindeki barb ligandı dört Ag(I) merkezine iki negatif yüklü N ucu ve iki C=O oksijeni üzerinden koordine olan, dört dışli köprü ligant özelliğindedir.



Şekil 3.24.  $[Ag_2(barb)(pipet)]_n$  kompleksinin tek boyutlu polimerik zincir yapısı

**Çizelge 3.16.**  $[\text{Ag}_2(\text{barb})(\text{pipet})]_n$  kompleksine ait kristalografik veriler

Bileşik	$[\text{Ag}_2(\text{barb})(\text{pipet})]_n$
Kimyasal formül	$\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{Ag}_2\text{N}_3\text{O}_4$
Formül ağırlığı	527,12
Veri toplama sıcaklığı, T (K)	298(2)
X-ışını e dalga boyu	0,71073
Kristal sistemi	Triklinik
Uzay grubu	$P\bar{1}$
$\lambda$ (Å)	0,71073
$a$ (Å)	7,3494(5)
$b$ (Å)	11,3548(8)
$c$ (Å)	11,3832(7)
$\alpha$ (°)	77,624(5)°
$\beta$ (°)	76,630(5)°
$\gamma$ (°)	88,814(6)°
Birim hücre hacmi V (Å) <sup>3</sup>	902,30(11)
Birim hücredeki molekül sayısı (Z)	2
Hesaplanan yoğunluk $D_x$ (Mg m <sup>-3</sup> )	1,940
Elektron sayısı ( $F_{000}$ )	524
Çizgisel soğurma katsayısı $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	2,194
Kristal boyutları (mm)	0,58×0,24×0,07
$h, k, l$ aralığı	-9/9; -14/14; -14/14
$\theta_{\min}; \theta_{\max}$ aralığı (°)	2,33-26,50
Toplanan yansıma sayısı	12,574
Bağımsız yansıma sayısı ( $R_{\text{int}}$ )	3739 (0,0489)
Parametre sayısı	217
R; $R_w$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	$R_1=0,0294$ $wR_2=0,0705$
$\Delta\rho_{\min}; \Delta\rho_{\max}$ (e / Å <sup>-3</sup> )	-1,102 ve 0,611

**Çizelge 3.17.**  $[\text{Ag}_2(\text{barb})(\text{pipet})]_n$  kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları ve H bağları

<b>Bağ Uzunlukları (Å)</b>		<b>Bağ Açıları (°)</b>	
Ag1-N1	2,321(3)	N1-Ag1-O1	74,92(12)
Ag2-N2	2,085(2)	N1-Ag1-O2	95,15(11)
Ag3-N3	2,090(2)	N1-Ag1-O3	133,69(11)
Ag1-O1	2,546(3)	O1-Ag1-O2	81,99(9)
Ag1-O2	2,459(3)	O1-Ag1-O2	120,74(9)
Ag1-O3	2,262(2)	O2-Ag1-O3	128,36(10)
Ag1-Ag2	2,9283(3)		

<b>Hidrojen Bağları</b>				
D-H...A	D-H(Å)	H...A(Å)	D...A(Å)	D-H...A(°)
O1-H1...O4	0,82(6)	2,09(4)	2,835(4)	149(6)

Nötral pipet ligandı, N atomu ve hidroksil O atomu ile Ag(I) iyonuna koordine olarak çift dişli ligant özelliği göstermektedir. Tetramerik birimlerin,  $\text{N}_{(\text{barb})}-\text{Ag}-\text{N}_{(\text{barb})}$  köprüleri ile bağlanarak oluşturdukları, tek boyutta uzayan doğrusal polimerik zincir yapısı Şekil 3.24' de gösterilmektedir.

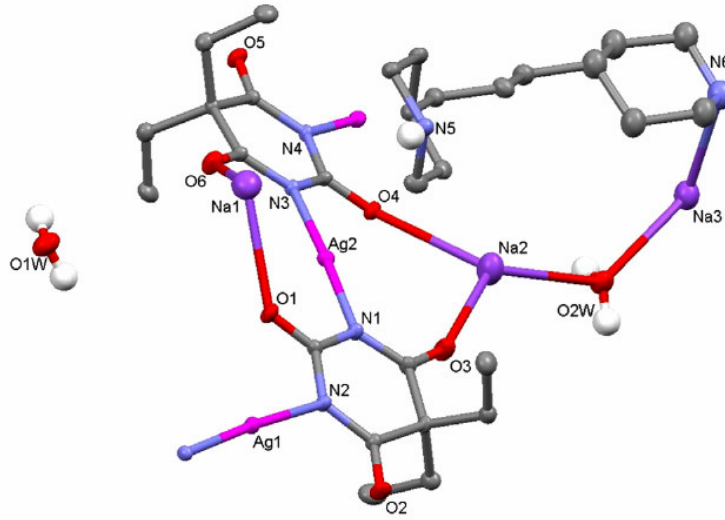
Ag- $\text{N}_{\text{barb}}$  uzaklıklarının ( 2,085(2) ve 2,090(2) Å), literatürdeki  $[\text{Ag}(\text{barb})(\mu\text{-bpe})]_n$  (Yılmaz ve ark. 2006b) kompleksinde kaydedilen değerlere çok yakın,  $\text{Na}_3\text{Ag}_3(\mu\text{-barb})_6$  ve  $\{[\text{Ag}_2(\mu\text{-barb})_2][\text{Ag}_2(\mu\text{-en})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]_n$  (Yılmaz ve ark. 2006b) komplekslerinde kaydedilen değerlerden daha büyük,  $[\text{Ag}(\text{barb})(\text{bpy})]$ ,  $[\text{Ag}(\text{barb})(\text{pypr})]$  (Yılmaz ve ark. 2008) ve sentezlediğimiz  $[\text{Ag}(\text{barb})(\text{pym}) \cdot \text{H}_2\text{O}]$  ve  $[\text{Ag}(\text{barb})(\text{dmpy})] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  (Yılmaz ve ark. 2009a) komplekslerindeki Ag- $\text{N}_{\text{barb}}$  bağ uzaklıklarına göre ise daha küçük oldukları görüldü.

Komplekste üç farklı çevreye sahip Ag(I) iyonu bulunduğu görülmektedir. Ag1, N ve C=O oksijen atomları tarafından sarılmış, bozulmuş tetrahedral geometriye sahiptir. Ag2 ve Ag3 ise AgN<sub>2</sub> şeklinde bozulmuş doğrusal geometridedirler. Tetramerik yapı Ag-Ag etkileşimleriyle desteklenmektedir. Tetramerik birimdeki Ag...Ag arası uzaklık 2,9283(3) Å dur. Bu uzaklık, iki Ag atomunun van der Waals yarıçapları toplamından (3,44 Å) daha küçüktü ve Ag(I) merkezleri arasında önemli bir etkileşimin olduğunu göstermektedir (Jansen ve ark. 1987).

### 3.4.8. {Na<sub>3</sub>[Ag<sub>2</sub>(barb)<sub>2</sub>](Hpippr)·2H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub>

Şekil 3.25' de asimetrik birimi verilen {Na<sub>3</sub>[Ag<sub>2</sub>(barb)<sub>2</sub>](Hpippr)·2H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> kompleksine ait Çizelge 3.18' de kristalografik veriler, Çizelge 3.19' da ise seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları ve hidrojen bağları verilmektedir.

{Na<sub>3</sub>[Ag<sub>2</sub>(barb)<sub>2</sub>](Hpippr)·2H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> kompleksinde bir [Ag<sub>2</sub>(barb)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> kompleks iyonu, üç tane Na<sup>+</sup> iyonu, protonunu kaybetmiş bir pippr anyonu ve iki kristal su molekülü bulunmaktadır.



Şekil 3.25. {Na<sub>3</sub>[Ag<sub>2</sub>(barb)<sub>2</sub>](Hpippr)·2H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> kompleksinin asimetrik birimi

Koordinasyon polimeri olan  $\{Na_3[Ag_2(barb)_2](Hpippr) \cdot 2H_2O\}_n$  kompleksinde tüm Ag(I) iyonları barb anyonlarının negatif yüklü N atomu ile doğrusal koordine olmaktadır. Pippr monoanyonu ise Ag(I) ile koordine olmadan tamamlayıcı iyon özelliği göstermektedir.

Komplekste üç farklı sodyum(I) iyonu bulunmaktadır. Barb anyonları her iki NH hidrojenlerini kaybetmiş olup karbonil grupları üzerinden iki Na(I) kasyonu (Na1 ve Na2) ve Ag(I) iyonu arasında köprü oluşturmaktadır. Yapıdaki su moleküllerinden birinin O2W atomu ile protonunu kaybetmiş Hpippr' ın [1,3-bis(4-piperidil)propan] N atomuna koordine olarak Na3 kasyonu ile Na2 arasında köprü oluşturmaktadır. Komplekste Na-O<sub>barb</sub> bağ uzunlukları 2,751(9)-2,906(8) Å aralığındadır (Çizelge 3.12). Literatürde yer alan  $Na_3[Ag_3(barb)_6]$  (Yılmaz ve ark. 2006b) ve  $[Na(Hbarb)]$  (Berking ve ark. 1971) komplekslerindeki Na-O<sub>barb</sub> bağ uzunluklarına göre daha büyük değerde olduğu belirlendi.

**Çizelge 3.18.**  $\{\text{Na}_3[\text{Ag}_2(\text{barb})_2](\text{Hpippr})\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$  kompleksine ait kristalografik veriler

Bileşik	$\{\text{Na}_3[\text{Ag}_2(\text{barb})_2](\text{Hpippr})\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$
Kimyasal formül	$\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{Ag}_2\text{N}_6\text{Na}_3\text{O}_8$
Formül ağırlığı	894,45
Veri toplama sıcaklığı, T (K)	296(2)
$\lambda$ (Å)	0,71073
Kristal sistemi	Monoklinik
Uzay grubu	$P2_1/c$
$a$ (Å)	14,4356(12)
$b$ (Å)	15,1833(7)
$c$ (Å)	22,3716(19)
$\alpha$ (°)	90(5)
$\beta$ (°)	127,298(5)
$\gamma$ (°)	90
Birim hücre hacmi V (Å) <sup>3</sup>	3900,6(6)
Birim hücredeki molekül sayısı (Z)	4
Hesaplanan yoğunluk $D_x$ (g/cm <sup>3</sup> )	1,523
Elektron sayısı (F <sub>000</sub> )	1824
Çizgisel soğurma katsayısı $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	1,088
Kristal boyutları (mm)	0,50×0,26×0,03
$h, k, l$ aralığı	-17/18; -19/19; -28/28
$\theta_{\text{min}}$ ; $\theta_{\text{mak}}$ aralığı (°)	1,76-27,00
Toplanan yansıma sayısı	34,104
Bağımsız yansıma sayısı (R <sub>int</sub> )	8518(0,1134)
Parametre sayısı	8518/413
R; R <sub>w</sub> (I>2σ(I))	R <sub>1</sub> =0,0672 wR <sub>2</sub> =0,1436
$\Delta\rho_{\text{min}}$ ; $\Delta\rho_{\text{mak}}$ (e/Å <sup>3</sup> )	-1,928 ve 1,309



