

T.C  
GAZİOSMANPAŞA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**DİSİYANİDOGÜMÜŞ(I) İÇEREN KOORDİNASYON  
BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU,  
ANTİBAKTERİYEL ve ANTİKANSER AKTİVİTELERİ**

**Nesrin KORKMAZ**

**Doktora Tezi  
Kimya Anabilim Dalı**

**Prof. Dr. Ahmet KARADAĞ**

**2014**

**Her hakkı saklıdır**

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

DOKTORA TEZİ

DİSİYANİDOGÜMÜŞ(I) İÇEREN KOORDİNASYON  
BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU,  
ANTİBAKTERİYEL ve ANTİKANSER AKTİVİTELERİ

Nesrin KORKMAZ

TOKAT  
2014

Her hakkı saklıdır

Prof. Dr. Ahmet KARADAĞ danışmanlığında, Nesrin KORKMAZ tarafından hazırlanan bu çalışma 13/02/2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Kimya Anabilim Dalı'nda Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

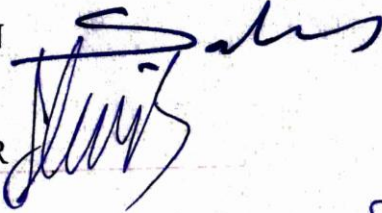
Başkan: Prof. Dr. Ahmet KARADAĞ (Danışman)



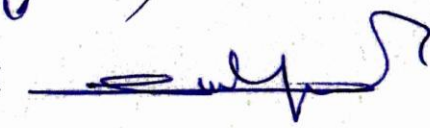
Üye: Prof. Dr. Ömer ANDAÇ



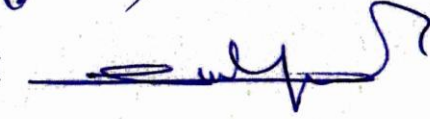
Üye: Prof. Dr. Şaban TEKİN



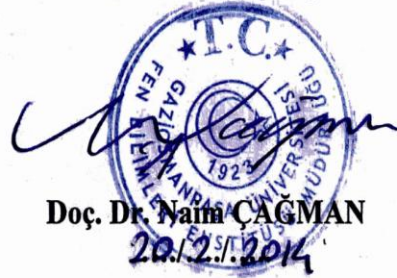
Üye: Doç. Dr. Sedat YAŞAR



Üye: Doç. Dr. Yusuf YERLİ



**Yukarıdaki sonucu onaylarım**



Doç. Dr. Naim ÇAGMAN

20.2.2014

## **TEZ BEYANI**

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

Nesrin KORKMAZ

## ÖZET

Doktora Tezi

DİSİYANİDOGÜMÜŞ(I) İÇEREN KOORDİNASYON BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ,  
KARAKTERİZASYONU, ANTİBAKTERİYEL ve ANTİKANSER AKTİVİTELERİ

Nesrin KORKMAZ

Gaziosmanpaşa Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ahmet KARADAĞ

Bu çalışmada  $Ni^{II}$ ,  $Cu^{II}$ ,  $Zn^{II}$  ve  $Cd^{II}$  metal iyonları ve *N*-(2-hidroksietil)-etilendiamin (*hydeten*), *N,N'*-bis(2-hidroksietil)etilendiamin (*bishydeten*), *N,N*-Bis(2-hidroksietil)etilendiamin (*N-bishydeten*) ve 2,2'-(etilendioksi)bis(etilamin) (*edbea*) ligantları kullanılarak yeni heterobimetalik disiyanidogümüş(I) içeren kompleksler sentezlenerek yapıları element analizi, *IR*, *EPR* (üç kompleks), *XRD* (dört kompleks) ve termik analiz teknikleri ile aydınlatıldı. Ayrıca, paramanyetik merkez içeren komplekslerin (yedi kompleks) sıcaklığa bağlı manyetik duyarlılıkları, bütün maddelerin antibakteriyel ve altı kompleksin antikanser özellikleri incelendi. Element analizi, *XRD* ve termik analiz teknikleri ile yedi kompleksin örgü suyu içerdikleri tespit edildi. Disiyanidogümüş(I) içeren komplekslerin *IR* spektrumlarında siyanido gerilme titreşimlerinin sayısı ve konumlarındaki sapmalara bağlı olarak kompleks yapılar tahmin edilmeye çalışıldı. *EPR* sonuçlarına göre, tüm  $Cu^{II}$  iyonları tetragonal uzama yönünde bir bozunmaya uğradığı ve paramanyetik elektronun temel halinin  $d_{x^2-y^2}$  ( ${}^2B_{1g}$ ) orbitali olduğu belirlendi. Komplekslerin ısıl (termik) analizlerinden (*TG*, *DTG* ve *DTA*), ilk olarak varsa hidrat suyunun, daha sonra nötral ligantların (*hydeten*, *bishydeten*, *N-bishydeten* ve *edbea*), son olarak siyanido gruplarının yapıdan uzaklaştığı ve son olarak ortamda metal ya da metal karışımlarına ait bir kalıntının kaldığı tespit edildi. X-ışını tek kristal analizleri ile  $[Cd_2(hydeten)_2Ag_4(CN)_8]H_2O$ ,  $[Cd(bishydeten)_{0.5}]_2[Ag(CN)_2]_4 \cdot 3H_2O$  ve  $[Cd(N-bishydeten)]_4[Ag(CN)_2]_8[Ag(CN)]_2$  komplekslerinin polimerik,  $[Cd(edbea)_2][Ag(CN)_2]_2 \cdot H_2O$  kompleksinin ise monomerik yapıda olduğu görüldü. Manyetik duyarlık ölçümlerinden  $[Ni(edbea)Ag_3(CN)_5]$  kompleksinin 20 K' da molekül-içi ferromanyetik etkileşimde bir maksimuma ulaştığı, 20 K' dan sonra da moleküller-arası antiferromanyetik etkileşime uğradığı, diğer tüm komplekslerin ise yaklaşık 10 K'nin altında zayıf antiferromanyetik etkileşim sergilediği görüldü. Ayrıca, *in vitro* antibakteriyel çalışmalarla bütün komplekslerin çeşitli gram pozitif ve gram negatif bakterilere karşı oldukça etkili oldukları, altı kompleks ile HeLa, HT29 ve C6 kanser hücrelerinde yapılan *in vitro* antikanserojen çalışmalarda ise, çok düşük dozlarda bile yüksek antiproliferatif aktivite ve düşük sitetoksik etkiye sahip oldukları belirlendi.

2014, 188 sayfa

**Anahtar Kelimeler:** Siyanido kompleksleri, Disiyanidogümüş(I), Arjentofilik etkileşim, *N*-(2-hidroksietil)-etilendiamin, *N,N'*-bis(2-hidroksietil)etilendiamin, *N,N*-Bis(2-hidroksietil)etilendiamin, 2,2'-(etilendioksi)bis (etilamin), Antibakteriyel aktivite, Antikanser aktivite

## ABSTRACT

Doctoral Dissertation

### SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, ANTIBACTERIAL and ANTICANCER ACTIVITIES OF COORDINATION COMPOUNDS CONTAINING DICYANIDOARGENTAT(I)

Nesrin KORKMAZ

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

Supervisor: Prof. Dr. Ahmet KARADAĞ

In this study, the new heterobimetallic dicyanidoargentate(I) complexes have been synthesized by using  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Zn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cd}^{\text{II}}$  metal ions and *N*-(2-hydroxyethyl)ethylenediamine (*hydeten*), *N,N'*-bis(2-hydroxyethyl)ethylenediamine (*bishydeten*), *N,N'*-bis(2-hydroxyethyl)ethylenediamine (*N-bishydeten*), 2,2'-(ethylenedioxy)bis(ethylamine) (*edbea*) ligands and their structures have been characterized by means of element analysis, *IR*, *EPR* (three complexes), *XRD* (four complexes) and thermal analysis. Also, the temperature (10-300 K) dependence of the magnetic susceptibility of the complexes with paramagnetic centers (seven complexes), antibacterial activity of all complexes and anticancer activity of six complexes have been investigated. Element analysis, *XRD* and thermal analysis results revealed that seven complexes contain lattice water. Complex structures were predicted based on the wave numbers and deviations in their positions of cyanido stretching vibrations in *IR* spectra of dicyanidoargentate(I) complexes. According to the *EPR* results, all of the  $\text{Cu}^{\text{II}}$  ions undergo tetragonal distortion and the ground state of the paramagnetic electron is  $d_{x^2-y^2}$  ( ${}^2B_{1g}$  state). It was understood from thermal analysis of complexes (*TG*, *DTG* and *DTA*) that first lattice water (if any), then neutral ligands (*hydeten*, *bishydeten*, *N-bishydeten* ve *edbea*) and finally cyanido groups were left. The remaining mass was determined as metal or metal oxide residues. From X-ray single crystal analysis, it was observed that  $[\text{Cd}_2(\text{hydeten})_2\text{Ag}_4(\text{CN})_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cd}(\text{bishydeten})_{0.5}]_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  and  $[\text{Cd}(\text{N-bishydeten})]_4[\text{Ag}(\text{CN})_2]_8[\text{Ag}(\text{CN})_2]$  complexes have polymeric structure and  $[\text{Cd}(\text{edbea})_2][\text{Ag}(\text{CN})_2]_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  complex has monomeric structure. Magnetic susceptibility measurements of the complexes revealed that  $[\text{Ni}(\text{edbea})\text{Ag}_3(\text{CN})_5]$  complex reach a maximum of intramolecular ferromagnetic interaction at 20 K and exhibit intermolecular antiferromagnetic interaction above 20 K. Remaining complexes showed weak antiferromagnetic interaction below about 10 K. Besides, in *in-vitro* antibacterial studies, all complexes were observed to be quite effective over gram positive and gram negative bacteria. When it comes to anticancer studies carried

out with six complexes and HeLa, HT29 and C6 cancer cells, it was observed that aforementioned complexes exhibited high antiproliferative activity even at lower dose and had low cytotoxic activity.

2014, 188 pages

**Keywords:** Cyanido complexes, Dicyanidoargentat(I), Argentophilic interaction, *N*-(2-hydroxyethyl)ethylenediamine, *N,N'*-bis(2-hydroxyethyl)ethylene diamine, *N,N*-bis(2-hydroxyethyl)ethylenediamine, 2,2'-(ethylenedioxy)bis(ethylamine), Antibacterial activity, Anticancer activity

## TEŞEKKÜR

Doktora çalışmam süresince bilgi birikimiyle bana rehberlik eden, karşılaştığım sorunlarda tecrübeleriyle bana ışık tutan değerli danışman hocam Prof. Dr. Ahmet KARADAĞ'a şükranlarımı sunarım.

Bu tez çalışmasını destekleyen TÜBİTAK-COST (112T696) ve Gaziosmanpaşa Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Komisyonuna (2011/32), (2012/28), (2013/106) teşekkürlerimi sunarım.

Antikanser çalışmalarını gerçekleştiren Sayın Prof. Dr. Şaban TEKİN'e ve doktora öğrencisi Ali AYDIN'a, kristal verilerinin toplanması, çözümlenmesi ve yorumlanmasında yardımlarını esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Ömer ANDAÇ ve Doç. Dr. Ertan ŞAHİN'e teşekkür ederim. Manyetik duyarlık ve *EPR* çalışmaları yapılarak tezime büyük katkı sağlayan Sayın Doç. Dr. Yusuf YERLİ'ye ve antibakteriyel çalışmalarının yapılmasında katkılarını gördüğüm Sayın Prof. Dr. Burhan ARIK, Doç. Dr. İsa KARAMAN ve Yüksek Lisans Öğrencisi Yeliz MAAŞOĞLU'na teşekkürlerimi sunarım.

Moral destekleriyle iyi ve kötü günlerimde yanımda olan Öğr. Gör. Dr. Ayşegül ŞENOCAK'a ve çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Beni bugünlere getiren annem ve babam'a, maddi manevi her konuda yanımda olan eşim ve kardeşlerime, ayrıca doktora çalışmam süresince beni yormayan varlığı başlı başına bir moral kaynağı olan biricik oğlum Ahmet Kağan'a teşekkürü borç bilirim.

Nesrin KORKMAZ

Şubat 2014

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	iii
ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
SİMGE ve KISALTMALAR.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xvi
1.GİRİŞ.....	1
2.KAYNAK ÖZETLERİ.....	13
2.1. Siyanido-Köprülü Kompleksler.....	13
2.2. Çalışmada Kullanılan Nötral Ligantlar ve Bunların Literatür Araştırması.....	20
2.2.1. <i>N</i> -(2-hidroksietil)-etilendiamin [2-(2-aminoetilamino)-etanol]( <i>hydeten</i> ).....	20
2.2.2. <i>N,N'</i> -Bis(2-hidroksietil)etilendiamin ( <i>bishydeten</i> ).....	24
2.2.3. <i>N,N</i> -Bis(2-hidroksietil)-etilendiamin ( <i>N-bishydeten</i> ).....	26
2.2.4. 2,2'-(etilendioksi)bis(etilamin) ( <i>edbea</i> ).....	30
2.3. Termik Analiz.....	32
2.3.1. Termogravimetri (TG).....	32
2.3.2. Türevsel Termogravimetri (DTG).....	33
2.3.3. Diferansiyel Termik Analiz (DTA).....	33
2.3.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC).....	34
2.4. X-Işınları Tek Kristal Analizi.....	34
2.5. Elektron Para manyetik Rezonans ( <i>EPR</i> ) Spektroskopisi.....	36
2.5.1. Geçiş Metal İyonları.....	36
2.6. Manyetik Duyarlılık (Susseptibilite, Alınganlık, $\chi$ ).....	37
2.6.1. Manyetik Etkileşimler.....	39
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	43
3.1. Materyal.....	43
3.2. Kullanılan Cihazlar.....	43

3.3. Yöntem.....	45
3.3.1. Sentez.....	45
3.3.2. Antikanserojen Çalışma.....	46
3.3.2.1. Hücre Hatları ve hücre Kültürü.....	46
3.3.2.2. BrdU Cell ELİZA Hücre Proliferasyon Deney Proseduru.....	47
3.3.2.3. IC <sub>50</sub> Konsantrasyonunun Belirlenmesi.....	48
3.3.2.4. Sitotoksik Aktivite Testi (LDH).....	48
3.3.2.5. Sitotoksik Aktivite Test Prosedürü (LDH).....	48
3.3.3. Antibakteriyel Çalışma.....	49
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	52
4.1. Komplekslerin Sentezi ve Fiziksel Özellikleri.....	52
4.2. Komplekslerin Adlandırılması.....	55
4.3. Kızılötesi (FT-IR) Spektroskopisi İncelemeleri.....	57
4.4. Termik Analiz İncelemeleri.....	79
4.5. X-Işınları Tek Kristal Çalışmaları.....	104
4.5.1. [Cd <sub>2</sub> (hydeten) <sub>2</sub> Ag <sub>4</sub> (CN) <sub>8</sub> ] Kompleksinin Tek Kristal Yapısı.....	104
4.5.2. [Cd(bishydeten) <sub>0.5</sub> ] <sub>2</sub> [Ag(CN) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> .3H <sub>2</sub> O (K5) Kompleksinin Kristal Yapısı.....	111
4.5.3. Cd(N-bishydeten) <sub>4</sub> [Ag(CN) <sub>2</sub> ] <sub>8</sub> [Ag(CN)] <sub>2</sub> (K9) Kompleksinin Kristal Yapısı.....	117
4.5.4. [Cd(edbea) <sub>2</sub> ][Ag(CN) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O Kompleksinin Tek Kristal Yapısı (Patent Başvuru No:2012/08885, Patent Evrak No: 2012-G-257289).....	124
4.6. Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) İncelemeleri.....	131
4.6.1. [Cu(bishydeten) <sub>2</sub> Ag <sub>2</sub> (CN) <sub>4</sub> ] (K4) Kompleksinin EPR İncelemesi.....	132
4.6.2. [Cu(N-bishydeten)Ag <sub>3</sub> (CN) <sub>5</sub> ] (K7) Kompleksinin EPR İncelemesi.....	133
4.6.3. [Cu(edbea)Ag <sub>2</sub> (CN) <sub>4</sub> ] (K11) Kompleksinin EPR İncelemesi.....	134
4.7. Manyetik Duyarlılık Ölçümleri.....	135
4.7.1. [Ni(hydeten) <sub>2</sub> Ag(CN) <sub>2</sub> ][Ag(CN) <sub>2</sub> ].H <sub>2</sub> O (K1) Kompleksinin Manyetik İncelemesi.....	136
4.7.2. [Ni(bishydeten) <sub>2</sub> Ag(CN) <sub>2</sub> ][Ag(CN) <sub>2</sub> ].H <sub>2</sub> O (K3) Kompleksinin Manyetik İncelemesi.....	137
4.7.3. [Cu(bishydeten) <sub>2</sub> Ag <sub>2</sub> (CN) <sub>4</sub> ] (K4) Kompleksinin Manyetik İncelemesi.....	138
4.7.4. [Ni(N-bishydeten) <sub>3</sub> ][Ag(CN) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (6) Kompleksinin Manyetik İncelemesi.....	139
4.7.5. [Cu(N-bishydeten)Ag <sub>3</sub> (CN) <sub>5</sub> ] (7) Kompleksinin Manyetik İncelemesi.....	140

4.7.6. [Ni( <i>edbea</i> )Ag <sub>3</sub> (CN) <sub>5</sub> ] ( <i>K10</i> ) Kompleksinin Manyetik İncelemesi.....	141
4.7.7. [Cu( <i>edbea</i> )Ag <sub>2</sub> (CN) <sub>4</sub> ] ( <i>K11</i> ) Kompleksinin Manyetik İncelemesi.....	142
4.8. Antikanserojen Çalışma.....	143
4.8.1. <i>K1</i> ve <i>K2</i> Komplekslerinin HeLa, <i>HT-29</i> ve <i>C6</i> Hücrelerine Karşı Antiproliferatif Aktiviteleri.....	146
4.8.2. <i>K1</i> ve <i>K2</i> 'nin, HeLa, <i>HT29</i> ve <i>C6</i> Hücrelerine Karşı Sitotoksik Aktiviteleri.....	147
4.8.3. <i>K1</i> ve <i>K2</i> 'nin, HeLa, <i>HT29</i> ve <i>C6</i> Hücre Morfolojileri Üzerine Etkisi.....	149
4.8.4. <i>K1</i> ve <i>K2</i> 'nin, Antikanser Etki Mekanizmalarının Belirlenmesi.....	151
4.9. Antibakteriyel Çalışma.....	152
4.9.1. Bakteriler Üzerinde Oluşan Disk Difüzyon Zorlarının İncelenmesi.....	154
4.9.2. MIC Sonuçları.....	157
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	159
5.1. Sonuçlar.....	159
5.2. Öneriler.....	162
KANAKLAR.....	164
EKLER.....	177
ÖZGEÇMİŞ.....	188

## SİMGE ve KISALTMALAR DİZİNİ

<b>Simgeler</b>	<b>Açıklama</b>
$\mu_B$	Manyetik moment
$\alpha$	Sıcaklıktan Bağımsız Paramanyetizm (TIP)
C	Curie Sabiti
$\theta$	Weiss Sabiti
$\mu_{eff}$	Etkin Manyetik Moment
$\chi_M$	Manyetik Duyarlılık
$\chi_M^D$	Diyamanyetik Duyarlılık
$\chi_M^P$	Paramanyetik Duyarlılık

<b>Kısaltmalar</b>	<b>Açıklama</b>
<i>hydeten</i>	<i>N</i> -(2-hidroksietil)-etilendiamin
<i>bishydeten</i>	<i>N,N'</i> -bis(2-hidroksietil)etilendiamin
<i>N-bishydeten</i>	<i>N,N</i> -bis(2-hidroksietil)etilendiamin
<i>edbea</i>	2,2'-(etilendioksi)bis(etilamin)
IR	Kızılötesi Spektroskopisi
TGA	Termogravimetri
DTG	Türevsel Termogravimetri
DTA	Diferansiyel Termik Analiz
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
EPR	Elektron Paramanyetik Rezonans
BM	Bohr Magneton
HB	Hidrojen Bağı
K1	[Ni( <i>hydeten</i> ) <sub>2</sub> Ag(CN) <sub>2</sub> ][Ag(CN) <sub>2</sub> ].H <sub>2</sub> O
K2	[Cd <sub>2</sub> ( <i>hydeten</i> ) <sub>2</sub> Ag <sub>4</sub> (CN) <sub>8</sub> ].H <sub>2</sub> O
K3	[Ni( <i>bishydeten</i> ) <sub>2</sub> Ag(CN) <sub>2</sub> ][Ag(CN) <sub>2</sub> ].H <sub>2</sub> O
K4	[Cu( <i>bishydeten</i> ) <sub>2</sub> Ag <sub>2</sub> (CN) <sub>4</sub> ]
K5	[Cd( <i>bishydeten</i> ) <sub>0.5</sub> ] <sub>2</sub> [Ag(CN) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> .3H <sub>2</sub> O
K6	[Ni( <i>N-bishydeten</i> )Ag <sub>3</sub> (CN) <sub>5</sub> ]

K7	[Cu(N- <i>bishydeten</i> )Ag <sub>3</sub> (CN) <sub>5</sub> ]
K8	[Zn(N- <i>bishydeten</i> )Ag <sub>3</sub> (CN) <sub>5</sub> ]
K9	[Cd(N- <i>bishydeten</i> ) <sub>4</sub> [Ag(CN) <sub>2</sub> ] <sub>8</sub> [Ag(CN)] <sub>2</sub> ]
K10	[Ni( <i>edbea</i> )Ag <sub>3</sub> (CN) <sub>5</sub> ]
K11	[Cu( <i>edbea</i> )Ag <sub>2</sub> (CN) <sub>4</sub> ].H <sub>2</sub> O
K12	[Cd( <i>edbea</i> ) <sub>2</sub> ][Ag(CN) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O
K13	[Cd( <i>edbea</i> )Ag <sub>3</sub> (CN) <sub>5</sub> ]
SCF	Sulbactam Cefoperazona
BHA	Brain Heart Agar
HPB-1	S. Aureus
HPB-3	Bacillus Subtitis
HPB-8	E.Coli
HPB-10	Bacillus Cereus
HPB-15	Enterobacter Aerogenes
HPB-18	Candida Albicans
HPB-28	Salmonella Gallinarum
HPB-37	Pseudomonas Aureginosa
HPB-40	Salmonella Enteritidis
HPB-41	Steptococcus Pyogerez
5-FU	5-Fluorourasil
HeLa	İnsan Servical Kanser Hücreleri
HT29	İnsan Kolon Tümör Hücreleri
C6	Sıçan Beyin Tümör Hücreleri
LDH	Laktat Dehidrogenaz

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<b><u>Sayfa</u></b>
Şekil 1.1. Boyutlarına göre koordinasyon polimerleri.....	2
Şekil 1.2. Prusya mavisinin 3D' lu yapısı.....	3
Şekil 1.3. Siyanido bileşiklerinde kullanılan geçiş metallerinin oluşturabildiği geometriler.....	6
Şekil 2.1. <i>en</i> ligandı kullanılarak hazırlanan bakır merkezli kompleks.....	14
Şekil 2.2. <i>tn</i> ligandı kullanılarak hazırlanan nikel ve bakır merkezli kompleksleri..	14
Şekil 2.3. [Ag( <i>cyclam</i> )M(CN) <sub>2</sub> ( $\mu$ -CN) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (M=Pd, Pt) kompleksinin yapısı.....	15
Şekil 2.4. [Ag <sub>4</sub> Cd <sub>2</sub> ( <i>tren</i> ) <sub>2</sub> (CN) <sub>6.5</sub> ][Ag(CN) <sub>1.5</sub> ] siyano köprülü kompleks.....	16
Şekil 2.5. Cu(4-Mepy) <sub>3</sub> Ag <sub>1.93</sub> Cu <sub>0.007</sub> (CN) <sub>4</sub> kompleksi .....	16
Şekil 2.6. Trinükler Cu( <i>pn</i> ) <sub>2</sub> Ag <sub>2</sub> (CN) <sub>4</sub> kompleksi.....	17
Şekil 2.7. [Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ][Ag(CN) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O kompleksi .....	18
Şekil 2.8. Ni( <i>en</i> ) <sub>2</sub> Ag <sub>3</sub> (CN) <sub>5</sub> kompleksin moleküler yapısı ve kompleksde yer alan sekizli halka.....	18
Şekil 2.9. [Ag <sub>5</sub> Zn <sub>2</sub> ( <i>tres</i> ) <sub>2</sub> (CN) <sub>9</sub> ] kompleksin moleküler yapısı.....	19
Şekil 2.10. a) [{Cu( <i>acac</i> )( <i>phen</i> )} <sub>2</sub> {Ag(CN) <sub>2</sub> }] <sup>+</sup> ve b) [{Cu( <i>sal</i> )( <i>bipy</i> ){Ag(CN) <sub>2</sub> }] komplekslerinin moleküler yapısı.....	19
Şekil 2.11. <i>hydeten</i> ligandının açık yapıları.....	20
Şekil 2.12. <i>hydeten</i> ligandının iki dişli olarak davrandığı [Cd( <i>hydeten</i> ) <sub>2</sub> Pd(CN) <sub>4</sub> ] kompleksinin moleküler yapısı (Karadağ ve ark., 2006).....	21
Şekil 2.13. <i>hydeten</i> ligandının üç dişli olarak davrandığı bir örnek (Paşaoğlu ve ark., 2005).....	21
Şekil 2.14. [Cd( <i>hydeten</i> ) <sub>2</sub> Ni(CN) <sub>4</sub> ] kompleksi.....	22
Şekil 2.15. [Cu( <i>hydeten</i> ) <sub>2</sub> Pd(CN) <sub>4</sub> ] kompleksi.....	23
Şekil 2.16. [Zn( <i>hydeten</i> ) <sub>2</sub> Pd(CN) <sub>4</sub> ] ve [Zn( <i>hydeten</i> ) <sub>2</sub> Pt(CN) <sub>4</sub> ] kompleksleri.....	23
Şekil 2.17. <i>bishydeten</i> ligandının açık yapıları.....	24
Şekil 2.18. <i>bishydeten</i> ligandının iki dişli koordinasyonu.....	25
Şekil 2.19. <i>bishydeten</i> ligandının üç dişli koordinasyonu.....	25
Şekil 2.20. <i>etOHtpen</i> ligandının açık yapısı.....	25
Şekil 2.21. (a) [Zn( <i>bishydeten</i> )Ni(CN) <sub>4</sub> ] ve (b) [Cd( <i>bishydeten</i> )Ni(CN) <sub>4</sub> ] kompleksi.....	26
Şekil 2.22. <i>N-bishydeten</i> ligandının açık yapıları.....	26
Şekil 2.23. 2-hidroksi- <i>N</i> -(2-hidroksietil)etilamin'den <i>N-bishydeten</i> sentezi.....	27