**Çizelge 3.19.**  $\{Na_3[Ag_2(barb)_2](pippr)\cdot 2H_2O\}_n$  kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları ve H bağları

Bağ Uzunlukları (Å)		Bağ Açıları (°)		
Ag1–N2	2,110(5)	N2–Ag1–N4i	175,6(2)	
Ag1–N4 <sup>i</sup>	2,104(5)	N1–Ag1–N3	177,4(2)	
Ag2–N1	2,098(6)	N6–Na3–O2W	111,9(3)	
Ag2–N3	2,097(6)	O1–Na1–O6	100,0(3)	
Na1–O1	2,751(9)	O3–Na2–O4	100,2(3)	
Na2–O3	2,764(8)	O3–Na2–O2W	127,7(3)	
Na2–O4	2,906(8)	O4–Na2–O2W	126,3(3)	
Na1–O6	2,792(9)			
Na2–O2W	2,806(10)			
Na3–O2W	2,903(9)			
Na3–N6	2,719(13)			
Hidrojen Bağları <sup>a</sup>				
D–H...A	D–H(Å)	H...A(Å)	D...A(Å)	D–H...A(°)
O1W–H12W–N6	0,82(13)	2,02(9)	2,717(15)	142(12)
N5–H5...O2 <sup>i</sup>	0,86(7)	1,95(8)	2,796(8)	166(8)
O1W–H11W–O2 <sup>ii</sup>	0,83(7)	2,15(11)	2,701(10)	124(12)
O2W–H21W–O5 <sup>iii</sup>	0,83(8)	1,99(6)	2,784(9)	158(13)
O2W–H22W–O1W <sup>iv</sup>	0,84(9)	2,01(7)	2,760(12)	148(10)

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

$\{Na_3[Ag_2(barb)_2](Hpippr) \cdot 2H_2O\}_n$  kompleksinde pippr sandalye konformasyonunda yer almaktadır. Barb ligandı ise düzlemseldir. İki komşu barb ligandının pirimidin halkaları arasındaki dihedral açı  $15,93(5)^\circ$  dir.

Şekil 3.26' da  $\{Na_3[Ag_2(barb)_2](Hpippr) \cdot 2H_2O\}_n$  koordinasyon polimerindeki barb dianyonlarının Ag(I) kationları ile köprü oluşturması sonucu tek boyutta uzayan çapraz dizilimdeki zincir yapısı görülmektedir. Tek boyutta paralel uzanan polimerik zincirler  $OW-H \cdots O_{(barb)}$  hidrojen bağları ile üç boyutlu supramoleküler yapıya dönüşmektedir.



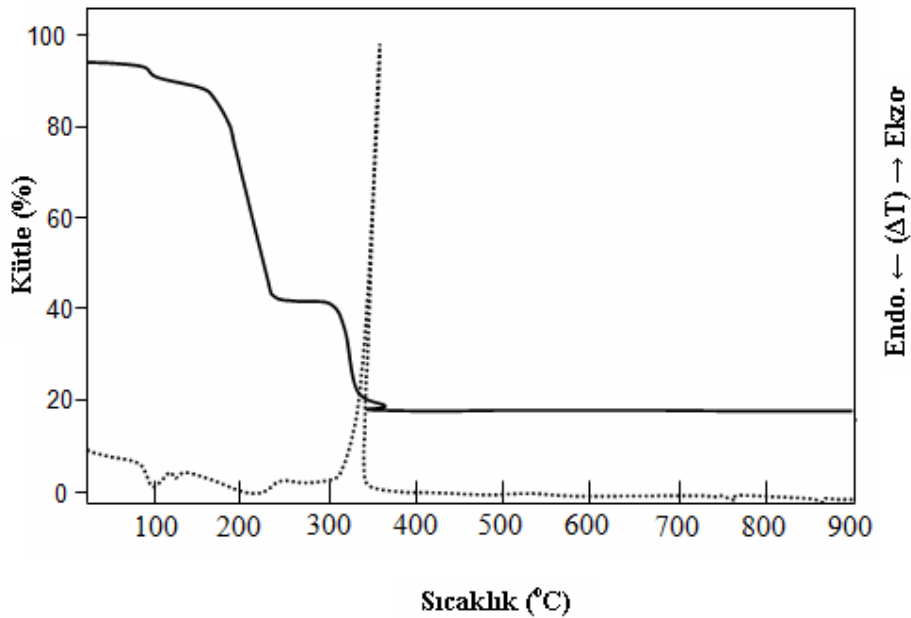
**Şekil 3.26.**  $\{Na_3[Ag_2(barb)_2](Hpippr) \cdot 2H_2O\}_n$  kompleksinin tek boyutta uzayan kristal yapısı

### 3.3. Termik Analiz Çalışmaları

Sentezlenen komplekslerin termik analiz (TG/DTA) eğrileri akışkan hava atmosferinde,  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\text{ dak}^{-1}$  ısıtma hızı uygulanarak,  $25\text{-}900\text{ }^{\circ}\text{C}$  sıcaklık aralığında elde edilmiştir. Termik bozunmayla ilgili önerilen ürünler ise kütle hesabına dayandırılmaktadır. Komplekslerin termik analiz verileri Çizelge 3.20’ de gösterilmektedir.

#### 3.3.1. $[\text{Ag}(\text{barb})(\text{apy})]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Şekil 3.27’ de  $[\text{Ag}(\text{barb})(\text{apy})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin termik analiz eğrileri verilmektedir.  $[\text{Ag}(\text{barb})(\text{apy})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  kompleksinden  $85\text{-}148\text{ }^{\circ}\text{C}$  sıcaklık aralığında yapıdaki su molekülü ayrılır.  $150\text{-}268\text{ }^{\circ}\text{C}$  aralığında ise kalan susuz  $[\text{Ag}(\text{barb})(\text{apy})]$  kompleksinden apy ayrılmaktadır. Barb’ ın bozunması ise DTA eğrisinde  $320\text{-}404\text{ }^{\circ}\text{C}$  aralığında şiddetli ekzotermik bir pik olarak ( $398\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) ortaya çıkmaktadır. Bozunma sonucu kalan ürün metalik Ag’dir. Toplam kütle kaybı % 68,7 (hesaplanan % 68,3).



Şekil 3.27.  $[\text{Ag}(\text{barb})(\text{apy})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin termik analiz eğrileri

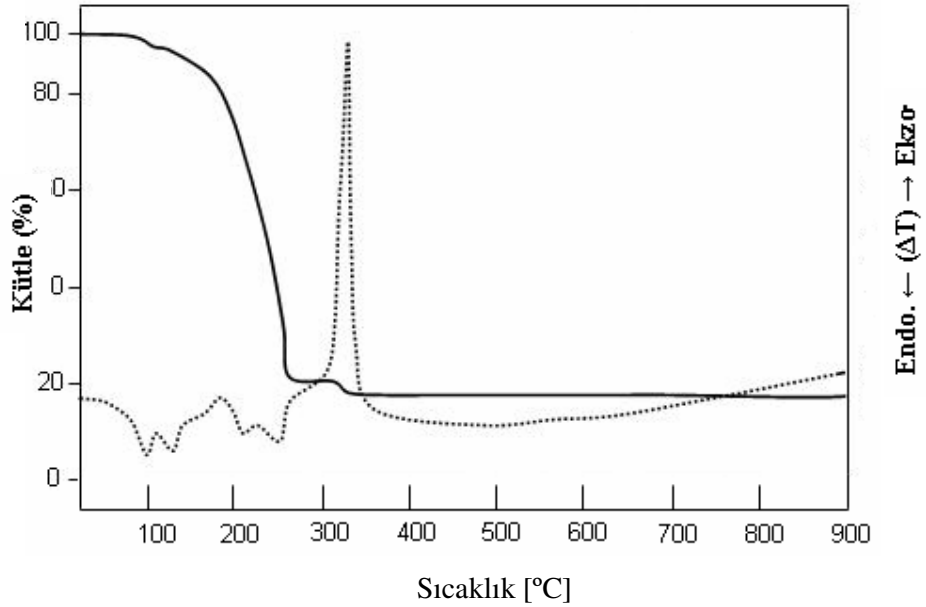
**Çizelge 3.20.** Komplekslerin termik analiz eğrilerinden elde edilen veriler

Kompleksler	Sıcaklık aralığı (°C)	Ayrılan Molekül	DTA <sub>Maks</sub> (°C)	Toplam kütle kaybı (%)		
				Hesap	Bulunan	Kalan madde
[Ag(barb)(apy)]·H <sub>2</sub> O	85-148 150-268 320-404	H <sub>2</sub> O apy barb	107(+), 137(+) 235(+) 398(-)	68,7	68,3	Ag
[Ag(barb)(pym)]·H <sub>2</sub> O	80-138 140-349	H <sub>2</sub> O pym, barb	218(+) 261(+) 336 (-)	70,0	69,9	Ag
[Ag(barb)(dmpy)]·1,5H <sub>2</sub> O	25-76 98-126 193-257 334-398	H <sub>2</sub> O dmpy barb	105(+) 254(+) 397(-)	76,2	76,4	Ag
[Ag(barb)(dmamhpy)]	267-380 380-490	dmamhpy barb	367(-) 489(-)	73,9	69,9	Ag <sub>2</sub> O
[Ag(barb)(phen)]	274-396	phen, barb	291(+) 326(+) 372(-)	74,0	73,0	Ag
[Ag(dmpyz) <sub>2</sub> ][Ag(barb) <sub>2</sub> ]	131-186 189-364 370-879	dmpyz barb	172(+) 262(+) 358(-)	72,0	73,0	Ag
[Ag <sub>2</sub> (barb)(pipet)] <sub>n</sub>	145-212 215-448	pipet barb	210(-) 369(-)	68,5	67,06	Ag
{Na <sub>3</sub> [Ag <sub>2</sub> (barb) <sub>2</sub> ](pippr)·2H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub>	40-106 149-185 190-467	H <sub>2</sub> O pippr barb	188(+) 256(-) 369(-)	72,2	73,1	Na <sub>2</sub> O +Ag <sub>2</sub> O

(+):Endotermik; (-):Ekzotermik

### 3.3.2. [Ag(barb)(pym)]·H<sub>2</sub>O

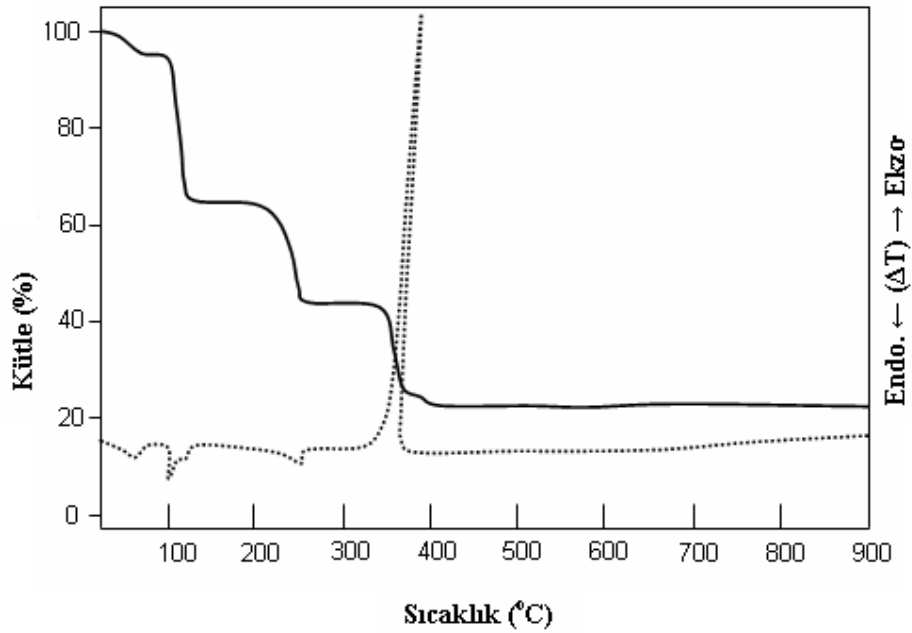
Şekil 3.28’ de termik analiz eğrisi verilen [Ag(barb)(pym)]·H<sub>2</sub>O kompleksinin 80 °C’ ye kadar termal kararlılık gösterdiği, 80-138 °C aralığında ise yapıdan su molekülünün ayrıldığı görülmektedir (deneysel %4,5, hesaplanan %4,2). TG eğrisinde 140-349 °C aralığında görülen kütle kaybı, kalan susuz [Ag(barb)(pym)] kompleksinin bozunmaya devam ettiğini, barb ve pym ligandının birlikte ayrıldığını göstermektedir. Pym ligandının bozunması DTA eğrisinde 218 ve 261 °C’ de iki endotermik pik, barb ligandının bozunması ise 336 °C’ de şiddetli ekzotermik bir pik olarak ortaya çıkmaktadır. Bozunma 349 °C’ de sona ermektedir. Kalan ürün metalik Ag’ dür. Toplam kütle kaybı %70 (hesaplanan %69,9) dir.



Şekil 3.28. [Ag(barb)(pym)]·H<sub>2</sub>O kompleksinin termik analiz eğrileri

### 3.3.3. [Ag(barb)(dmpy)]·1,5H<sub>2</sub>O

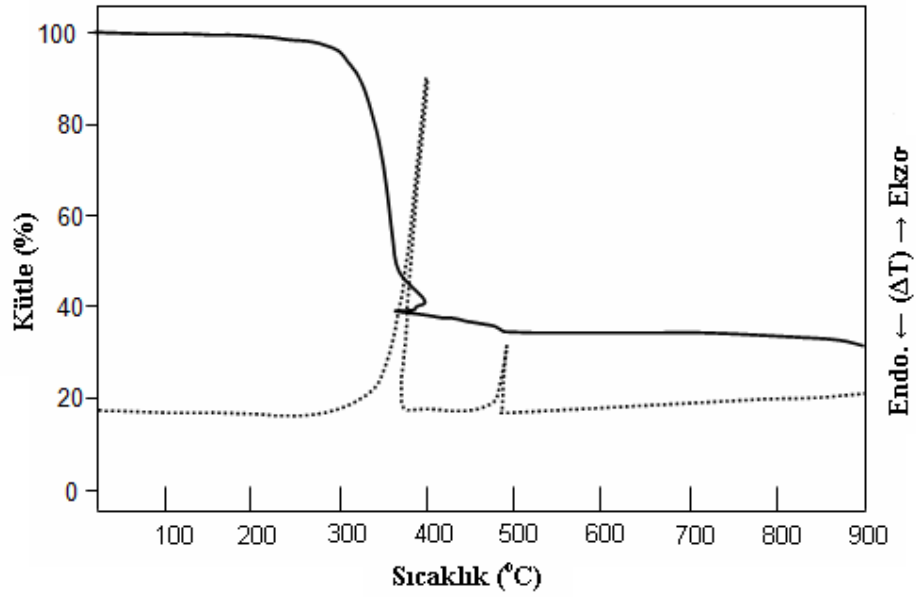
[Ag(barb)(dmpy)]·1,5H<sub>2</sub>O kompleksinin bozunması dört basamakta gerçekleşmektedir (Şekil 3.29). İlk basamakta (25-70 °C aralığında) %5,3 kütle kaybıyla (teorik %6,0) su molekülleri ayrılmaktadır. Kalan susuz [Ag(barb)(dmpy)] kompleksi 98 °C' ye kadar termal kararlılık göstermektedir. Dmpy 98-126 °C sıcaklık aralığında kompleksten ayrılmaktadır (deneysel %29,7, teorik %30,4). [Ag(barb)]' ın ise 193-257 °C ve 334-398 °C aralıklarında olmak üzere iki basamakta bozunduğu görülmektedir. Bozunma sonucu kalan ürün metalik Ag' dür. Toplam kütle kaybı %76,2 (hesaplanan %76,4) dür. Komplekste toplam deneysel ve hesaplanan kütle kaybı uyum içindedir



Şekil 3.29. [Ag(barb)(dmpy)]·1,5H<sub>2</sub>O kompleksinin termik analiz eğrileri

### 3.3.4. [Ag(barb)(dmamhpy)]

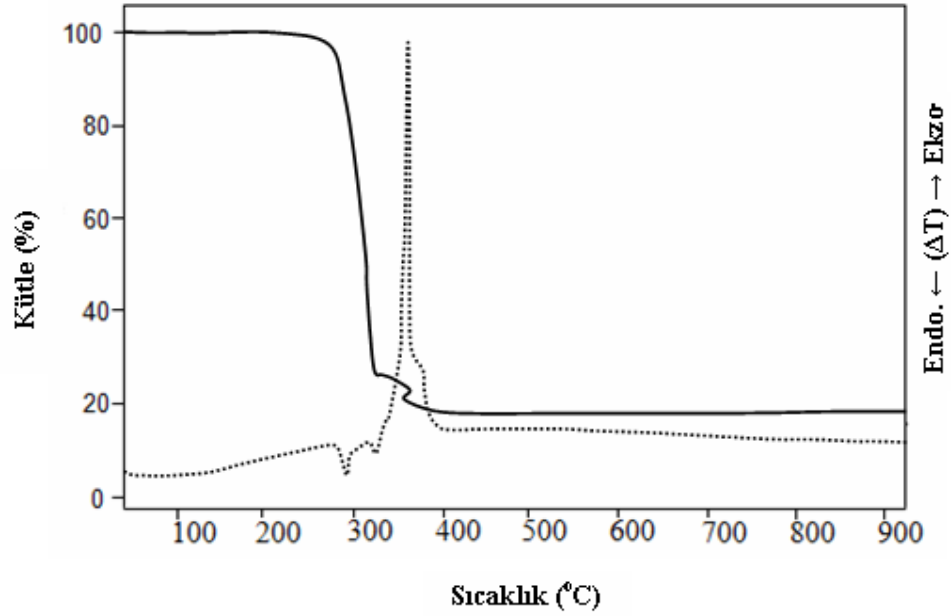
Şekil 3.30' da verilen yüksek termal kararlılığa sahip olup 269 °C' de bozunmaya başlayan [Ag(dmamhpy)(barb)] kompleksinde sürekli madde kaybı olduğundan basamaklar belirlenememektedir. Bozunma 520 °C' de sonlanmaktadır. Dmamhpy ve barb ligandının ayrılmasına ait iki ekzotermik pik DTA eğrisinde 317 °C ve 407 °C' de görülmektedir. Son bozunma ürünü Ag<sub>2</sub>O dir. Toplam kütle kaybı %73,9 (hesaplanan %69,9) dur.



Şekil 3.30. [Ag(dmamhpy)(barb)] kompleksinin termik analiz eğrileri

### 3.3.5. [Ag(barb)(phen)]

Kompleks 274 °C' ye kadar kararlıdır (Şekil 3.31). TG eğrisinde 274-396 °C sıcaklık aralığındaki ligantlara ait ayrılma basamakları belirlenmemektedir. DTA eğrisindeki endotermik 291 ve 326 °C' daki pikler phen' in ayrılmasına, 372 °C' deki şiddetli ekzotermik pik ise barb'ın bozunmasına ilişkin pik olarak düşünülebilir. Toplam kütle kayıplarına dayanarak son kalan ürün metalik Ag' dür (hesaplanan %74,0; deneysel %73,0).

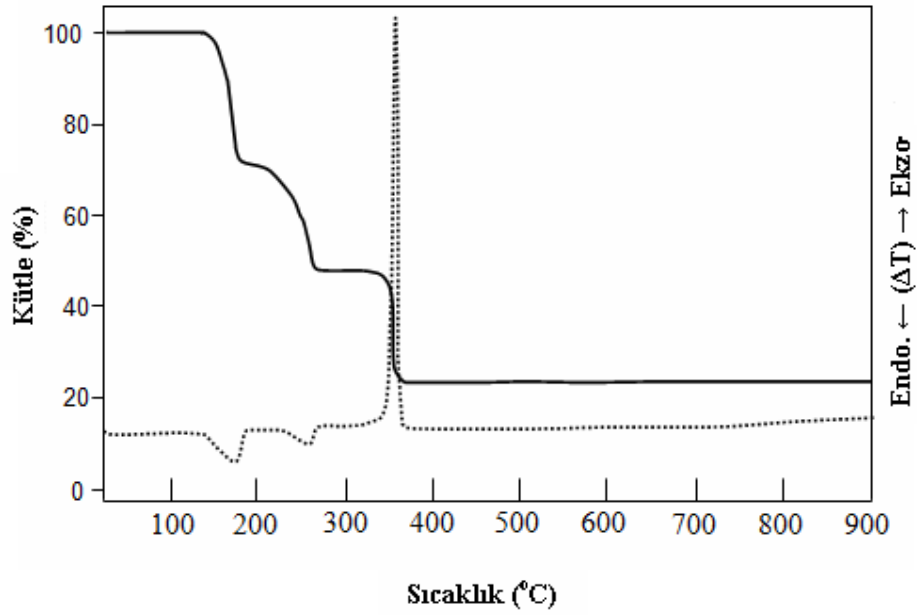


Şekil 3.31. [Ag(barb)(phen)] kompleksinin termik analiz eğrileri



### 3.3.6. [Ag(dmpyz)<sub>2</sub>][Ag(barb)<sub>2</sub>]

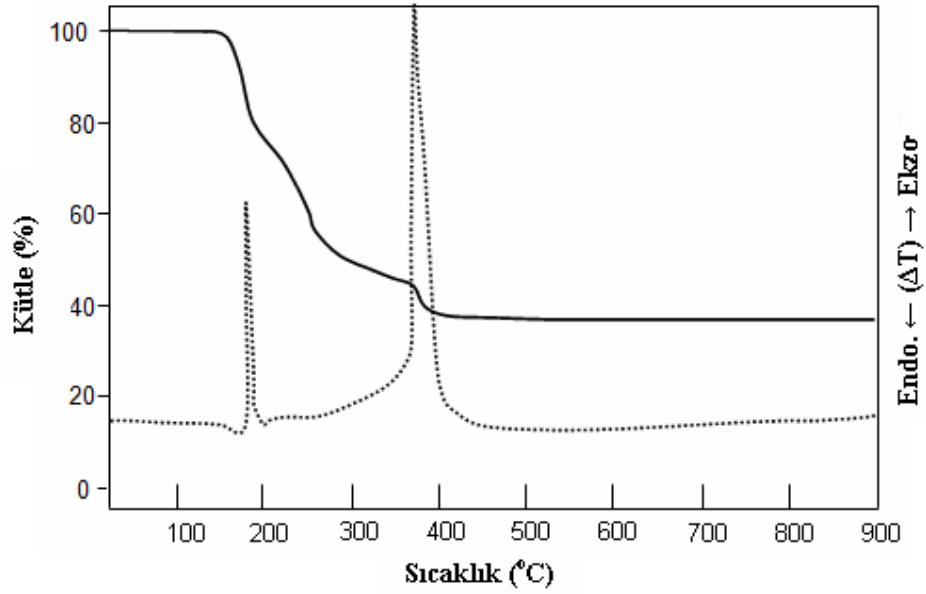
[Ag(dmpyz)<sub>2</sub>][Ag(barb)<sub>2</sub>] kompleksinin bozunma noktasına kadar kararlılığı (133 °C) TG eğrisinde düz bir plato olarak gözlenenmektedir (Şekil 3.32'). 133-186 °C aralığında dmpyz' nin ayrılmasıyla bozunma başlar. Dmpyz tamamen uzaklaştıktan sonra barb bozunmaya başlar (DTA<sub>maks</sub> 358 °C). Bozunma sonucu kalan ürün metalik Ag' dür. Toplam kütle kaybı % 72,0 (hesaplanan %73,0).