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.24. $[\text{Zn}(\text{OH})(\mu\text{-}(\text{N-bishydeten-H})\text{Zn}(\text{N-bishydeten}))]^{2+}$ katyon yapısı.....	28
Şekil 2.25. (a) $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$ ve (b) $[\text{Cd}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$ komplekslerinin molekül yapısı.....	28
Şekil 2.26. $[\text{Cu}_2(\text{N-bishydeten})_2]$ kompleksinin yapısı.....	29
Şekil 2.27. $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Pd}(\text{CN})_4]$ kompleksi.....	30
Şekil 2.28. <i>edbea</i> ligandının açık yapıları.....	30
Şekil 2.29. <i>edbea</i> ligantının dört dişli koordinasyonu.....	30
Şekil 2.30. $[\text{Cu}(\text{edbea})\text{Ni}(\text{CN})_4].\text{H}_2\text{O}$ kompleksi.....	31
Şekil 2.31. X-ışınının kristalle etkileşimi.....	35
Şekil 2.32. Paramanyetik (A), ferromanyetik (B), antiferromanyetik (C) ve ferrimanyetik (D) sistemler için manyetik momentlerin yönlenmesi...	40
Şekil 2.33. Paramanyetik (P), ferromanyetik (F) ve antiferromanyetik (AF) etkileşimlerin manyetizasyon üzerine olan etkileri.....	41
Şekil 2.34. $S=1/2$ sisteminin Curie (düz çizgi) ve Curie-Weiss davranışı. (A) T'ye karşı $\chi/C$ , (B) T'ye karşı $C/\chi$ , ve (C) T'ye karşı $\chi T/C$ eğrileri.....	42
Şekil 3.1. Dilüsyon metodu.....	51
Şekil 4.1. <i>hydeten</i> , <i>bishydeten</i> , <i>N-bishydeten</i> ve <i>edbea</i> içerikli siyanido komplekslerinin olası yapıları.....	54
Şekil 4.2. $[\text{Cd}_2(\text{hydeten})_2\text{Ag}_4(\text{CN})_8].\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin adlandırılmasında kullanılan numaralandırma.....	55
Şekil 4.3. <i>hydeten</i> ligantının IR spektrumu.....	59
Şekil 4.4. $[\text{Ni}(\text{hydeten})_2\text{Ag}(\text{CN})_2][\text{Ag}(\text{CN})_2].\text{H}_2\text{O}$ ( <b>K1</b> ) kompleksinin IR spektrumu.....	60
Şekil 4.5. $[\text{Cd}_2(\text{hydeten})_2\text{Ag}_4(\text{CN})_8].\text{H}_2\text{O}$ ( <b>K2</b> ) kompleksinin IR spektrumu.....	61
Şekil 4.6. <i>bishydeten</i> ligantının IR spektrumu.....	62
Şekil 4.7. $[\text{Ni}(\text{bishydeten})_2\text{Ag}(\text{CN})_2][\text{Ag}(\text{CN})_2].\text{H}_2\text{O}$ ( <b>K3</b> ) kompleksinin IR spektrumu.....	63
Şekil 4.8. $[\text{Cu}(\text{bishydeten})_2\text{Ag}_2(\text{CN})_4]$ ( <b>K4</b> ) kompleksinin IR spektrumu.....	64
Şekil 4.9. $[\text{Cd}(\text{bishydeten})_{0.5}]_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]_4.3\text{H}_2\text{O}$ ( <b>K5</b> ) kompleksinin IR spektrumu	65
Şekil 4.10. <i>N-bishydeten</i> ligantının IR spektrumu.....	68
Şekil 4.11. $[\text{Ni}(\text{N-bishydeten})\text{Ag}_3(\text{CN})_5]$ ( <b>K6</b> ) kompleksinin IR spektrumu.....	69
Şekil 4.12. $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})\text{Ag}_3(\text{CN})_5]$ ( <b>K7</b> ) kompleksinin IR spektrumu.....	70
Şekil 4.13. $[\text{Zn}(\text{N-bishydeten})\text{Ag}_3(\text{CN})_5]$ ( <b>K8</b> ) kompleksinin IR spektrumu.....	71
Şekil 4.14. $[\text{Cd}(\text{N-bishydeten})]_4[\text{Ag}(\text{CN})_2]_8[\text{Ag}(\text{CN})]_2$ ( <b>K9</b> ) kompleksinin IR spektrumu.....	72

	<u>Sayfa</u>
Şekil 4.15. <i>edbea</i> ligantının <i>IR</i> spektrumu.....	73
Şekil 4.16. [Ni( <i>edbea</i> )Ag <sub>3</sub> (CN) <sub>5</sub> ] ( <b>K10</b> ) kompleksinin <i>IR</i> spektrumu.....	74
Şekil 4.17. [Cu( <i>edbea</i> )Ag <sub>2</sub> (CN) <sub>4</sub> ].H <sub>2</sub> O ( <b>K11</b> ) kompleksinin <i>IR</i> spektrumu .....	75
Şekil 4.18. [Cd <sub>2</sub> ( <i>edbea</i> ) <sub>2</sub> ][Ag(CN) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O ( <b>K12</b> ) kompleksinin <i>IR</i> spektrumu.....	76
Şekil 4.19. [Cd( <i>edbea</i> )Ag <sub>3</sub> (CN) <sub>5</sub> ].H <sub>2</sub> O ( <b>K13</b> ) kompleksinin <i>IR</i> spektrumu.....	77
Şekil 4.20. <i>hydeten</i> ligandının termik analiz eğrileri.....	80
Şekil 4.21. [Ni( <i>hydeten</i> ) <sub>2</sub> Ag(CN) <sub>2</sub> ][Ag(CN) <sub>2</sub> ].H <sub>2</sub> O ( <b>K1</b> ) kompleksin termik eğrisi	81
Şekil 4.22. [Cd <sub>2</sub> ( <i>hydeten</i> ) <sub>2</sub> Ag <sub>4</sub> (CN) <sub>8</sub> ].H <sub>2</sub> O( <b>K2</b> ) kompleksin termik eğrisi.....	82
Şekil 4.23. <i>bishydeten</i> ligantının termik analiz eğrileri.....	84
Şekil 4.24. [Ni( <i>bishydeten</i> ) <sub>2</sub> Ag(CN) <sub>2</sub> ][Ag(CN) <sub>2</sub> ].H <sub>2</sub> O ( <b>K3</b> ) kompleksinin termik analiz eğrileri.....	85
Şekil 4.25. [Cu( <i>bishydeten</i> ) <sub>2</sub> Ag <sub>2</sub> (CN) <sub>4</sub> ] ( <b>K4</b> ) kompleksinin termik analiz eğrileri..	86
Şekil 4.26. [Cd( <i>bishydeten</i> )Ag(CN) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> [Ag(CN) <sub>3</sub> ][Ag(CN) <sub>2</sub> ].2H <sub>2</sub> O ( <b>K5</b> ) kompleksinin termik analiz eğrileri.....	87
Şekil 4.27. <i>N-bishydeten</i> ligandının termik analiz eğrileri.....	90
Şekil 4.28. [Ni( <i>N-bishydeten</i> )Ag <sub>3</sub> (CN) <sub>5</sub> ] ( <b>K6</b> ) kompleksinin termik analiz eğrileri	91
Şekil 4.29. [Cu( <i>N-bishydeten</i> )Ag <sub>3</sub> (CN) <sub>5</sub> ] ( <b>K7</b> ) kompleksinin termik analiz eğrileri.....	92
Şekil 4.30. [Zn( <i>N-bishydeten</i> )Ag <sub>3</sub> (CN) <sub>5</sub> ] ( <b>K8</b> ) kompleksinin termik analiz eğrileri.....	93
Şekil 4.31. [Cd( <i>N-bishydeten</i> )] <sub>4</sub> [Ag(CN) <sub>2</sub> ] <sub>8</sub> [Ag(CN)] <sub>2</sub> ( <b>K9</b> ) kompleksinin termik analiz eğrileri.....	94
Şekil 4.32. <i>edbea</i> ligantının termik analiz eğrileri.....	97
Şekil 4.33. [Ni( <i>edbea</i> ) <sub>2</sub> Ag <sub>3</sub> (CN) <sub>5</sub> ] ( <b>K10</b> ) kompleksinin termik analiz eğrileri.....	98
Şekil 4.34. [Cu( <i>edbea</i> )Ag <sub>2</sub> (CN) <sub>4</sub> ].H <sub>2</sub> O ( <b>K11</b> ) kompleksinin termik analiz eğrileri	99
Şekil 4.35. [Cd( <i>edbea</i> ) <sub>2</sub> ][Ag(CN) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O ( <b>K12</b> ) kompleksinin termik analiz eğrileri.....	100
Şekil 4.36. [Cd( <i>edbea</i> )Ag <sub>3</sub> (CN) <sub>5</sub> ] ( <b>K13</b> ) kompleksinin termik analiz eğrileri.....	101
Şekil 4.37. [Cd <sub>2</sub> ( <i>hydeten</i> ) <sub>2</sub> Ag <sub>4</sub> (CN) <sub>8</sub> ] kompleksinin ORTEP programıyla elde edilen molekül yapısı.....	104
Şekil 4.38. [Cd <sub>2</sub> ( <i>hydeten</i> ) <sub>2</sub> Ag <sub>4</sub> (CN) <sub>8</sub> ].H <sub>2</sub> O ( <b>K2</b> ) kompleksinin (a) 6,4-Merdiven tipini oluşturan anyonik ve katyonik birim dizisi ve (b) Kompleksin 6,4-Merdiven tipi polimerik zincir yapısı .....	105

	<u>Sayfa</u>
Şekil 4.39. $[Cd_2(hydeten)_2Ag_4(CN)_8].H_2O$ ( <b>K2</b> ) kompleksinin Mercury programlarıyla elde edilen birim hücre yapısı.....	110
Şekil 4.40. $[Cd(bishydeten)_{0.5}]_2[Ag(CN)_2]_4.3H_2O$ ( <b>K5</b> ) kompleksinin (a) ORTEP ve (b) Mercury programıyla elde edilen molekül yapısı.....	111
Şekil 4.41. $[Cd(bishydeten)_{0.5}]_2[Ag(CN)_2]_4.3H_2O$ ( <b>K5</b> )'in (a) Mercury programıyla elde edilen zincir yapısı (b) Ortep yapısıyla elde edilen paket yapısı.....	115
Şekil 4.42. $Cd(N-bishydeten)]_4[Ag(CN)_2]_8[Ag(CN)]_2$ ( <b>K9</b> ) kompleksinin (a) Mercury programlarıyla elde edilen asimetrik birimi, (b) Kompleksin birim yapısı.....	117
Şekil 4.43. $Cd(N-bishydeten)]_4[Ag(CN)_2]_8[Ag(CN)]_2$ ( <b>K9</b> ) kompleksinin Mercury programlarıyla elde edilen zincir yapısı.....	120
Şekil 4.44. $[Cd(edbea)_2][Ag(CN)_2]_2.H_2O$ ( <b>K12</b> ) kompleksinin Mercury programıyla elde edilen molekül yapısı.....	124
Şekil 4.45. $[Cd(edbea)_2][Ag(CN)_2]_2.H_2O$ kompleksinin Mercury programıyla elde edilen zincir yapısı.....	126
Şekil 4.46. $[Cd(edbea)_2][Ag(CN)_2]_2.H_2O$ kompleksinin birim hücre yapısı ve <i>HB</i> gösterimi.....	130
Şekil 4.47. <b>K4</b> 'ün oda sıcaklığında alınan toz <i>EPR</i> spektrumu.....	132
Şekil 4.48. <b>K7</b> 'nin oda sıcaklığında alınan toz <i>EPR</i> spektrumu.....	133
Şekil 4.49. <b>K11</b> ' in oda sıcaklığında alınan toz <i>EPR</i> spektrumu.....	134
Şekil 4.50. <b>K1</b> için molar manyetik duyarlığın ( $\chi_m$ ) sıcaklığa bağlılığı ( <i>Düz çizgi Curie-Weiss kanununa uyumu göstermektedir. İçteki grafik: <math>\chi_m.T</math>'nin sıcaklığa bağlılığı</i> ).....	136
Şekil 4.51. <b>K3</b> kompleksi için molar manyetik duyarlığın ( $\chi_m$ ) sıcaklığa bağlılığı ( <i>Düz çizgi Curie-Weiss kanununa uyumu göstermektedir. İçteki grafik: grafik: <math>\chi_m.T</math>'nin sıcaklığa bağlılığı</i> ).....	137
Şekil 4.52. <b>K4</b> kompleksi için molar manyetik duyarlığın ( $\chi_m$ ) sıcaklığa bağlılığı ( <i>Düz çizgi Curie-Weiss kanununa uyumu göstermektedir. İçteki grafik: <math>\chi_m.T</math>'nin sıcaklığa bağlılığı</i> ).....	138
Şekil 4.53. <b>K6</b> kompleksi için molar manyetik duyarlığın ( $\chi_m$ ) sıcaklığa bağlılığı ( <i>Düz çizgi Curie-Weiss kanununa uyumu göstermektedir. İçteki grafik: <math>\chi_m.T</math>'nin sıcaklığa bağlılığı</i> ).....	139
Şekil 4.54. <b>K7</b> kompleksi için molar manyetik duyarlığın ( $\chi_m$ ) sıcaklığa bağlılığı ( <i>Düz çizgi Curie-Weiss kanununa uyumu göstermektedir. İçteki grafik: <math>\chi_m.T</math>'nin sıcaklığa bağlılığı</i> ).....	140