Şekil 3.32. [Ag(dmpyz)<sub>2</sub>][Ag(barb)<sub>2</sub>] kompleksinin termik analiz eğrileri

### 3.3.7. $[Ag_2(barb)(pipet)]_n$

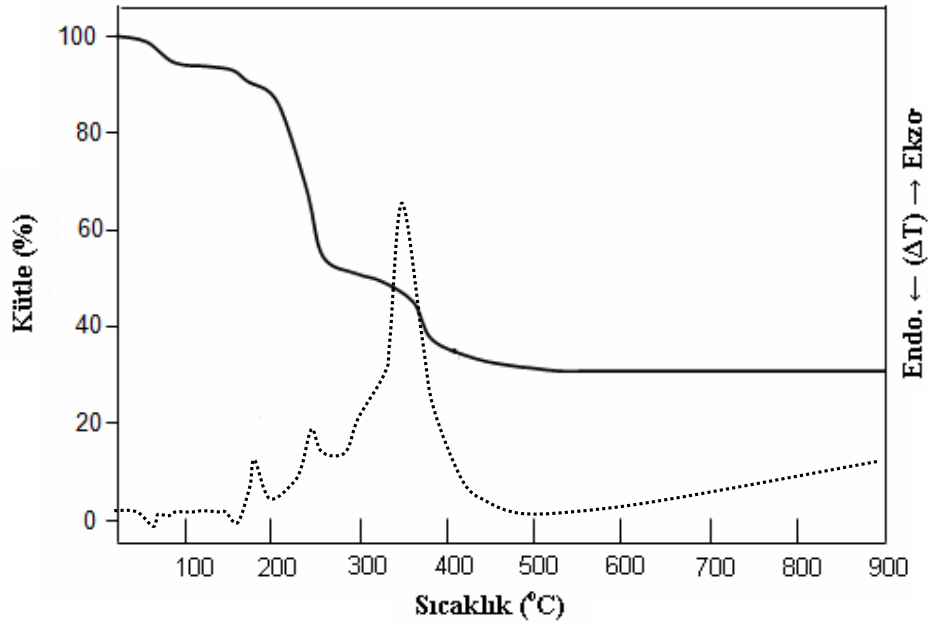
$[Ag_2(barb)(pipet)]_n$  kompleksi 145-212 °C sıcaklık aralığında pipet' in ekzotermik ayrılmasıyla bozunmaya başlamaktadır. Bu basamakta kütle kaybı %23,7 (hesaplanan %24). Barb' ın bozunması DTA eğrisinde 215-448 °C sıcaklık aralığında şiddetli ekzotermik bir pik olarak ortaya çıkmaktadır. Bozunma sonucu kalan ürün metalik Ag'dür. Toplam kütle kaybı % 68,5 (hesaplanan % 67,6).



**Şekil 3.33.**  $[Ag_2(barb)(pipet)]_n$  kompleksinin termik analiz eğrileri

### 3.3.8. $\{Na_3[Ag_2(barb)_2](Hpippr) \cdot 2H_2O\}_n$

$\{Na_3[Ag_2(barb)_2](Hpippr) \cdot 2H_2O\}_n$  kompleksinin termik analiz eğrileri verilmektedir. Yapıdaki su moleküllerinin 40-106 °C sıcaklık aralığında (kütle kaybı deneysel %5,5, teorik %4,0) kompleksten ayrılmasıyla kalan kompleks 149 °C' ye kadar termal kararlılık göstermektedir (Şekil 3.34). 149-185 °C sıcaklık aralığında görülen %3,2 kütle kaybının ardından 467 °C' ye kadar hem barb hem de pippr ligandı birlikte ayrılmaktadır. Pippr' ün bozunması DTA eğrisinde 210 °C' de endotermik bir pik olarak, barb' ın bozunması ise DTA eğrisinde 369 °C' de karakteristik ekzotermik bir pik olarak ortaya çıkmaktadır. Bozunma 467 °C'de sona ermektedir. Bozunma sonucu kalan ürünlerin  $Na_2O$  ve  $Ag_2O$  karışımı olduğu tahmin edilmektedir.



Şekil 3.34.  $\{Na_3[Ag_2(barb)_2](Hpippr) \cdot 2H_2O\}_n$  kompleksinin termik analiz eğrileri

### 3.5. Floresans Çalışmaları

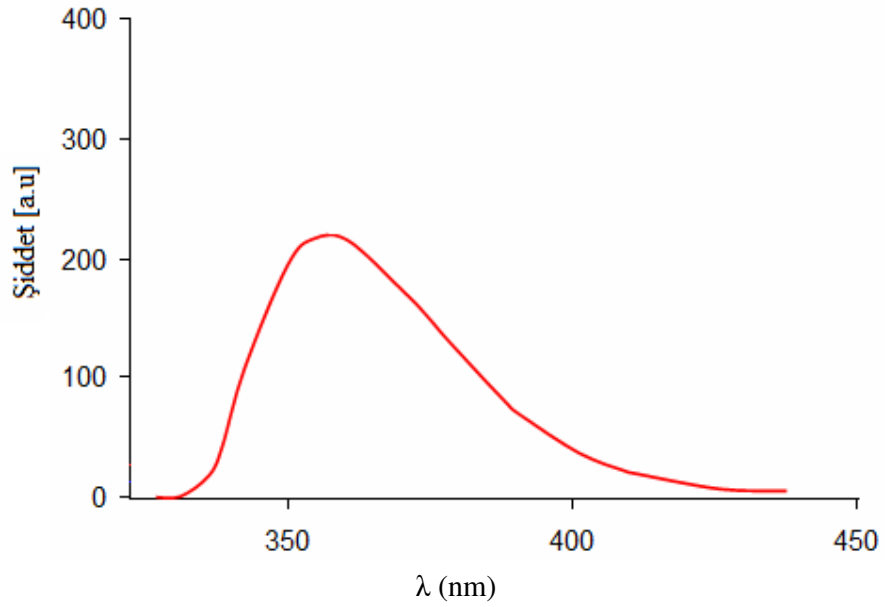
Apy, pym, dmpy, dmamhpy, phen, dmpyz ligantları ve bu ligantların komplekslerinin floresans özellikleri çalışıldı. Komplekslerin ve ligantların floresans özellikleri  $1 \times 10^{-3}$  M asetonitril, 2-propanol ve su (1:1:1) karışımından ölçüldü. Komplekslerin emisyon spektrumları Şekil 3.35, 3.36, 3.36, 3.37 ve 3.38' de verilmektedir. Kompleksler ile ligantların ekzitasyon (yarılma) ve emisyon (yayılma) dalgaboyları ise Çizelge 3.21'de gösterilmektedir.

**Çizelge 3.21.** Komplekslerin ve ligantların ekzitasyon ve emisyon dalgaboyları

Bileşik	Ekzitasyon(nm)	Emisyon(nm)
pym	272	367, 454
Dmpy	285	356
Dmpyz	330	345
Dmamhpy	259, 325	367
Apy	258, 321	352
Phen	312	360
[Ag(barb)(pym)]·H <sub>2</sub> O	275	382, 443
[Ag(barb)(dmpy)]·1,5H <sub>2</sub> O	275	381, 441
[Ag(dmpyz) <sub>2</sub> ][Ag(barb) <sub>2</sub> ]	295	345
[Ag(barb)(dmamhpy)]	295	351
[Ag(barb)(apy)]·H <sub>2</sub> O	258, 321	351
[Ag(barb)(phen)]	308	356

### 3.5.1. [Ag(barb)(apy)]·H<sub>2</sub>O

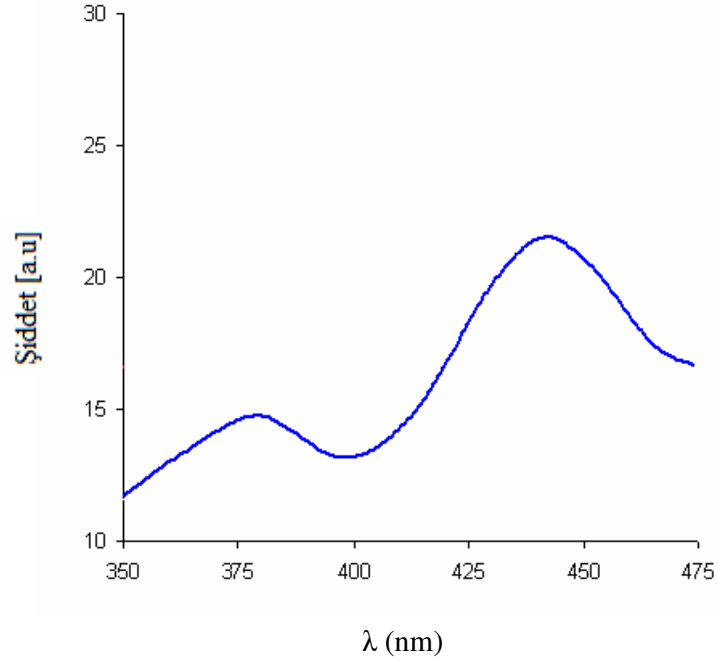
Şekil 3.35’ de [Ag(barb)(apy)]·H<sub>2</sub>O kompleksinin emisyon spektrumu gösterilmektedir. Apy ligandı 258 ve 321 nm’ de uyarıldığında 352 nm’ de [Ag(barb)(apy)]·H<sub>2</sub>O ise ligant ile aynı dalga boylarında uyarıldığında 351 nm’ de emisyon bandı vermektedir. Aynı dalga boyunda uyarılan ligant ve kompleksin benzer dalga boyunda emisyon vermeleri sebebiyle emisyon bantlarının py merkezli  $\pi-\pi^*$  geçişlerinden olduğu düşünülmektedir (Chattopadhyay ve ark. 2008).