	<b><u>Sayfa</u></b>
Şekil 4.55. <b>K10</b> kompleksi için molar manyetik duyarlılığın ( $\chi_m$ ) ve $1/\chi_m$ 'in sıcaklığa bağlılığı.....	141
Şekil 4.56. <b>K11</b> kompleksi için molar manyetik duyarlılığın ( $\chi_m$ ) sıcaklığa bağlılığı ( <i>Düz çizgi Curie-Weiss kanununa uyumluluğu gösterir. İçteki grafik: <math>\chi_m.T</math>'nin sıcaklığa bağlılığı</i> ).....	142
Şekil 4.57. Cisplatinin DNA omurgasında meydana getirdiği bükülme.....	144
Şekil 4.58. <b>K1, K2</b> , $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^{1-}$ ve 5-FU' nun HeLa, HT-29 ve C6 hücrelerine karşı antiproliferatif aktivitesi.....	146
Şekil 4.59. <b>K1, K2</b> , $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^{1-}$ ve 5-FU'nun, HT-29, HeLa ve C6 hücreleri üzerine sitotoksik aktiviteleri. Büyüyen hücreler IC50, <b>K1</b> konsantrasyonları (HeLa için 2.4 µg/mL, C6 için 2.3 µg/mL ve HT-29 için 3.4 µg/mL) ve <b>K2</b> konsantrasyonları (HeLa için 2.5 µg/mL, C6 için 2.4 µg/mL ve HT-29 için 3.7 µg/mL) gece boyunca 37°C de inkübe edildi ve sitotoksiste LDH sitotoksiste deneyi ile belirlendi.....	148
Şekil 4.60. <b>K1</b> ve <b>K2</b> ' nin HeLa, HT-29, ve C6 hücre morfolojileri üzerine etkisi. Hücreler 37°C'de <b>K1</b> ve <b>K2</b> 'nin IC <sub>50</sub> konsantrasyonları ile gece boyunca inkübe edilmiş ve dijital kamera bağlı mikroskopla (Leica IL) görüntülenmiştir.....	150
Şekil 4.61. <b>K1</b> ve <b>K2</b> ' nin DNA parçalanması üzerine etkisi. Katlanarak büyüyen HeLa, C6 ve HT-29 hücreleri 37°C'de gece boyunca inkübe edildi, DNA izolasyonu ve DNA parçalanması agaroz jel elektroforezi ile görüntülenmiştir. <b>K1</b> ve <b>K2</b> DNA parçalanmasına sebep olmuştur (A- <b>K1</b> ; 1: DNA standardı; 2:HeLa kontrol; 3: HeLa+ <b>K1</b> ; 4:HT-29 kontrol; 5:HT-29+ <b>K1</b> ; 6:C6 Control; 7:C6+ <b>K1</b> . B- <b>K2</b> : 1:DNA standardı; 2:HeLa Kontrol; 3:HeLa+ <b>K2</b> ; 4:HT-29 Kontrol; 5:HT-29+ <b>K2</b> ; 6:C6 Kontrol; 7:C6+ <b>K2</b> ).....	151
Şekil 4.62. Saf kültürden yetiştirilen bakteriler (HPB:1-3-7-8-10) ve (HPB:15-28-37-40-41).....	154
Şekil 4.63. <b>K1</b> ve <b>K3</b> komplekslerinin bakteriler üzerinde oluşan inhibisyon zonları (HPB: 1-3-8-10-15-28-37-40-41).....	155

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 4.1. <i>hydeten</i> , <i>bishydeten</i> , <i>N-bishydeten</i> ve <i>edbea</i> içeren komplekslerin verim ve renkleri.....	53
Çizelge 4.2. X-ışını tek kristal yapıları aydınlatılan polimerik komplekslerin isimleri.....	56
Çizelge 4.3. <i>hydeten</i> ve <i>bishydeten</i> ligantlı komplekslerinin kızılötesi spektrum verileri .....	67
Çizelge 4.4. <i>N-bishydeten</i> ve <i>edbea</i> ligantlı komplekslerinin kızılötesi spektrum verileri .....	78
Çizelge 4.5. $[Ag(CN)_2]^-$ ve <i>hydeten</i> ligandı içeren komplekslerin termoanalitik verileri .....	83
Çizelge 4.6. $[Ag(CN)_2]^-$ ve <i>bishydeten</i> ligandı içeren komplekslerin termoanalitik verileri .....	89
Çizelge 4.7. $[Ag(CN)_2]^-$ anyonu ve <i>N-bishydeten</i> ligandı içeren komplekslerin termoanalitik verileri .....	96
Çizelge 4.8. $[Ag(CN)_2]^-$ ve <i>edbea</i> ligandı içeren komplekslerin termoanalitik verileri .....	103
Çizelge 4.9. $[Cd_2(hydeten)_2Ag_4(CN)_8]$ ( <b>K2</b> ) kompleksine ait kristalografik veriler .....	106
Çizelge 4.10. $[Cd_2(hydeten)_2Ag_4(CN)_8].H_2O$ ( <b>K2</b> ) kompleksine ait önemli bağ uzunlukları ve bağ açıları.....	108
Çizelge 4.11. $[Cd_2(hydeten)_2Ag_4(CN)_8].H_2O$ ( <b>K2</b> ) kompleksine ait hidrojen bağı verileri ( $\text{\AA}$ , $^\circ$ ).....	111
Çizelge 4.12. $[Cd(bishydeten)_{0.5}]_2[Ag(CN)_2]_4.3H_2O$ ( <b>K5</b> ) kompleksine ait bazı kristalografik veriler.....	112
Çizelge 4.13. $[Cd(bishydeten)_{0.5}]_2[Ag(CN)_2]_4.3H_2O$ ( <b>K5</b> )'e ait önemli bağ uzunlukları ve bağ açıları.....	114
Çizelge 4.14. $[Cd(bishydeten)_{0.5}]_2[Ag(CN)_2]_4.3H_2O$ ( <b>K5</b> )'e ait hidrojen bağ verileri.....	116
Çizelge 4.15. $Cd(N-bishydeten)_4[Ag(CN)_2]_8[Ag(CN)]_2$ ( <b>K9</b> ) kompleksine ait kristalografik veriler.....	118
Çizelge 4.16. $Cd(N-bishydeten)_4[Ag(CN)_2]_8[Ag(CN)]_2$ ( <b>K9</b> ) kompleksine ait önemli bağ uzunlukları ve bağ açıları.....	121
Çizelge 4.17. $Cd(N-bishydeten)_4[Ag(CN)_2]_8[Ag(CN)]_2$ ( <b>K9</b> ) kompleksine ait hidrojen bağı verileri ( $\text{\AA}$ , $^\circ$ ).....	123
Çizelge 4.18. $[Cd(edbea)_2][Ag(CN)_2]_2.H_2O$ ( <b>K12</b> ) kompleksine ait önemli bağ uzunlukları ve bağ açıları.....	125
Çizelge 4.19. $[Cd(edbea)_2][Ag(CN)_2]_2.H_2O$ ( <b>K12</b> ) kompleksine ait önemli bağ uzunlukları ve bağ açıları.....	127
Çizelge 4.20. $[Cd(edbea)_2][Ag(CN)_2]_2.H_2O$ ( <b>K12</b> ) kompleksine ait atomik koordinatlar.....	129
Çizelge 4.21. $[Cd(edbea)_2][Ag(CN)_2]_2.H_2O$ ( <b>K12</b> ) kompleksinde bulunan H bağları ( $\text{\AA}$ , $^\circ$ ).....	130
Çizelge 4.22. Komplekslerinin bakteriler üzerinde oluşturdukları disk difüzyon zon çapları (mm).....	156
Çizelge 4.23. Komplekslerin ve SCF antibiyotiğinin MIC değerleri.....	158

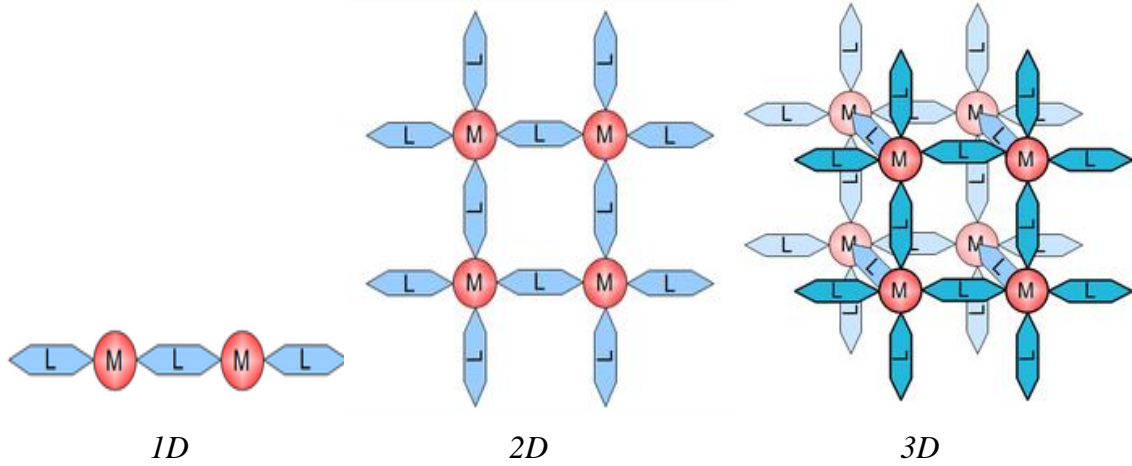
## 1. GİRİŞ

Hızla gelişen modern bilimin en önemli alanlarından birini kimya bilimi oluşturmaktadır. Kimyanın tarihi oldukça eski olsa da “modern kimya” için 18. y.y.’in sonları başlangıç kabul edilmektedir. Modern kimyanın babası olarak bilinen Lavosier 1789’da yazdığı “Temel Kimyaya Giriş” adlı kitapta kimyada bir devrime yol açmıştır. Artık bilinmektedir ki, hızlı bir gelişme süreci yaşayan kimya, maddenin olduğu her yerde vardır ve hayatın her alanını kapsar.

Kimyanın temel ve önemli bölümlerinden biri de anorganik kimyadır. Anorganik kimya terimi genel kimya ile eş anlamlı olarak kabul edilmekteydi. 1962 yılında Amerika Kimya Birliği (American Chemical Society) tarafından anorganik kimya dergisinin çıkarılmasıyla anorganik kimya alanı resmi bir kimya dalı olarak kabul edilmiştir. Anorganik kimya, karbon dışındaki elementlerin ve bileşiklerinin yapılarını, kimyasal ve fiziksel özelliklerini, tepkime verme eğilimlerini inceleyen bir bilim dalıdır. Hatta daha çok anorganik kimya kapsamında görülen organometalik kimya, organik ve anorganik birimleri bir araya getirmiş ve anorganik kimyanın tüm elementlerin kimyası olmasına yardımcı olmuştur. Organometalik kimyayı da içine alan ve oldukça önemli bir anorganik kimya sahası ise “Koordinasyon Kimyası”dır. Bir metal iyonunun (nadiren metal atomunun), organik veya anorganik molekül veya iyonlarca çevrelendiği bileşikler koordinasyon kimyasının çalışma alanına girmektedir.

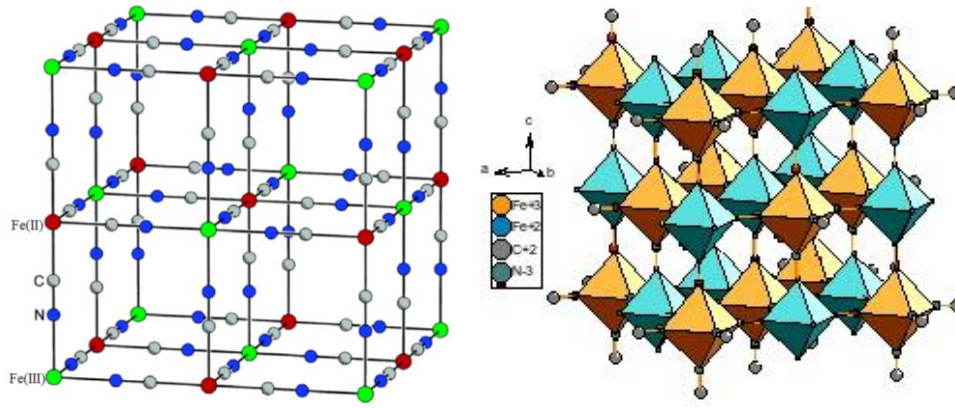
Koordinasyon kimyası alanında yapılan çalışmalar, 1893’de Alfred Werner’in kobalt amin klorürlerde, koordine ve iyonik klorürlerin ayrımını gerçekleştirmesi ve merkezi geçiş metal iyonunun nötral veya anyonik ligantlarla çevrelendiği koordinasyon bileşikleri için doğru yapıları önermesi ile hız kazanmıştır. Yaptığı çalışmalardan dolayı Werner, modern koordinasyon kimyasının babası olarak anılmaktadır. Bu gelişmeden sonra koordinasyon kimyası en fazla ilgi gören anorganik kimya alanlarından biri olmuştur.

Koordinasyon bileşiklerinde metal iyonlarının, uygun ligantlarla birbirlerine bağlanmasıyla farklı bir bileşik sınıfı olan koordinasyon polimerleri ortaya çıkmaktadır. Koordinasyon polimerleri, ligantlarla bağlanarak metal katyon merkezleri içeren makromoleküllerdir. Koordinasyon polimerleri, Şekil 1.1' de görüldüğü gibi 1, 2 veya 3 boyutlu olabilirler.



Şekil 1.1. Boyutlarına göre koordinasyon polimerleri

Sistematik olarak incelenen ilk koordinasyon polimeri,  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-CN-Fe}^{\text{II}}$  köprüleriyle oluşturulan  $\text{Fe}_7(\text{CN})_{18}(\text{H}_2\text{O})_x$  ( $14 \leq x \leq 16$ ) ( $\text{Fe}[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$ ) genel formüllü Prusya Mavisi'dir. Prusya Mavisi, 1704'de Berlin'de kumaş boyamacılığı yapan Heinrich Diesbach ve Johann Konrad Dippel tarafından kazara keşfedilmiştir ve bu yüzden Berlin Mavisi olarak da bilinmektedir (Şekil 1.2.) (Anonim, 2013a).



Şekil 1.2. Prusya mavisinin 3D'lu yapısı

### Siyanido ligandının koordinasyon polimerlerinin sentezindeki önemi

Bilim insanları, yakın geçmişe kadar yaptıkları çalışmalarda sadece çeşitli bileşikler sentezlemekte, “bu bileşikler ne işe yarayacak?” sorusunu ise cevapsız bırakmaktaydılar. Günümüz bilim insanları bu davranış tarzını geride bırakma çabası içine girmişlerdir. Artık bilim dünyasında, sentezlenen bileşiklerin sanayide kullanılabilirliğinin de belirlenmesi gerektiği düşüncesi hakim olmuş ve sentez çalışmalarıyla beraber bu yönde de çalışmalar yapılmaya başlanmıştır. Koordinasyon polimerleri bu düşünce tarzını benimseyen kimyacıların ilgisini çeken bileşiklerdir. Koordinasyon polimerlerinin sentezinde en önemli husus köprü ligandın seçimidir ve bu amaçla anorganik kimyacıların en sık tercih ettiği köprülerden biri siyanidometalat anyonlarıdır.

Hazırlanma ve tanımlanma konusunda koordinasyon polimerlerinin ilklerinden olan siyanido köprülü koordinasyon polimerleri, yapısal olarak ve uygulama açısından oldukça ilgi çekici bileşiklerdir. Bu polimerler; canlı taklit modeller (Veggel ve ark., 1994), kataliz, elektriksel iletkenlik, lüminesans, absorpsiyon, doğrusal olmayan optikler (*NLO*) ve moleküler manyetik materyaller (Kumar ve Goldberg, 1998; Keller ve Lopez, 1999; Groeneman ve ark., 1998) alanlarında umut verici uygulamalara imkan sağlayan bileşiklerdir. Siyanido köprülü bileşikler bu özelliklerinden dolayı kimyadan

materyal bilimine, hatta biyolojiye kadar farklı alanlardan bilim insanlarının ilgisini çekmektedir (Mukherjee ve ark., 2001).

Koordinasyon polimerlerinin sentezinde kullanılan ligantların taşınması gereken en önemli özellik, köprü kurabilme kabiliyetidir. Bu amaçla, iki veya daha fazla elektron verici atoma sahip çok dişli ligantlar veya çift karakterli ligantlar kullanılmalıdır. Genel olarak koordinasyon polimerlerinin oluşturulmasında, elektron verici özelliğe sahip azot ve oksijen atomları bulunduran ligantlar kullanılmaktadır (Munakata ve ark., 1999; Wu ve ark., 1999).

Siyanido (*CN*), koordinasyon polimerlerinin sentezinde yoğun olarak kullanılan ligantlardan biridir. Bu durumun sebeplerinden biri, çift karakterli *CN* ligandının farklı şekillerde bağlanabilmesidir.

*CN* grubu, metal atomuna karbon atomuyla bir uç ligant olarak bağlanabilirken, hem karbon hem azot atomlarını kullanarak  $\mu$ -köprü ligandı olarak da davranabilir (Černák ve ark., 2002). Ayrıca *CN* grubunun bazı organometalik bileşiklerde  $\mu_3$ -köprü ligandı olarak da davrandığı görülmüştür (Cotton ve ark., 1999). *CN* grubunun karbon ucu kuvvetli alan etkisi oluştururken, azot ucu aminden daha düşük ligant alan kuvvetiyle orta kuvvette bir ligant olarak davranır (Sharpe, 1976). Siyanidonun ikinci bir tercih sebebi, paramanyetik metal merkezler arasında köprü kurduğunda oda sıcaklığı mıknatıslarının yapımına imkân veren en uygun ligantlardan biri olmasıdır (Ohba ve ark., 1997; Parker ve ark., 2001; Zhong ve ark., 2000; Larionova ve ark., 2000; Coronado ve ark., 2002; Kou ve ark., 2003).

Fonksiyonel siyanido komplekslerinin sentezinde genellikle “tuğla ve harç” yöntemi kullanılmaktadır. Bu yöntem, biri uygun ligantlarla koordine olan merkez atomu (tuğla), bir diğeri siyanido kompleks anyonu (harç) olan yapı bloklarının birleştirilmesi ilkesine dayanır. Yapının bir yönde polimerleşebilmesi için tuğladaki merkez atomun koordinasyonunun doymamış olması ve boş koordinasyon merkezlerine sahip olması gerekmektedir. Bu yöntem ilk olarak oda sıcaklığında  $[\text{Fe}(\text{cyclam})](\text{ClO}_4)_3$  ve  $[\text{Fe}(\text{cyclam})\text{Fe}(\text{CN})_6]$  komplekslerinin sentezlenmesinde kullanılmıştır (Colacio ve ark., 1998).

*CN* anyonunun bir diğeri avantajı da polar karakter sergilemesi ve hidrojen bağı (*HB*) yapabilmesidir. *HB*, yapıların paketlenmesi, kararlı kılınması ve bazen de manyetik etkileşmeler oluşturulmasında önemli rol oynamaktadır (Orendáč ve ark.,

1995). Siyanido grubunun polar karakterinden dolayı, siyanido kompleksleri suda kolaylıkla çözünür ve bu sebeple sentezler çoğunlukla sulu ortamda yapılır (Černák ve ark., 2002). Sadece, organik ligantlar kullanıldığında, ligandı çözebilmek için veya bazı özel durumlarda metanol, etanol, asetonitril, DMF veya DMA gibi sudan farklı çözücülerin kullanımına gerek duyulabilmektedir (Černák ve Abboud, 2000; Re ve ark., 1996; Knoepfel ve ark., 1998). Bazı durumlarda da yapı tayininin gerçekleştirilmesi amacıyla tek kristal eldesi için çözücü karışımları kullanılmaktadır. Tüm bu sebeplerden dolayı  $CN^-$ , birçok geçiş metali için en etkili ligant olarak kabul edilmektedir.

Siyanido ligandının varlığında elde edilebilecek kompleks geometrileri şu şekilde verilebilir:

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

Bu siyanidometalat anyonları içerisinde koordinasyon sayısı dört ve altı olanlar daha yaygın olarak kullanılmaktadır (Pilkington ve Decurtins, 2003).

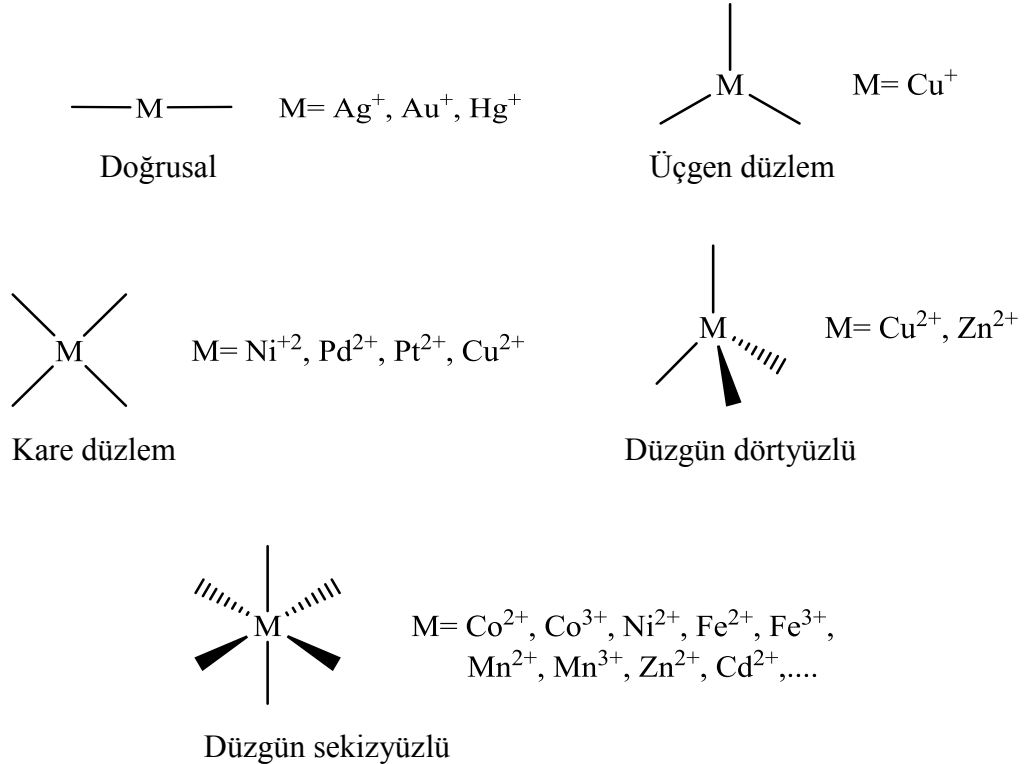
Koordinasyon sayısı iki olan siyanido komplekslerine örnek olarak doğrusal geometride bulunan  $[Ag(CN)_2]^-$  yapı bloğu ile oluşturulan bileşikler verilebilir. Literatürde bu yapı bloğu ile oluşturulan çok sayıda siyanido kompleksi mevcuttur (Kappenstein ve ark., 1988; Soma ve Iwamoto, 1996; Černák ve ark., 1993, 1998, 2002).

Tetrasiyanidometalat yapı bloğuyla oluşturulan dört koordinasyonlu yapılar için iki geometri mevcuttur. Bunlardan biri düzgün dörtyüzlü, diğeri ise kare düzlemdir. Kare düzlem geometri,  $d^8$  metal anyonları ile oluşturulan yapı blokları için karakteristiktir. Bu blok yapılar arasında  $[Ni(CN)_4]^{2-}$  anyonu, özellikle farklı türde inklüzyon ve Hoffmann-tipi klatrat bileşikleri oluşturabildiğinden  $[Pd(CN)_4]^{2-}$  ve

$[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$  anyonlarına nazaran kompleks sentezinde daha fazla kullanılmıştır. Hoffmann-tipi klatrat bileşikler Karadağ (2001) tarafından  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  anyonu  $\text{Co}^{\text{III}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Zn}^{\text{II}}$  ve  $\text{Cd}^{\text{II}}$  iyonları, di ve trietanolamin ligandları ile sentezlenen kompleksler örnek olarak verilebilir.

$[\text{M}(\text{CN})_4]^{2-}$  ( $\text{M}^{\text{II}}=\text{Ni}$ ,  $\text{Pd}$ ,  $\text{Pt}$ ) anyonunda bulunan siyanido gruplarının bir, iki, üç veya dördünün köprü oluşturabildiği görülmüştür (Černák ve ark., 2002). Siyanido gruplarının farklı sayılarda köprü özellik sergilediği komplekslerin özellikle  $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$  anyonu ile oluşturulduğu literatürde belirtilmiştir (Potočňák ve ark., 2006).

Siyanido bileşikleri, farklı geometrik düzende bulunan yapı blokları kullanılarak sentezlendiğinde çeşitli yapılar oluşturabildiği gibi kullanılan geçiş metalin yükseltgenme basamağına göre sahip olduğu koordinasyon sayısı ve geometriyle de farklılık gösterir. Bu metaller ve geometrileri Şekil 1.3' te gösterilmiştir. Geometrik olarak çeşitlilik gösteren bu bileşikler, fiziksel ve kimyasal olarak da farklı özellikler gösterir (Batten ve ark., 2009).



Şekil 1.3. Siyanido bileşiklerinde kullanılan geçiş metallerinin oluşturabildiği geometriler

Çeşitli yapılarda bulunabilen siyanido köprülü komplekslerin tek boyutlu sistemleri yapısal olarak bir yönde ilerleyerek değişik düzenlemelerde bulunabilir. Bu düzenlemeler doğrusal, zikzak, merdiven, şerit veya boru benzeri şekilde ilerleyen zincirlerden oluşur. Bu zincirlerde yapı blokları  $\mu_2$ -köprü siyanido gruplarıyla birbirine bağlanarak -K-A-K-A-K- şeklinde yapılar meydana getirir. Bu dizilimde K harfi katyonik bloğu temsil ederken; A harfi, siyanido kompleks anyonunu belirtir. *T* (*trans*), *C* (*cis*), *F* (*fac*) veya *M* (*mer*) sembolleri ise yapı bloğun merkez atomuna bağlı köprü siyanido gruplarının pozisyonlarını göstermek için kullanılır. Örneğin 2,2-*TT* tip zincir, bir boyutlu yapıda iki köprü siyanido grubunun katyon ve anyonda *trans* konumlarda bulunduğunu belirten bir sembol olduğunu belirtir (Černák ve ark., 2002). 2,2-*TT*, 2,2-*CT* ve 2,2-*CC* tip zincirlerde iki siyanido grubunun köprü görevi gördüğü çok sayıda kompleks mevcuttur. Bu zincir tipleri arasında 2,2-*TT* tip zincir daha yaygındır ve ilk olarak  $[\text{Ni}(\text{en})\text{Pd}(\text{CN})_4]$  (*en*= etilendiamin) kompleksinde görülmüştür (Ruegg ve Ludi, 1971). Diyamanyetik  $[\text{Cd}(\text{en})\text{Ni}(\text{CN})_4]$  bileşiğinin zincir yapısı 2,2-*CC* tipinde bulunurken, manyetik olarak dikkat çekici özellik gösteren  $[\text{Ni}(\text{bpy})\text{Ni}(\text{CN})_4]$  (*bpy*= bipyridin) bileşiği ise 2,2-*CT* tip zincir yapısındadır (Černák ve ark., 2002).