Şekil 3.35. [Ag(barb)(apy)]·H<sub>2</sub>O kompleksinin emisyon spektrumu

### 3.5.2. [Ag(barb)(pym)]·H<sub>2</sub>O

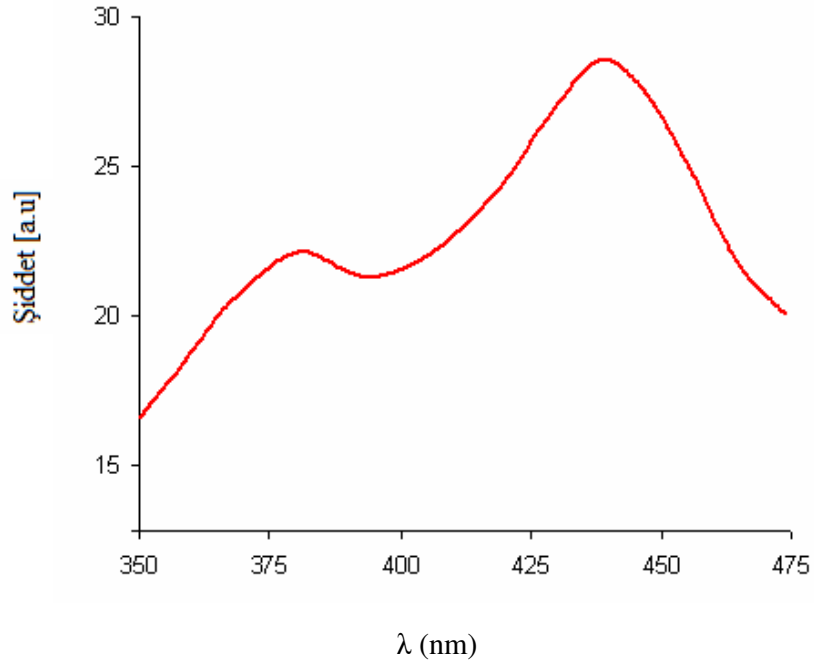
Literatürde fluoresans özellikleri çalışılan pym ligandı içeren Ag(I) kompleksleri bulunmaktadır (Cassoux 2001, Kobayashi ve ark. 2001). Çalışmamızda yer alan Ag(I) kompleksinin emisyon dalga boyları literatürdeki değerler ile benzerdir. Şekil 3.36' dan görüleceği gibi [Ag(barb)(pym)]·H<sub>2</sub>O kompleksi 275 nm' de uyarıldığında 382 ve 443 nm' de, pym ligandı ise 272 nm'de uyarıldığında, 367 ve 454 nm' de olmak üzere iki emisyon bandı vermektedir. Pym ligandının 367 nm' deki emisyonu, komplekste 382 nm' de, 454 nm' deki emisyonu ise komplekste 443 nm' de görülmektedir. Ligant ile kompleksin emisyon dalga boyları arasındaki farklılığın önemsiz oluşu, her iki bileşikte de fluoresans özelliğinin pym ligandındaki piridin halkasından kaynaklanan,  $\pi-\pi^*$  geçişinden olduğu düşünülmektedir (Cassoux 2001, Kobayashi ve ark. 2001).



**Şekil 3.36.** [Ag(barb)(pym)]·H<sub>2</sub>O kompleksinin emisyon spektrumu

### 3.5.3. [Ag(barb)(dmpy)]·1,5H<sub>2</sub>O

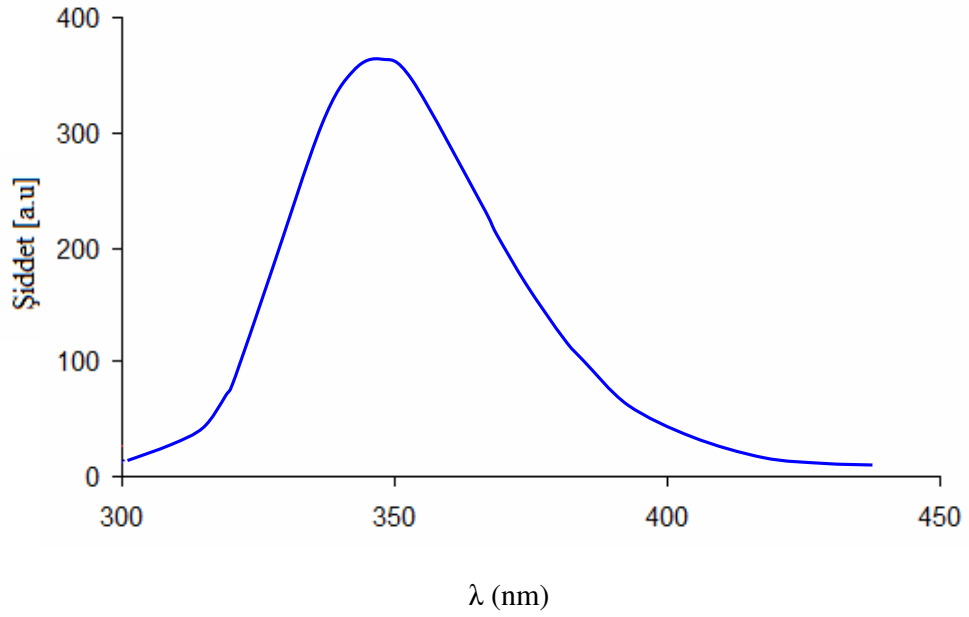
[Ag(barb)(dmpy)]·1,5H<sub>2</sub>O kompleksinin emisyon spektrumu Şekil 3.37’ de gösterilmektedir. Dmpy ligandı 285 nm’de uyarıldığında, 356’ nm’ de bir emisyon bandı verirken [Ag(barb)(dmpy)]·1,5H<sub>2</sub>O kompleksi 275 nm’ de uyarıldığında 381 ve 441 nm’ de olmak üzere daha uzun dalga boyunda iki emisyon bandı vermektedir. Böylece serbest haldeki ligandın emisyon bandının komplekste kırmızıya kaydığı görülmektedir. Hidrojen bağı,  $\pi$  etkileşimi gibi moleküller arası etkileşimler HOMO-LUMO enerji seviyeleri arasındaki farkın düşmesinde önemli rol oynar (Valeur 2002, Cassoux 2001, Kobayashi 2001, Tanaka 2001). Bu durum ligant merkezli emisyon bantlarının komplekste daha uzun dalga boyuna kaymasına sebep olur. Komplekste gözlenen emisyon bantlarının dmpy merkezli  $\pi$ - $\pi^*$  geçişlerden kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 3.37. [Ag(barb)(dmpy)]·1,5H<sub>2</sub>O kompleksinin emisyon spektrumu

### 3.5.4. [Ag(barb)(dmamhpy)]

Komplekse ait emisyon spektrumu Şekil 3.38’ de gösterilmektedir. Dmamhpy 259 ve 325 nm’ de uyarıldığında 352 nm’ de, [Ag(barb)(dmamhpy)] ise 295 nm’ de uyarıldığında 351 nm’ de emisyon bandı vermektedir. [Ag(barb)(dmamhpy)] literatürde aminopiridin türevlerini içeren karışık ligantlı Cd(II) kompleksleri ([CdCl(dca)(aepy)]<sub>n</sub>, [CdBr(dca)(ampy)]<sub>n</sub>, [CdCl(dca)(ampy)]<sub>n</sub>) ile benzer fluoresans özellik göstermektedir. Ayrıca farklı dalga boylarında uyarılan ligant ile kompleksin birbirine yakın dalga boyunda emisyon vermesi emisyon bantlarının py merkezli  $\pi-\pi^*$  geçişlerinden olduğunu düşündürmektedir (Chattopadhyay ve ark. 2008).