Son yıllarda, siyanido kompleksleri farklı boyutlarda bulunmaları ve paramanyetik merkez atom içermelerinden dolayı manyetik alanda çalışılan bir konu olmaya başlamıştır. Bu çalışmalarla siyanido grubu veya siyanido kompleks anyonunun, yapısal özellik yanında önemli ölçüde elektronik özellik sergilediği ve paramanyetik merkezlerde bulunan spinler arasında aracılık eden bir değişim yolu oluşturduğu belirlenmiştir. Ayrıca, bu komplekslerin yapısında bulunan siyanidometalat anyonları, diyamanyetik veya paramanyetik özellik gösterebilmekte ve bu anyonlar uygun metal iyonlarına koordine olduğunda manyetik düzenlenmenin yanında manyetik özellik gösteren çok boyutlu yapılar oluşturabilmektedir (Černák ve ark., 2002; Potočník ve ark., 2009).

### *Siyanido Komplekslerinin Kullanım Alanları*

Siyanido komplekslerinin gözenekli malzemeler, kataliz, iletkenlik, lüminesans, sensör ve manyetizma gibi farklı alanlarda kullanımları bulunmaktadır (Batten ve ark., 2009). İlerleyen kısımda bu kullanım alanları örneklerle beraber sırasıyla ele alınmıştır.

Gözenekli malzemeler, yapı yüzeylerinde bulunan boşluklar vasıtasıyla, çeşitli moleküllerin tersinir geçişini sağlayan kristal veya amorf katılardır. Gözeneklilik, fonksiyonel grup veya boyuta bağlı seçici tanıma, moleküler tanıma veya kataliz gibi zeolitik davranışlar için temel bir özelliktir. Bu özelliğe sahip üç boyutlu metal-organik gözenekli yapıların sentezlenebilmesi için yoğun çalışmalar yapılmaktadır (Janiak, 2003). Bir koordinasyon bileşiğinin gözenekli olması, metal-ligand iskeleti içinde boşluklar bulunduğu anlamına gelmektedir. Başlangıçta bu gözenekler, karşit iyon, çözücü molekülü veya serbest ligand gibi organik moleküller ile doludur. Bu konuk moleküller, gözeneklerin büyüklük ve şeklini belirlemede kalıp görevi görmektedirler (Janiak ve ark., 1995, 2000). İyonik konuk moleküller ise diğer yüklü türlerle yer değiştirebilmekte veya konak örgünün yükseltgenme basamağının değiştirilmesiyle yapıdan ayrılabilir (Abu-Shandi ve ark., 2003).

Polimerik yapı sergileyebilen siyanido kompleksleri çeşitli tipte konak-konuk sistemler (Kämper ve ark., 1979; Abrahams ve ark., 1990; Iwamoto, 1996) ve canlı taklit modeller (Iwamoto ve ark., 1993, 1995; Kitazawa ve ark., 1994) oluşturabilmekte ve bundan dolayı da bu kompleksler iyon değiştirici, moleküler elek veya gaz depolama malzemeleri olarak kullanılabilirler (Kämper ve ark., 1979). Örnek olarak siyanido lidandı ile hazırlanan  $M_3^{II}[\text{Co}^{III}(\text{CN})_6]_2$  ( $M^{II}=\text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd}$ ) komplekslerinin, kullanılan  $M^{II}$  iyonuna bağlı olarak hidrojen gazı depolama malzemesi olarak kullanılabilirleri belirtilmiştir (Chapman ve ark., 2005). Bir başka örnekte ise düzgün sekizyüzlü  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  iyonu ile düzgün dörtyüzlü  $\text{Zn}^{II}$  merkezlerinin siyanido köprüsüyle birbirine bağlanmasıyla oluşan  $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  siyanido kompleksinin,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  ve  $\text{C}_2\text{H}_4$  gazlarını absorbe edebildiği görülmüştür. Ayrıca, heksasiyanido- ve pentasiyanidonitrosil yapı bloklarıyla oluşturulan komplekslerin de gazları ayırmada kullanıldıkları belirtilmiştir (Batten ve ark., 2009).

Siyanido kompleksleri  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  ve  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  anyonları gibi doğrusal metal-siyanür köprüleriyle oluşturulduğunda gözenekli bir yapının elde edildiği görülmüştür.

Örnek olarak bir kuartz tipi yapıda oluşan  $[ZnAu_2(CN)_4]$  siyanido kompleksinin –NC-Au-CN- tipinde doğrusal bir dizilime sahip olması sebebiyle yapıda büyük boşlukların bulunduğu belirtilmiştir (Batten ve ark., 2009).

Bazı koordinasyon bileşiklerinin gözenekli yapıya sahip olması veya katalitik aktif geçiş metal merkezi içermeleri sebebiyle kataliz özellik gösterdikleri bilinmektedir (Janiak, 2003). Siyanido komplekslerinin de homo- ve heterobimetalik katalizörlerde öncül (precursor) olarak kullanıldığı belirlenmiştir.  $3D Zn_3[M(CN)_6]_2$  ( $M^{III}=Co, Fe$ ) ve  $2D Co(H_2O)_2[M(CN)_4].4H_2O$  ( $M^{II}=Ni, Pd, Pt$ ) siyanido kompleksleri, propilen oksidin polimerizasyon ve propilen oksitin  $CO_2$  ile poli(propilenoksit-co-propilenkarbonat) oluşum reaksiyonlarını katalizlediği belirtilmiştir (Batten ve ark., 2009).

Siyanido kompleksleri, yapılarında buldukları çözücü moleküllerine göre farklı renklerde görünür. Bu duruma örnek olarak, Co metalinin  $[Re_6S_8(CN)_6]^{4-}$  iyonu ile oluşturduğu siyanido kompleksi verilebilir. Bileşik,  $Co^{II}$  atomuna su molekülü bağlı olduğunda turuncu renkte, *THF* (tetrahidrofur) su ile yer değiştirdiğinde yeşil renkte ve dietileter ilavesiyle de mavi renk aldığı görülmüştür. Böylelikle belli çözücülerin varlığında renk değiştiren bu kompleksin çözücü sensörü olarak kullanılabilirliği belirlenmiştir (Batten ve ark., 2009).

Siyanido ligandıyla oluşturulan koordinasyon bileşikleri, moleküler tabanlı mıknatısların yapımında da kullanılmaktadır (Robin, 2005). Bu bileşiklerin manyetik özellik gösterebilmesi için paramanyetik merkez spinleri arasında bir etkileşim (eşleşme) olması gerekmektedir. Spin-spin etkileşimi, karakteristik bir sıcaklığın ( $T_c$ ) altında spin düzenlenmesine neden olur. Amaç, mümkün olduğu kadar yüksek bir  $T_c$  sıcaklığına sahip ve manyetik alan kaldırıldığında dahi sürekli manyetizasyona sahip moleküler yapılar elde etmektir. Bu malzemelerin manyetik özellik göstermesi, komşu paramanyetik merkezlerin, eşdeğer spinlerinin paralel eşleşmesi (ferromanyetizm) veya eşdeğer olmayan spinlerin antiparalel eşleşmesi (ferrimanyetizm) ile mümkündür. Bu eşleşme sayesinde yapı sıfırdan farklı bir spin değerine sahip olacak ve beklenen manyetik özelliği gösterecektir. Ayrıca, eşdeğer spinlerin antiparalel eşleşmesi de mümkündür ve bu durum malzemenin antiferromanyetik özellik göstermesini sağlar (Janiak, 2003).

Koordinasyon polimerlerinin manyetik özellik sergilemesi için, paramanyetik metal merkezlerin spinleri arasında bir etkileşim (eşleşme) olması gereklidir.

Koordinasyon bileşiklerinde metal merkezler doğrudan komşu olmadığından spin-spin etkileşimleri, köprü diyamanyetik ligandlar aracılığıyla gerçekleşmektedir. Metal merkezler arasında kuvvetli bir etkileşimin olabilmesi için kısa okso, siyanido ve azido köprülerine gereksinim duyulmaktadır. Bu nedenle, son dönemlerde polimerik metal-siyanido bileşiklerin manyetik özellikleri yoğun bir şekilde incelenmiştir (Yan ve ark., 2000; Bhattacharjee ve ark., 2001; Bellouard ve ark., 2002; Datta ve ark., 2003; Samanta ve ark., 2006; Rodríguez-Diéguez ve Colacio, 2007; Shen ve ark., 2008; Jana ve ark., 2009; Karadağ ve ark., 2009, 2012a, 2012b; Şenocak ve ark., 2010, 2011, 2013). Örneğin, tetrasiyanoetenid [ $tcne^- = CH(CN)_2C(CN)_2^-$ ] radikal anyon ligandıyla oluşturulan  $[Mn^{III}(porphyrin)(\mu-tcne^-)]$  veya  $[M^{II}(\mu_4-tcne^-)_2]$  (M= V, Mn, Fe, Co, Ni) genel formüllü köprülü komplekslerin manyetik özellik gösterdiği belirlenmiştir. Bu komplekslerden  $V(tcne^-)_x \cdot yCH_2Cl_2$  ( $x \sim 2$ ,  $y \sim 0,5$ ) kompleksinin oda sıcaklığında miknatis özellik sergilediği belirtilmiştir (Batten ve ark., 2009).

Siyanido komplekslerinin kullanım alanlarını belirleyen bir diğer önemli özelliği elektriksel iletkenliğidir. Koordinasyon bileşikleri, yapılarında kısa anorganik köprü ligand bulundurmaları sonucu iletkenlik özellik sergilerler. İletkenlik, metalin  $d$  orbitalleri ile kullanılan köprü ligandın  $\pi^*$  orbitallerinin etkileşiminden kaynaklanır (Chen ve Suslick, 1993; Batten ve ark., 2009).

Koordinasyon bileşiklerinin saf organik ligandlara göre termik kararlılıklarının yüksek olması sebebiyle lüminesans özellikleri de incelenmiştir. Lüminesans özellik, molekülde meydana gelen elektronik geçiş yoluyla yani liganttan metale yük transferiyle (LMCT) gerçekleşmektedir. Lüminesans bileşiklerin çoğu organik kromofor ligand içerir. Bu kromofor gruplar ışığı absorbe ederek metal iyonuna enerji aktarır ve bu enerjiyle elektron geçişi sağlanır (Robin, 2005).

$Ag^I$  kompleksleri, düşük sıcaklıkta lüminesans ışık yayan maddeler içerisinde en iyi bilinenlerdendir (Batten ve ark., 2009). Örneğin,  $[Ag_4Cd_2(tren)_2(CN)_{6,5}][Ag(CN)_{1,5}]$  bileşiğinin  $Ag \cdots Ag$  arasında oluşan arjentofilik etkileşime bağlı olarak lüminesans özellik gösterdiği görülmüştür (Zhang ve ark., 2002). Bir başka örnekte ise  $\{[M_2(\mu_2-L)(\mu_2-CN)_2(CN)_2] \cdot H_2O\}_n$  ( $M^{II} = Cd, Zn$ ;  $L = 1,4$ -bis(piridin-2-ilmetil)piperazin) komplekslerinin lüminesans özellikleri incelenmiş ve oda sıcaklığında emisyon spektrumları ölçülmüştür.  $Cd^{II}$  kompleksi,  $Zn^{II}$  kompleksi ve liganda ait emisyon spektrumlarında sırasıyla 396 nm ( $\lambda_{ex} = 315$  nm), 395 nm ( $\lambda_{ex} = 310$  nm) ve 389 nm ( $\lambda_{ex} =$

337 nm) değerlerinde emisyon bandları gözlemlenmiştir. Liganda ait emisyon spektrumunun, ligandın  $M^{II}$  ağır metal merkezlere koordinasyonundan dolayı kırmızıya kaydığı ileri sürülmüştür. Ayrıca, bu komplekslere ait fotoluminesans özelliğın liganttan liganda  $\pi \rightarrow \pi^*$  elektron geçişlerinden kaynaklanabileceğı belirtilmiştir (Zhang ve ark., 2007). Bu komplekslerin ölçülen emisyon değerlerinin önceden sentezlenen  $Zn^{II}$  ve  $Cd^{II}$  koordinasyon bileşikleri değerleriyle uyumlu oldukları görülmüştür (Chen ve ark., 2003; Omary ve ark., 2003; Wang ve ark., 2004; Ye, ark., 2005).

Siyanido kompleksleri çok fazla çalışılmamış olan  $Ag^I$  iyonu son 20 yıldır bilim insanları tarafından ilgi görmeye başlamıştır. Farklı ligant ve ikinci metal kullanılarak sentezlenen  $[Ag(CN)_2]^-$  içeren kompleksler, ilaç endüstrisinden polimer kimyasına kadar çok geniş bir kullanım alanı bulunmaktadır.

$Ag^I$  bileşiklerinin bu kadar geniş kullanım alanına sahip olmasından dolayı çeşitli ligantlarla  $Ag^I$  kompleksleri sentezlenip özellikleri incelenmektedir. Özellikle supramoleküler kimyanın bir kolu olan metal koordinasyon polimerlerinin sentezinde  $Ag^I$  diğer metallere oranla daha fazla seçildiğı görülmektedir.  $Ag^I$  ile hazırlanan koordinasyon polimerlerinin büyük ilgi görmesinin nedenleri şu şekilde açıklanabilir:

- ✓ Kolay hazırlanabilir olması,
- ✓  $Ag^I$  - verici atom arasındaki bağın yüksek labillığe sahip olması ve bunun koordinasyon polimerlerinin oluşumunu kolaylaştırması,
- ✓  $Ag^I$  polimerlerinde X-ışını kırınımı için uygun kristalleri elde etmenin daha kolay olması,
- ✓  $Ag^I$  etrafında doğrusal, üçgen düzlem, dörtyüzlü, üçgen çift piramit ve sekizyüzlü gibi oldukça farklı koordinasyonların görülmesidir (Schröder, 2001).

Hazırlanan bu polimerik komplekslerin özellikle moleküler elek hazırlanmasında kullanıldığı görülmektedir.  $Ag^I$  bileşiklerinin biyolojik aktivite ve luminesans özellik sergilemeleri bu bileşikler üzerine yapılan çalışmaların önemini artırmaktadır (Pyykkö, 1997). Bunlara uygun olarak yeni koordinasyon polimerlerinin sentez ve gelişimi amaçlanır.

Bu tezde;  $[M_x(\text{hydeten})_y\text{Ag}(\text{CN})_2].z\text{H}_2\text{O}$ ,  $[M_x(\text{bishydeten})_y\text{Ag}(\text{CN})_2].z\text{H}_2\text{O}$ ,  $[M_x(\text{N-bishydeten})_y\text{Ag}(\text{CN})_2].z\text{H}_2\text{O}$  ve  $[M_x(\text{edbea})_y\text{Ag}(\text{CN})_2].z\text{H}_2\text{O}$  ( $M = \text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Zn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cd}^{\text{II}}$ ; *hydeten* = *N*-(2-hidroksietil)-etilendiamin; *bishydeten* = *N,N'*-Bis(2-hidroksietil)-etilendiamin; *N-bishydeten* = *N,N*-Bis(2-hidroksietil)etilendiamin) ve *edbea* = 2,2'-(etilendioksi)bis(etilamin);  $x=1$  veya  $2$ ;  $y=1$  veya  $2$ ;  $z=0$  veya  $1$ ) genel formüllerine sahip bir monomerik ve oniki tane de polimerik yapı sentezlendi. Yapısal tanımlamaları; element analizi, ısı (termik) analizi ve spektroskopik [*IR*, *EPR* (**K4**, **K7** ve **K11**) ve *XRD* (**K2**, **K5**, **K9** ve **K12**)] teknikler ile yapıldı. Paramanyetik merkezli komplekslerin manyetik özellikleri 10-300 K aralığında manyetik duyarlılıkları incelenerek belirlendi. Ayrıca, bütün komplekslerin çeşitli gram pozitif ve gram negatif bakterilere etkileri ile bazı komplekslerin (**K1**, **K2**, **K4**, **K8**, **K11** ve **K12**) antikanserojen aktiviteleri çalışılarak biyolojik aktiviteleri araştırıldı.

## 2. KAYNAK ÖZETLERİ

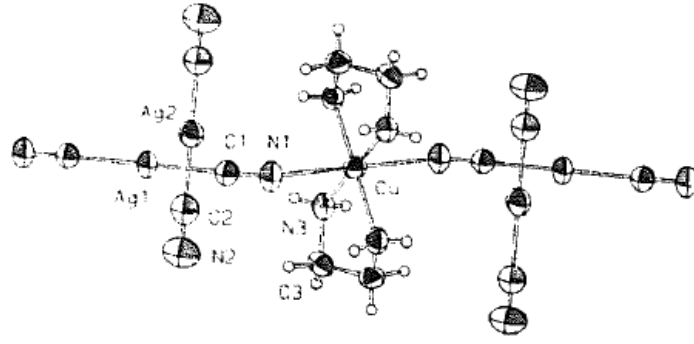
### 2.1. Siyanido-Köprülü Kompleksler

Siyanido köprülü kompleksler,  $M-C\equiv N$  veya  $M-C\equiv N-M'$  şeklinde dizilim gösteren ve  $1D$ ,  $2D$  ya da  $3D$  yapıda bulunabilen büyük moleküllerdir. Bu kompleksler, sentezlenerek yapıları aydınlatılan ve geniş kullanım alanlarına sahip oldukları belirlenen ilk koordinasyon bileşikleridir (Ludi ve Hügi, 1968; Sharpe, 1976; Černák ve ark., 2002).

1704 yılında kazara keşfedilen Berlin mavisi bileşiği ile gündeme gelen siyanido köprülü komplekslere karşı ilgi artmıştır. İlk zamanlarda yapılan çalışmalar özellikle nikel merkezli klatrat (kafes) bileşiklerinin sentezi,  $IR$  spektrumlarının incelenmesi ve  $X$ -ışını tek kristal yapılarının aydınlatılması üzerine yoğunlaşmıştır (Powell ve Rayner, 1949; Dows ve ark., 1961; Takayanagi ve ark., 1967; Ludi ve Hügi, 1968; Iwamoto, 1968; Takayanagi ve Watanabe, 1970; Nagata ve ark., 1971; Akyüz ve ark., 1973; Akyüz ve ark., 1974; Davies ve ark., 1974; Kuroda ve Sasaki, 1974; Mathey ve Mazieres, 1974; Kitaguchi ve ark., 1975; Mathey ve ark., 1977; Iwamoto ve ark., 1978; Roder ve ark., 1979; Davies ve ark., 1980; Nishikiori ve ark., 1980; Ribas ve ark., 1981; Alvarez ve ark., 1984). Takip eden yıllarda ise ilgi Fe merkezli komplekslere kaymıştır. Ayrıca yine bu yıllarda demir kompleksleri üzerine yoğunlaşılmasına bağlı olarak siyanido köprülü komplekslerin sıcaklığa bağlı manyetik özelliklerinin incelenmesine de başlanmıştır (Michiels ve ark., 1985; Altabef ve ark., 1985; Sileo ve ark., 1987; Burger ve ark., 1989; Knoepfel ve Shore, 1996; Yurdakul, 1997; Murugesan, 1999; Zhan ve ark., 1999; Gou ve ark., 1999; Ferbinteanu, 1999). Bu bölümde özellikle  $Ni^{II}$ ,  $Cu^{II}$ ,  $Zn^{II}$  ve  $Cd^{II}$  merkezli siyanido köprülü  $Ag^I$  ve *hydeten*, *bishydeten*, *N-bishydeten*, *edbea* ligantları kullanılarak sentezlenen komplekslerin 1998 yılından itibaren yapılan çalışmalar ayrıntılı olarak incelenmiştir.

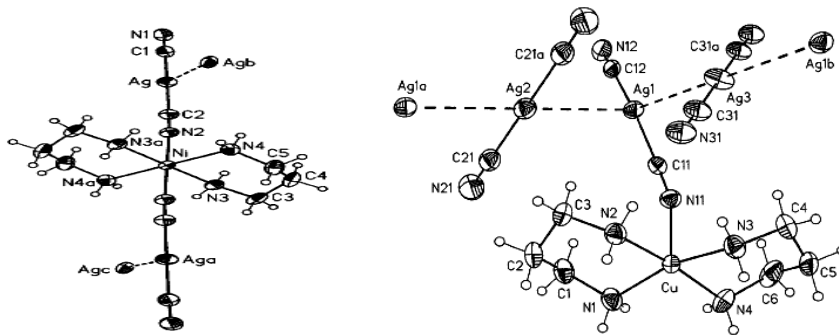
1,2-diaminoetan (*en*) ligandı kullanılarak hazırlanan  $Cu^{II}$  merkezli kompleks yapısının, serbest düzlemsel  $[Ag(CN)_2]^-$  anyonları ve ikinci tip düzlemsel disiyanidoarjantat türlerince bağlanan paramanyetik bakır atomları içeren  $[-Cu(en)_2-NC-Ag-CN-]$  sonsuz katyonik zincirlerinden oluştuğu ve bakır atomunun geometrisi,

ekvatoriyel düzlemde iki adet şelatlayıcı *en* molekülünün azot atomları ve eksen pozisyonlarında N-bağlı köprü siyanido gruplarıyla uzamış tetragonalbipiramit geometri sergilediği Černák ve arkadaşları (1998) tarafından rapor edilmiştir (Şekil 2.1.).



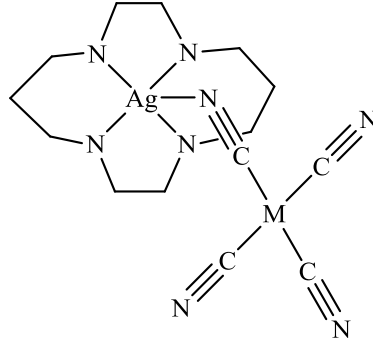
Şekil 2.1. *en* ligandı kullanılarak hazırlanan bakır merkezli kompleks

Černák ve arkadaşları (2000) tarafından 1,3-diaminpropan (*tn*) ligandı kullanılarak sentezlenen nikel ve bakır merkezli kompleksin sentezi, spektroskopik özellikleri ve manyetik özellikleri incelenmiş ve ayrıca *tn* ligandının kullanıldığı komplekslerin X-ışını tek kristal yapıları çözümlenmiştir (Şekil 2.2.). Bu çalışmada, sıcaklığa bağlı manyetik duyarlılıkları çalışılan komplekslerin antiferromanyetik özellik sergilediği ortaya çıkarılmıştır. Ayrıca bu komplekslerde ki arjentofilik etkileşim sonucu oluşan Ag...Ag mesafesi 3.091- 3.139 Å olarak rapor edilmiştir.



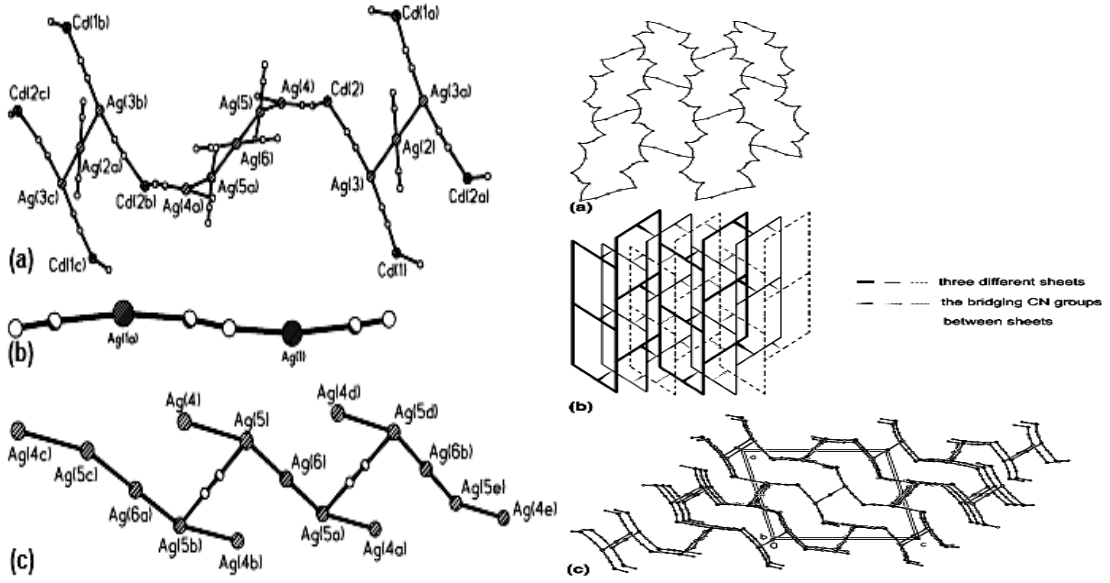
Şekil 2.2. *tn* ligandı kullanılarak hazırlanan nikel ve bakır merkezli kompleksler

Munakata ve arkadaşları (2001) tarafından sentezlenen  $[Ag(cyclam)M(CN)_2(\mu-CN)_2]_n$  ( $M^{II} = Pd, Pt$ ; *cyclam* = 1,4,8,11-tetraazasiklotetradekan) genel formüllü kompleksler (Şekil 2.3.), moleküller arası hidrojen bağlarının oluşumuyla 3D ağlar meydana getiren 1D zigzag zincirlerinden ibarettir. Sentezleri, spektral ve manyetik özellikleri de rapor edilen bu komplekslerin zayıf antiferromanyetik spin eşleşmesine sahip bimetalik  $Ag^{II}$  koordinasyon polimerlerinin ilk örnekleri oldukları belirtilmiştir.