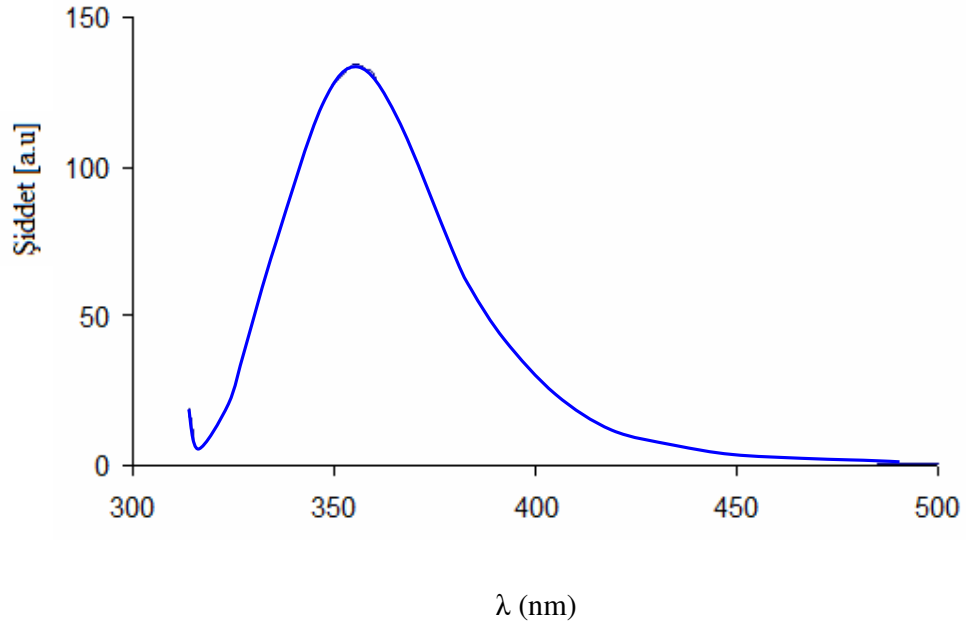


Şekil 3.38. [Ag(barb)(dmamhpy)] kompleksinin emisyon spektrumu



### 3.5.5. [Ag(barb)(phen)]

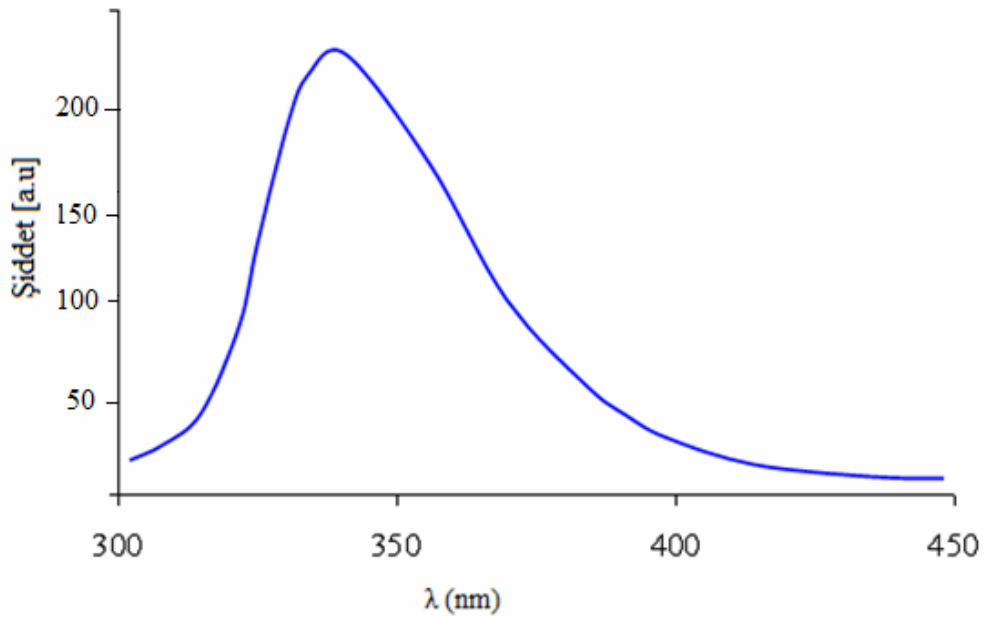
[Ag(barb)(phen)] kompleksinin emisyon spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.39) 308 nm’ de uyarılan kompleksin 356 nm’ de emisyon verdiği görülmektedir. Phen ligandı da 312 nm’ de uyarıldığında 360 nm’ de emisyon vermektedir. Benzer dalga boyunda görülen emisyon bantlarının sadece phen merkezli  $\pi-\pi^*$  geçişinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Yersin 1987). Literatürde benzer dalga boylarında emisyon veren  $\{Ag(phen)_2\}_2\{[Ag(phen)]_2[PMo_{12}O_{40}]\}$  (Lü ve ark. 2008),  $[H1, 10-phen](H_2O)_{1,41}[AgI_2]$ ,  $[H1, 10-phen](H_2O)_{1,42}[CuI_2]$  (Tershansy ve ark. 2007),  $[Cd(phen)(NO_3)(NO_2)(H_2O)]_n$  (Fan ve ark. 2009) kompleksleri bulunmaktadır.



**Şekil 3.39.** [Ag(barb)(phen)] kompleksinin emisyon spektrumu

### 3.5.6. [Ag(dmpyz)<sub>2</sub>][Ag(barb)<sub>2</sub>]

Şekil 3.40' da emisyon spektrumları verilen [Ag(dmpyz)<sub>2</sub>][Ag(barb)<sub>2</sub>] kompleksi 295 nm' de uyarıldığında 345 nm' de tek bir emisyon bandı vermektedir. Komplekste görülen emisyon bandının py' den kaynaklanan  $\pi-\pi^*$  geçişlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ligantla karşılaştırıldığında kompleksin emisyon şiddeti yaklaşık iki kat daha büyük bulunmuştur. Bu gözlem gümüş(I) komplekslerinde görülen Ag<sup>+</sup>-Ag etkileşimlerinin emisyon şiddetine önemli derecede etki etmesiyle açıklanabilir (Catalano ve ark. 1999, Yue ve ark. 2009). Bu nedenle [Ag(dmpyz)<sub>2</sub>][Ag(barb)<sub>2</sub>] kompleksinde görülen Ag-Ag etkileşimleri, kompleks ile ligandın emisyon şiddetlerinde farklılığa sebep olduğu düşünülmektedir.



Şekil 3.40. [Ag(dmpyz)<sub>2</sub>][Ag(barb)<sub>2</sub>] kompleksinin emisyon spektrumu

## TARTIŞMA VE SONUÇ

1) Tez kapsamında, ikincil ligant olarak 2-aminopiridin (apy), 2-hidroksimetilpiridin (pym), 2,6-dimetoksipiridin (dmpy), 2-(dimetilaminometil)-3-hidroksipiridin (dmamhpy), 1,10-fenantrolin (phen) ve 2,5-dimetilpirazin (dmpyz), N-piperidinetanol (pipet), 1,3-bis(4-piperidil)propan (Hpippr)' ün kullanıldığı sekiz adet yeni karışık ligantlı Ag(I)-barb kompleksi sentezlendi. Yapıları elementel analiz, IR spektroskopisi ve X-ışını tek kristal yöntemleriyle aydınlatıldı. Ayrıca komplekslerin termik davranışları ve flouresans özellikleri araştırıldı.

2) Bu çalışma kapsamında sentezlenen kompleksleri;

- Monomerik: [Ag(barb)(phen)], [Ag(barb)(apy)]·H<sub>2</sub>O, [Ag(barb)(dmamhpy)], [Ag(barb)(pym)]·H<sub>2</sub>O, [Ag(dmpy)(barb)]·1,5H<sub>2</sub>O
- Dimerik : [Ag(dmpyz)<sub>2</sub>][Ag(barb)<sub>2</sub>]
- Polimerik: {Na<sub>3</sub>[Ag<sub>2</sub>(barb)<sub>2</sub>](pippr)·2H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub>, [Ag<sub>2</sub>(barb)(pipet)]<sub>n</sub> kompleksler olarak sınıflandırabiliriz.

3)Yüksek verimle sentezlenen komplekslerin asetonitril (CH<sub>3</sub>CN), etanol (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>-OH), su (H<sub>2</sub>O) (1:1:1) karışımında çözündükleri belirlendi. Kompleksler uzun süreli açık havada kaldıklarında bozdukları için, kapalı kaplarda, karanlık ve serin ortamda muhafaza edildi.

4) Komplekslerin IR spektrumları incelenip karakteristik absorpsiyon bantları belirlenerek, komplekslerin yapılarıyla spektrumlar arasında ilişki kurulmaya çalışıldı

5) Hazırlanan komplekslerde, Ag(I) merkezi etrafında ligantların düzenlenmesinin bozulmuş doğrusal, bozulmuş-T şekli ve bozulmuş tetrahedral olarak tanımlanan geometride olduğu görüldü. Bu durum Ag(I)'in farklı koordinasyon özellikleri sergilemesini bir kez daha doğrulamaktadır.

6) [Ag(barb)(apy)]·H<sub>2</sub>O, [Ag(barb)(pym)]·H<sub>2</sub>O, [Ag(dmpy)(barb)]·1,5H<sub>2</sub>O, [Ag(barb)(dmamhpy)], [Ag(barb)(phen)], [Ag(dmpyz)<sub>2</sub>][Ag(barb)<sub>2</sub>] komplekslerinde barb negatif yüklü azot atomuyla tek dişli, [Ag<sub>2</sub>(barb)(pipet)]<sub>n</sub> kompleksinde ise negatif

yüklü iki azot atomunun yanı sıra iki karbonil oksijenini de kullanarak dört dişli ligant olarak Ag(I)' e koordine olmaktadır.  $\{Na_3[Ag_2(barb)_2](pippr) \cdot 2H_2O\}_n$  kompleksinde ise azot atomları üzerinden Ag(I) iyonlarına koordine olarak Ag(I) merkezleri arasında, Karbonil oksijenleri ile de Na iyonları arasında köprü oluşturarak dört dişli köprü ligant özelliği sergilemektedirler.

7) Sentezlediğimiz  $[Ag(barb)(dmpy)] \cdot 1,5H_2O$  ile  $[Ag(barb)(pym)] \cdot H_2O$  kompleksleri, zayıf  $Ag \cdots C_{py}(\pi)$  etkileşimleri içeren Ag(I)-barb komplekslerinin ilk örnekleridir. Bu komplekslerde yer alan zayıf  $Ag \cdots C_{py}$  etkileşimleri, katı halde moleküllerin istiflenmesinde ve iki boyutlu supramoleküler yapıların oluşmasında büyük rol oynarlar.

8)  $[Ag(barb)(phen)]$  kompleksinde Ag(I)- $C_{phen}$  etkileşimi ve monomerik birimlerdeki barb ligantlarının  $N-H \cdots OW$  ve  $OW-H \cdots O$  hidrojen bağları kompleksin, tek boyutta uzayan zincir yapısının oluşturmaktadır.

9) 5,5-Dietilbarbitürik asit ( $H_2barb$ ) genellikle metal komplekslerinde Hbarb monoanyonu, polimerik yapılarda ise köprü özelliği gösteren barb dianyonu halinde bulunmaktadır. Sentezlediğimiz  $\{Na_3[Ag_2(barb)_2](pippr) \cdot 2H_2O\}_n$  ve  $[Ag_2(barb)(pipet)]_n$  komplekslerinde ise barb dianyonun dört dişli ligant olarak davrandığı yeni bir koordinasyon şekli görülmektedir. Ayrıca  $\{Na_3[Ag_2(barb)_2](pippr) \cdot 2H_2O\}_n$ ,  $[Ag_2(barb)(pipet)]_n$  polimerik komplekslerinde barb dianyon özelliği göstermektedir

10) Komplekslerin hava atmosferindeki termik bozunma eğrileri incelendiğinde; yapısında su bulunan komplekslerin yapılarından öncelikle suyun uzaklaştığı, ardından nötral ligantlar ve barb ligandının ard arda bozunma sergilediği ve bazı komplekslerde basamakların ayıramayacak kadar birbirlerine yakın olduğu belirlendi. Ayrıca platin krozede son bozunma ürünü olarak  $[Ag(barb)(dmamhpy)]$  kompleksinde  $Ag_2O'$  in  $\{Na_3[Ag_2(barb)_2](pippr) \cdot 2H_2O\}_n$  kompleksinde  $Na_2O$  ve  $Ag_2O$  karışımının, diğer komplekslerde ise metalik Ag' ün kaldığı belirlendi. Oldukça yüksek verimle sentezlenen komplekslerin 100-275 °C arasında değişen bir termal kararlılık sergilediği,  $[Ag(barb)(phen)]$  kompleksinin en yüksek termal kararlılığa sahip olduğu belirlendi.

11) Apy, pym, dmpy, dmamhpy, phen, dmpyz ligantları ile bu ligantların komplekslerinin fluoresans özellikleri araştırıldı. Komplekslerin ve ligantların emisyon spektrumlarının ligant merkezli  $\pi$ - $\pi^*$  geçişlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Tezden elde edilen sonuçlar aşağıda belirtilen kongre ve uluslararası dergilerde sunuldu ve yayınlandı.

#### Ulusal Kongreler

II. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, 16–19 Mayıs 2009 Fırat Üniversitesi, Elazığ, Poster sunumu; Ag $\cdots$ C<sub>py</sub> etkileşimleri içeren polimerik {[Ag(mpy)(barb)]·H<sub>2</sub>O ve [Ag(dmpy)(barb)]·1,5H<sub>2</sub>O komplekslerinin sentezi ve özellikleri. Eda Soyer, Veysel T. Yılmaz.

24. Ulusal Kimya Kongresi, 29–2 Temmuz 2010 Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Poster sunumu; Bazı aminopiridin türevlerini içeren gümüş(I)-5,5-dietilbarbiturat komplekslerinin kristal yapıları ve fluoresans özellikleri. Eda Soyer, Fatih Yılmaz, Veysel T. Yılmaz.

#### Uluslararası Makaleler

- i. Yılmaz, V.T., E. Soyer, O. Buyukgungor. 2009. Two-dimensional supramolecular networks generated from weak Ag $\cdots$ C<sub>py</sub> interactions: Synthesis, structural, thermal and fluorescence studies of silver(I) complexes of 5,5-diethylbarbiturato with pyridine-2-ylmethanol and 2,6-dimethoxypyridine, *Journal of Organometallic Chemistry* 694, 3306–3311.
- ii. Yılmaz, V.T., E. Soyer, O. Buyukgungor. 2009. One-dimensional silver(I) 5,5-diethylbarbiturato coordination polymers with N-piperidineethanol and 1,3-bis(4-piperidyl)propane: Syntheses, crystal structures, spectroscopic and thermal properties, *Polyhedron*, 29, 920-924.
- iii. Soyer, E., F. Yılmaz, V.T. Yılmaz, O. Buyukgungor. 2010. Synthesis, characterization, crystal structures and thermal and fluorescence studies of dinuclear and polymeric silver(I) complexes of 5,5-diethylbarbiturate with 2,5-dimethylpyrazine and piperazine involving Ag $\cdots$ Ag interactions, *Journal of Inorganic Organometallic Polymers and Materials*, 20, 320-325.

- iv. Yılmaz, F., V.T. Yılmaz, E. Soyer, O. Buyukgungor. 2010. Syntheses, crystal structures, spectroscopic, fluorescence and thermal properties of silver(I) 5,5-diethylbarbiturato complexes with some aminopyridines, *Inorganica Chimica Acta*, basım aşamasında.

Elde edilen bulgular ışığında gelecekte yapılacak çalışmalar için şunlar önerilebilir:

- Elde edilen komplekslerin biyolojik aktiviteleri ve elektrokimyasal davranışları incelenebilir.
- Literatürde karışık ligantlı metal-barb bileşiklerinin sayısı oldukça azdır. Metale koordine olabilecek farklı ikincil ligantlarla, karışık ligantlı yeni metal-barb kompleksleri sentezlenebilir.

**KAYNAKLAR**

<http://en.wikipedia.org/wiki/Barbiturate> Erişim tarihi: 30.11.2009 Konu: Barbiturate

<http://www.burnsurgery.org/> Erişim tarihi: 30.11.2009. Konu: Sılvadiazin

[http://www.ch.ic.ac.uk/rzepa/mim/drugs/html/barbiturate\\_text.htm](http://www.ch.ic.ac.uk/rzepa/mim/drugs/html/barbiturate_text.htm) Erişim tarihi: 30.11.2009 Konu: The structure of barbituric acid

<http://www.drugtext.org/library/books/recreationaldrugs/barbiturates.htm> Erişim tarihi: 30.11.2009 Konu: Barbiturate

[http://en.wikipedia.org/wiki/Barbituric\\_acid#cite\\_note-0](http://en.wikipedia.org/wiki/Barbituric_acid#cite_note-0) Erişim tarihi: 28.10.2009

**Adopted by the scientific committee on medicinal products and medical devices. 2000.** Opinion on Toxicological Data on Colouring Agents for Medicinal Products, *Directorate B- Scientific Health Opinions*, E 174 Silver.

**Akhbari, K., A. Morsali, S. Rafiei, M. Zeller. 2008.** A new two-dimensional Ag(I) coordination polymer with Ag<sup>+</sup>⋯C interactions: Thermal, fluorescence, structural and solution studies, *J. Organomet. Chem.*, 693, 2, 257-262.

**Aksoy, M.S., V.T. Yilmaz, O. Buyukgungor. 2009.** 5,5-Diethylbarbiturato complexes of copper(II) with (2-aminoethyl)piperidine, pyrrolidine, and morpholine: syntheses, crystal structures, spectroscopic, and thermal properties, *Journal of Coordination Chemistry*, 62, 20, 3250-3258.

**Bechhold, H. 1919.** Colloids in Biology and Medicine, *N.Y.D. van Nostrand*, 364, 76.

**Berking, B., B.M. Craven. 1971.** The crystal structure of sodium 5,5-diethylbarbiturate (sodium barbital), *Acta Crystallogr.*, B27, 1107.

**Bernstein, J.G. 1995.** Handbook of Drug Therapy in Psychiatry Mosby Library, St Louis, 3-81.

**Berner-Price, S.J., R.K. Jhonson, A.J. Giovenella, L.F. Faucette, C.K. Miirabelli, P.J. Sadler. 1988.** Antimicrobial and anticancer activity of tetrahedral, chelated, diphosphine silver(I) complexes: Comparison with copper and gold, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 33, 285-295

**Blake, A.J., G. Baum, N.R. Champness, S.S.M. Chung, P.A. Cooke, D. Fenske, A.N. Khlobystov, D.A. Lemenovskii, W.S. Li, M. Schroder. 2000.** *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 4285-4291.

**Carr, H. 1973.** Silver Sulfadiazine: In Vitro Antibacterial Activity, *Antimicrob. Agents Chemother.*, 4, 585-87.

**Cassoux, P. 2001.** Molecular metals: Staying Neutral for a Change, *Science*, 291, 263-264.

**Caira, M.R., G.V. Fazakerley, P.W. Linder, L.R. Nassimbeni. 1973.** Crystal structure of the bis(5,5'-diethylbarbiturato)bispyridine complex of copper(II), *Acta Crystallography*, B 29, 2898-2904.

**Catalano, V.J., H.M. Kar, J. Garnas. 1999.** A Highly Luminescent Tetranuclear Silver(I) Cluster and Its Ligation-Induced Core Rearrangement, *Angewandte Chemie International Edition*, 38, 1979-1982.

**Chang, T.W., L. Weinstein. 1975.** Inactivation of treponema Pallidum by Silver Sulfadiazine, *Antimicrobial Agents Chemotherapy*, 7, 538-39.

**Chattopadhyay, T., A. Banerjee, K. S. Banu, E. Suresh, M. Netahji, G. Birarda, E. Zangrando, D. Das. 2008.** Cadmium-halide and mixed cadmium-halide-dicyanamide polymers mediated by ancillary 2-aminoalkyl-pyridine ligands: Synthesis, X-ray single crystal structures and luminescence property, *Polyhedron*, 27, 2452-2458.

**Doran, W.J. 1959.** Barbituric acid hypnotics, *In Medicinal Chemistry* (Eds. F.F. Blicke and R.H. Cox), Vol. 4, New York.

**Duhamel, B. 1912.** Electric Metal Colloids and Their Therapeutical Application. *Lancet*, 13, 29-30.

**Elderfield, R. C. 1959.** Heterocyclic Compounds, *John Wiley&Sons Inc*, 6, 251-303, New York-London.

**Fan, R., Y. Zhang, Y. Yin, Q. Su, Y. Yang, W. Hasi. 2009.** Syntheses, Structures, and luminescent properties of cadmium(II) complexes: 3D supramolecular  $[Cd(phen)(NO_3)(NO_2)(H_2O)]_n$  and  $[Cd(phen)_2(NO_3)(NO_2)]$  constructed by  $\pi$ - $\pi$  stacking interactions, *Synthetic Metals*, 159, 1106-1111.

**Fazakerley, G.V., P.W. Linder, L.R. Nassimbeni, A.L. RODGERS. 1974.** The crystal structure of the bis-(5,5'-diethylbarbiturato)-bis-(picoline) dihydrate complex of copper(II), *Inorganica Chimica Acta*, 9, 193-201.

**Gavrin, A. J., R. G. Gonyer, K. G. Blizard, L. Santos. 2004.** Medical Textiles For Uniform Bacteria Mitigation, *U.S. Army Natick Soldier Center Natick*, MA, 01760.

**Grier, N. 1983.** Silver and Its Compounds in Disinfection, Sterilization and Preservation, s.ed. block, *Lea & Febiger*, 380, Philadelphia.



- Jansen, M. 1987.** Homoatomic  $d^{10}$ - $d^{10}$  Interactions: Their Effects on Structure and Chemical and Physical Properties, *Angewandte Chemie International Edition*, 26, 1098-1110.
- Jin, Q.H., K.Y. Hu, L.L. Song, R. Wang, C. L. Zhang, X. Zuo, X. M. Lu. 2010,** Synthesis and structural characterisation of five copper(I) and silver(I) complexes with 2-aminopyridine (2-APy),  $[\text{Cu}(\mu\text{-Cl})(2\text{-Apy})(\text{PPh}_3)]_2$ ,  $[\text{Ag}(\mu\text{-X})(2\text{-Apy})(\text{PPh}_3)]_2$  (X = Cl, Br),  $[\text{Ag}(\mu\text{-ONO}_2)(2\text{-Apy})(\text{EPh}_3)]_2$  (E = P, As), *Polyhedron* 29, 441-445.
- Jursic, B. S. 2001.** A Simple Method for Knoevenagel Condensation of  $\alpha$ ,  $\beta$ -Conjugated and Aromatic Aldehydes with Barbituric Acid, *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 38, 655-657.
- Kasuga, N.C., A. Sugie, K. Nomiya. 2004.** Recent Advances in Supramolecular Design and Assembly of Silver(I) Coordination Polymers, *Dalton Transition*, DOI: 10.1039/b411859f, 3732-3734
- Khlobystov, A.N., A.J. Blake, N.R. Champness, D.A. Lemenovskii, A.G. Majouga, Zyk N.V., M. Schroder. 2001.** *Coordination Chemistry*, Rev. 222, 155-192
- Kobayashi, A., H. Tanaka, H. Kobayashi. 2001.** Molecular Design and Physical Properties of Single-Component Molecular Metals, *Journal of Materials*, Chem. 11, 2078-2088.
- Levi, L., C. E. Hubley. 1956.** Detection and Identification of Clinically Important Barbiturates, *Analytical Chemistry*, 28, 1591-1605
- Liu, Z. D., H. L. Zhu. 2004.** *Catena*-Poly[[ $\mu$ -ethylenediamine- $\pi^2N:N'$ -bis[(ethylenediamine- $\pi^2N,N'$ )silver(I)] bis[silver(I)- $\mu$ -barbiturato- $\pi^2N:N'$ ]] dihydrate] *Acta Cryst.* E60, m1883-m1885.
- Liu, H. Y., H. Wu, J. F. Ma, S. Y. Song, J. Yang, Y. Y. Liu, Z. M. Su. 2007.** Structural study of silver(I) sulfonate complexes with pyrazine derivatives, *Inorganica Chemistry*. 46, 7299-7311
- Lü, J., F. X. Xiao, L-X., Shi, R. Cao. 2008.** Synthesis, structure and luminescent property of a new hybrid solid based on Keggin anions and silver-organonitrogen fragments, *Chinese Physics Letters*, 181, 313-318.
- Mascal, M., J.L. Kerdelhue, A.J. Blake, P.A. Cooke, R.J. Mortimer, S.J., Teat, EUR. J. 2000.** On the Nature of Arene  $h_6$  Interactions in the Solid State and the Use of Cylindrophanes as Ligands for Sandwich Complexation of Metals with Longer-Range Interactions with the Benzene Ring, *Inorganica Chemistry*, 485-490
- Massoud, A.A., A. Hefnawy, V. Langer, M. A. Khatab, L. Ohrstrom. 2009.** Synthesis, X-ray structure and anti-corrosion activity of two silver(I) pyrazino complexes, *Polyhedron*, 28, 2794-2802.

**Morvay, J., J. Szabó, G. Középesy. 1969.** Verification of the structure of thiobarbiturate-copper-pyridine mixed complexes by infrared spectrum analysis, *Acta Pharm Hung* 39, 208-215.

**Nassimbeni, L. R., A. Rodgers. 1974a.** The crystal and molecular structure of the bis(5-ethyl-5-isoamylbarbiturato)bis(imidazole) complex of nickel(II), *Acta Crystallographica*, B30, 2593-2602

**Nassimbeni, L. R., A. Rodgers. 1974b.** The crystal structure of the bis(5,5'-diethylbarbiturato) bispicoline complex of zinc(II), *Acta Crystallographica*, B30, 1953-1961.

**Noguchi, K., T. Tamura, H. Yuge, T. K. Miyamoto. 2000.** Linkage isomerism of organoplatinum(II) compounds coordinated by two 1,3 dimethylbarbiturate anions, *Acta Crystallographica*, c56, 171-173

**Ovington, L.G. 2004.** The Truth about Silver, *OstomyWound Management*, Vol. 50, Issue 9A.

**Percy, G.C., A. L. Rodgers. 1974.** Infrared Spectra of Barbiturate Complexes, *Spectroscopy Letters*, 7, 431-438.

**Pharma Voice. 2004.** By Myshko, D.

**Pyykkö, P. 1997.** Strong Closed-Shell Interactions in Inorganic Chemistry, *Chem. Rev.* 97, 597-636.

**Searle, A. 1920.** The Use of Colloids in Health and Disease, 67.

**Shi, X.F., H. M. Liu, W.Q. Zhang. 2005.** A novel five-coordinated silver complex {[Ag(HPPz)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)](NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>} [PPz=*trans*-2-(2-phenylethenyl)pyrazine]: Self-assembly of supramolecular architecture based on NO<sub>3</sub> anions, *Journal of Molecular Structure*. 754, 37-40.

**Solomons, T. W. G. 1992.** *Organic Chemistry*, 1198, New York.

**Sneider, R., M.W. Hosseini, J.-M. Planeix, A.D. Cian, J. Fischer. 1998.** Chemical Communications, 16, 1625-1626

**Spek, A.L., 2003.** Single-crystal structure validation with the program *platon*, *Journal of Applied Crystallography*, 36, 7-13.

**Smith, G., B.A. Cloutt, D.E. Lynch, K.A. Byriel, C.H.L. Kennard. 1998,** Nitrogen Base Adducts with Silver(I) *p*-Toluenesulfonate: Syntheses and Single Crystal X-ray Characterizations of the Adducts with Pyridine (1:1), 2-Aminopyridine (1:2), 2-Aminopyrimidine (1:1), 4,6-Dimethyl-2-aminopyrimidine (2:3), and 3-Aminobenzoic Acid (1:2) and the Crystal Structure of the Parent Silver(I) *p*-Toluenesulfonate, *Inorganic Chemistry*, 37, 3236-3242.

**Tanaka, H., Y. Okano, H. Kobayashi, W. Suzuki, A. Kobayashi. 2001.** A three-dimensional synthetic metallic crystal composed of single-component molecules, *Science*, 291, 285-287.

**Tershansy, M. A., A. M., Goforth, L. Peterson, M. C. Burns, M. D. Smith, H. Loyec. 2007.** Syntheses and crystal structures of new chain-containing iodometallate compounds: [H1,10-phen](H<sub>2</sub>O)<sub>1.41</sub>[AgI<sub>2</sub>], [H1,10-phen](H<sub>2</sub>O)<sub>1.42</sub>[CuI<sub>2</sub>]; [Co(tpy)<sub>2</sub>][Bi<sub>2</sub>I<sub>8</sub>], [Fe(tpy)<sub>2</sub>][Bi<sub>2</sub>I<sub>8</sub>]; [Co(1,10-phen)<sub>3</sub>][Pb<sub>3</sub>I<sub>8</sub>]·H<sub>2</sub>O, and [Fe(1,10-phen)<sub>3</sub>][Pb<sub>3</sub>I<sub>8</sub>]·0.5(H<sub>2</sub>O), *ScienceDirect*, 9, 895-906.

**Thomson, S. 2001.** Health Strategies Against AIDS. Director, The Gaia Research Institute, PO Box 2147, Knysna, 6570, South Africa Natural.

**Umberger, C. J., G. Adams. 1952.** Identification of Malonyl Urea Derivatives, *Analytical Chemistry*, 24, 1309-1322.

**Valeur, B. 2002.** Molecular Fluorescence: Principles and Applications, Wiley-VCH, chap 5, Weinheim.

**Wang, B. C., B. M. Craven. 1971.** The Synthesis and Crystal Structure Determination of the Bis(5,5-diethylbarbiturato)-bis(imidazole) Complexes of Cobalt (II) and Zinc (II). *Chemical Communications*, 290-291.

**Wysor, M. 1975.** "Orally-Administered Silver Sulfadiazine" Chemotherapy and Toxicology in CF-1 Mice. *Chemother*, 21, 302-310.

**Xiong, Y., C. He, T.C. An, C.H. Cha, X.H. Zhu. 2003.** An approach to the structure and spectra of copper barbiturate trihydrate, *Transition Met. Chemistry*, 28, 69-73.

**Yersin, H, A. Vogler (Eds). 1987.** Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds, Springer, Berlin.

**Yilmaz, F., V.T. Yilmaz, C. Kazak. 2005.** Bis-(5,5'-diethylbarbiturato) Copper(II) and Cadmium(II) Complexes with Ethylenediamine. Synthesis, Crystal Structures, Spectroscopic and Thermal Characterization of *cis*-[Cu(barb)<sub>2</sub>(en)] and {[Cd(barb)<sub>2</sub>(μ-en)]·2H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 631, 1536-1540.

**Yilmaz, F., V.T. Yilmaz, E. Bicer, O. Buyukgungor. 2006a.** Zinc Barbiturate Complexes with Bidentate N-Donor Ligands: Syntheses, Crystal Structures, Spectroscopic, Thermal and Voltammetric Studies, *Z. Naturforsch*, 61b, 275-280.

**Yilmaz, F., V.T. Yilmaz, E. Bicer, O. Buyukgungor. 2007.** Synthesis, Structural, Spectroscopic, Thermal and Voltammetric Properties of 5,5- diethylbarbiturato Complexes of Zinc with 2-(2-aminoethyl)pyridine and 2-(2-hydroxyethyl)pyridine, *Journal of Coordination. Chemistry*, 60, 777-784.

**Yilmaz, F., V.T. Yilmaz, H. Karakaya, O. Buyukgungor. 2008a.** 5,5-Diethylbarbiturate Complexes of Silver with 2,2'-Bipyridine and 3-(2-Pyridyl)propanol: Syntheses, Crystal Structures, Spectroscopic, Thermal and Antimicrobial Activity Studies, *Zeitschrift für Naturforschung*, 63b, 134-138.

**Yilmaz, V.T., E. Soyer, O. Buyukgungor. 2009a.** Two-dimensional supramolecular networks generated from weak  $\text{Ag}^{\text{I}}\text{C}_{\text{py}}$  interactions: Synthesis, structural, thermal and fluorescence studies of silver(I) complexes of 5,5-diethylbarbiturato with pyridine-2-ylmethanol and 2,6-dimethoxypyridine, *Journal of Organometallic Chemistry* 694, 3306–3311.

**Yilmaz, V.T., F. Yilmaz, H. Karakaya, O. Büyükgüngör, W.T.A. Harrison. 2006b.** Silver(I)-Barbital Based Frameworks: Syntheses, Crystal Structures, Spectroscopic, Thermal and Antimicrobial Activity Studies, *Polyhedron*, 25, 2829-2840.

**Yilmaz, V.T., S. Hamamci, S. Gumus, O. Buyukgungor. 2006c.** “Syntheses, IR spectra, thermal analyses, crystal structures, luminescence properties and DFT calculations of two silver–saccharinato complexes with 2-(dimethylaminomethyl)-3-hydroxypyridine and N-(2-aminoethyl)pyrrolidine” *Journal of Molecular Structure*, 794, 142–147.

**Yilmaz, V.T., M.S. Aksoy, O. Sahin. 2009b.** Different coordination modes of 5,5-diethylbarbiturate in the copper(II) complexes with some aliphatic amines: Synthesis, spectroscopic, thermal and structural studies, *Inorganica Chimica Acta*, 362, 3703-3706.

**Yilmaz, V.T., S. Hamamci, C. Kazak. 2008b.** A Novel Two-Dimensional Silver(I) Saccharinato Coordination Polymer Constructed From Weak  $\text{Ag}^{\text{I}}\text{C}$  Interactions: Synthesis, IR spectra and X-ray structure, *Journal of Organometallic Chemistry*, 693, 3885-3388.

**Yue, C., C. Yan, R. Feng, M. Wu, L. Chen, F. Jiang, M. Hong. 2009.** Cadmium(II) A Polynuclear  $\text{d}^{10}\text{-d}^{10}$  Metal Complex with Unusual Near-Infrared Luminescence and High Thermal Stability, *Inorganic Chemistry*, 48, 2873-2879.

**Zhao, L., X.-Li Zhao, T.C.W Mak. 2007.** Assembly of Infinite Silver(I) Columns, Chains, and Bridged Aggregates with Supramolecular Synthons Bearing Substituted Phenylethylenes, *Chemistry-A European Journal*, 13, 5927-5936.

**Zwikker, J. J. L. 1931.** Het aantoonen en het afzonderen van barbitalen bij het toxicologisch onderzoek, *Pharmaceutisch Weekblad. Scientific Edition*, 68, 975.

## **ÖZGEÇMİŞ**

1984 yılında Manisa' da doğdum. İlkokulu Bursa Uludağ İlköğretim Okulunda, ortaokulu Bursa Mithatpaşa İlköğretim okulunda ve liseyi Bursa Erkek Lisesinde tamamladım. Lisans öğrenimimi Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde tamamladım. 2007 yılında Uludağ Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya Anabilim Dalı' nda lisansüstü öğrenimine başladım.

## TEŞEKKÜR

Lisansüstü çalışmalarım boyunca bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, bilimsel çalışma, metot ve disiplinin yanında grup bilincini de öğrendiğim ve bu tezin oluşumundan sonuçlanmasına kadar maddi ve manevi katkılarını esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Veysel T. YILMAZ' a sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Bu çalışma F-2008/56 No' lu Uludağ Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi tarafından desteklenmiştir. Çalışmalarımızın gerçekleşmesini sağlayan Uludağ Üniversitesi' ne maddi destek sağladığı için teşekkür ederim.

X-ışınları tek kristal ölçümlerini yapan Ondokuz Mayıs Üniversitesinde görevli değerli hocam Prof. Dr. Orhan BÜYÜKGÜNGÖR'e teşekkür ederim. Termik analiz, floresans spektrumları olmak üzere bütün tez çalışmam boyunca yardım ve önerilerini esirgemeyen ablam Arş. Gör. Emel GÜNEY'e, ve manevi desteğini, her konuda yardımlarını esirgemeyen ablam Arş. Gör. Dr. Hasene MUTLU ve abim Öğr. Gör. Ahsen ERTEM'e teşekkür ederim.

Maddi manevi her türlü destekleriyle yanımda olan sevgili annem, babam ve kardeşime çok teşekkür ederim.