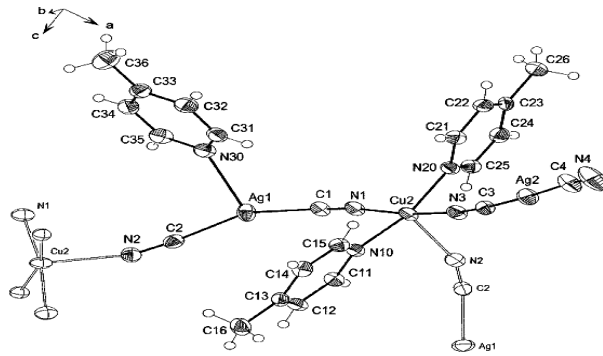
Şekil 2.3.  $[Ag(cyclam)M(CN)_2(\mu-CN)_2]_n$  ( $M = Pd, Pt$ ) kompleksinin yapısı

$[Ag_4Cd_2(tren)_2(CN)_{6.5}][Ag(CN)_{1.5}]$  (*tren* = tris(2-aminoetil)amin) kompleksinin tek kristal yapısını inceleyen Zhang ve arkadaşları (2002) iki boyutlu tabakaların birbirine trimerik metal ipleri yani Ag-Ag-Ag vasıtasıyla bağlandığını ve böylece üç boyutlu ağ oluşturduğunu rapor etmişlerdir (Şekil 2.4.). Ayrıca bu bileşikte  $d^{10}-d^{10}$  etkileşiminin metal-metal toplanmasında çok önemli rol oynadığı, yapı taşları olarak oligosiyanimetalik anyonların anormal metal şeritlerini içerdiğine değinmişlerdir.



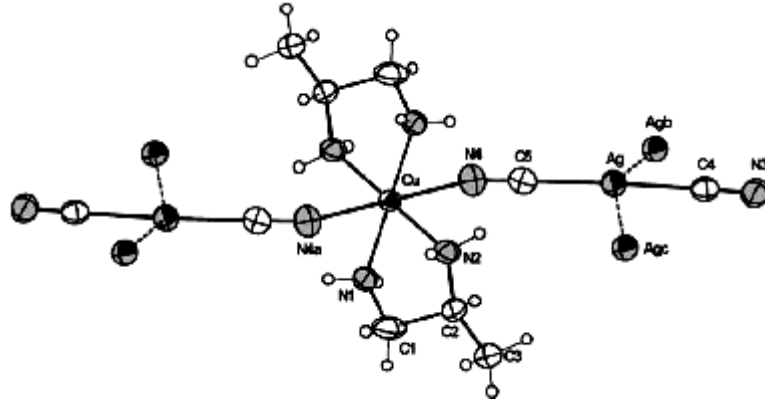
Şekil 2.4.  $[Ag_4Cd_2(tren)_2(CN)_{6.5}][Ag(CN)_{1.5}]$  siyanido köprülü kompleks

4-metilpiridin (*4-Mepy*) ligandı ve geçiş metalleri ile oluşturulan  $Cu^{II}(4-Mepy)_2Ag_2(CN)_4$  (1) ve  $Cu^{II}(4-Mepy)_3Ag_{2-x}Cu^I_x(CN)_4$  (2) kompleksler Triščíková, Potočnák ve Chomič (2003) tarafından rapor edilmiştir. X-ray, spektral ve termik özellikleri çalışılan komplekslerin bozunma basamakları incelenmiştir. Bir merdiven yapısı oluşturmak üzere alışılmamış kısa Ag...Ag mesafelerine (2.9264(5) Å) sahip olan ve pozisyonları kısmen  $Cu^I$  iyonları tarafından %7 oranında işgal edilen kompleks (2)'de iki komşu zincir, köprü disiyanidoarjentat anyonlarının  $Ag^I$  atomları arasındaki arjentofilik etkileşimlerle bağlandığını rapor etmişlerdir (Şekil 2.5.).



Şekil 2.5.  $Cu(4-Mepy)_3Ag_{1.93}Cu_{0.007}(CN)_4$  kompleksi

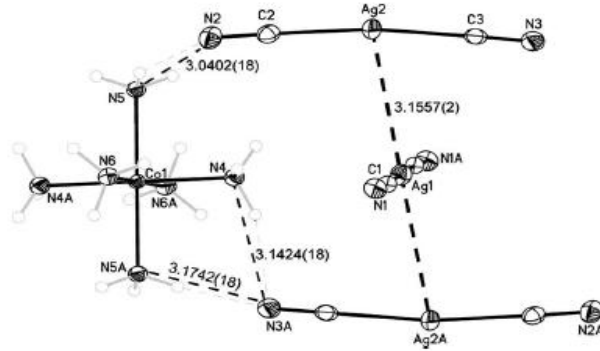
Triščíková ve arkadaşları (2004) tarafından sentezlenen  $\text{Cu}(\text{pn})_2\text{Ag}_2(\text{CN})_4$  (CPAC;  $\text{pn}$ =1,2-diaminopropan) kompleks (Şekil 2.6.), kimyasal analiz, IR, UV-VIS spektroskopisi ve manyetik incelemelerle karakterize edilmiştir. CPAC'nin kristal yapısı, hidrojen bağları ve arjentofilik etkileşimlerle bağlanan trinükleer  $\text{NC-Ag-CN-Cu}(\text{pn})_2\text{-NC-Ag-CN}$  moleküllerinden oluştuğunu ( $\text{Ag}\dots\text{Ag}=3.26141(16)\text{\AA}$ ) ve manyetik özelliğini 2 K'nin altında Curie Kanunu ile tanımlamasını yapmışlardır.



Şekil 2.6. Trinükler  $\text{Cu}(\text{pn})_2\text{Ag}_2(\text{CN})_4$  kompleksi

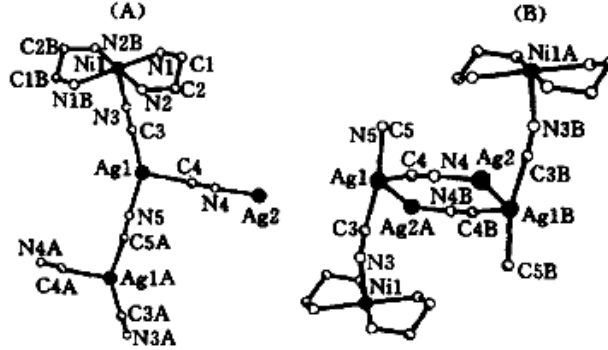
1,3-diaminopropane ( $tn$ ), 1,2-diaminopropane ( $pn$ ) ve 1,4-diaminobutane ( $dabn$ ) ligantları ile sentezlenen  $\text{Cu}(\text{tn})_2\text{Ag}_2(\text{CN})_4$  (I),  $\text{Cu}_{8-x}\text{Ag}_x(\text{tn})_3(\text{CN})_{10}$   $x=0.25$  (II),  $\text{Cu}(\text{pn})_2\text{Ag}_2(\text{CN})_4$  (III) ve  $\text{Cu}_2(\text{dabn})_2(\text{NH}_3)\text{Ag}_4(\text{CN})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (IV) disiyanoarjentatların spektral ve termal özellikleri Triščíková ve arkadaşları (2004) tarafından rapor edilmiştir.

Pham ve arkadaşları (2005) tarafından sentezlenen  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Ag}(\text{CN})_2]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ve  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Ag}(\text{CN})_2]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  komplekslerinde üç anyonun lineer bir  $\text{M}'\dots\text{M}'\dots\text{M}'$  düzenlenme oluşturmak üzere arjentofilik etkileşimlerle bağlandıklarını (Şekil 2.7.), kristallerdeki katyonların hidrojen bağı verici su moleküllerinin ise alıcı olarak davrandığı lineer düzenlemeleri nasıl oluşturduğunu göstermiş ve bu  $[\text{M}(\text{NH}_3)_6][\text{M}'(\text{CN})_2]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  tuzlarının hiçbirinin oda sıcaklığında veya 77 K'de herhangi bir lüminesans özellik göstermediklerini rapor etmişlerdir.



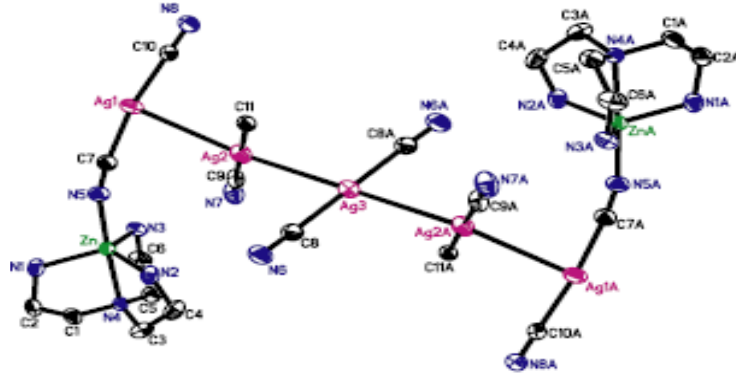
Şekil 2.7.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Ag}(\text{CN})_2]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kompleksi

$\text{Ni}(\text{en})_2\text{Ag}_3(\text{CN})_5$  ( $\text{en}$  = etilendiamin) kompleksinin tek kristal yapısını inceleyen Wang ve arkadaşları (2006), kompleksin gümüş-gümüş etkileşimleri ve köprü siyanido grupları vasıtasıyla 3D yapıya sahip olduğu (Şekil 2.8.) ve bu kompleksin katı halde oda sıcaklığında arjentofiliklik etkileşimden dolayı ilginç luminesans özellikler sergilediğini göstermişlerdir.



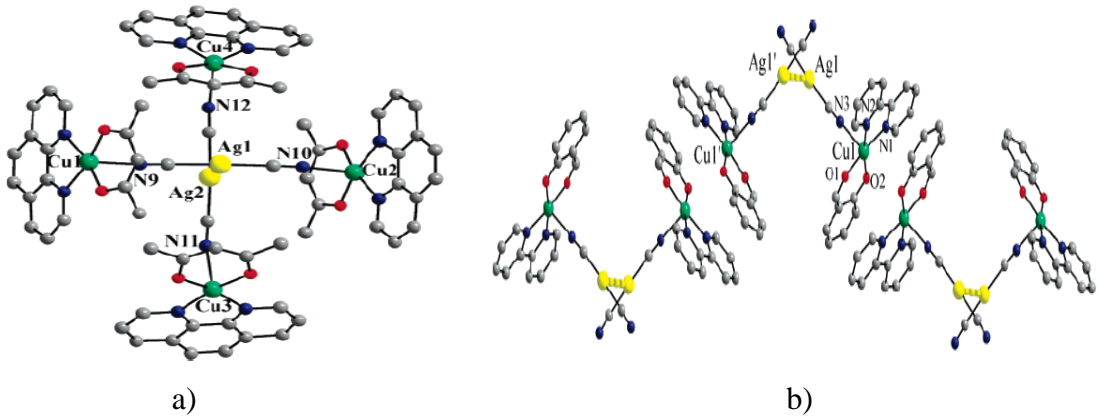
Şekil 2.8.  $\text{Ni}(\text{en})_2\text{Ag}_3(\text{CN})_5$  kompleksin moleküler yapısı ve kompleksde yer alan sekizli halka

Zhang ve arkadaşları (2006) tarafından sentezlenen,  $[\text{Ag}_5\text{Zn}_2(\text{tres})_2(\text{CN})_9]$  ( $\text{tres}$ =tri(2-aminoetil)amin) heterobimetalik koordinasyon polimerinde (Şekil 2.9.) doğrusal pentamerik birimin disiyanidoarjentat iyonlarının  $d^{10}$ - $d^{10}$  etkileşimleri sonucu birleşerek bloklar oluşturduğunu ve katı halde 376 nm aralığındaki emisyon pik ile kuvvetli luminesans özellik sergilediğini göstermişlerdir.



Şekil 2.9.  $[Ag_5Zn_2(tres)_2(CN)_9]$  kompleksin moleküler yapısı

*Acac*, *phen*, *sal* ve *bipy* ligantlarını kullanarak sentezlenen,  $[\{Cu(acac)(phen)\}_2\{Ag(CN)_2\}]^+$  (a) ve  $[\{Cu(sal)(bipy)\}\{Ag(CN)_2\}]$  (b) komplekslerinin tek kristal yapısını inceleyen Madalan ve arkadaşları (2006), (a) kompleksinin trinükleer ızgara görünümlü bir katyon, (b)' ninde zigzag zincirli şeklinde supramoleküler bir kompleks olduğunu rapor etmişlerdir (Şekil 2.10.). Ayrıca bu komplekslerin istiflenmesinde arjentofilik etkileşimin yanı sıra  $\pi$ - $\pi$  istiflenmesi ve  $d^{10}$ - $d^{10}$  etkileşmelerinin büyük rol oynadığını belirtmişlerdir.  $[\{Cu(acac)(phen)\}_2\{Ag(CN)_2\}]^+$  kompleksinde Ag...Ag mesafesinin, 3.2789(10)Å olduğunu ve  $[\{Cu(sal)(bipy)\}\{Ag(CN)_2\}]$  kompleksinde 2.9708(5) Å olduğunu rapor etmişlerdir.



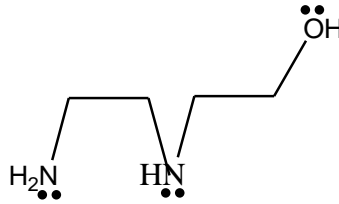
Şekil 2.10. a)  $[\{Cu(acac)(phen)\}_2\{Ag(CN)_2\}]^+$  ve b)  $[\{Cu(sal)(bipy)\}\{Ag(CN)_2\}]$  komplekslerinin moleküler yapısı

## 2.2. Çalışmada Kullanılan Nötral Ligantlar ve Bunların Literatür Araştırması

*Hydeten*, *bishydeten*, *N-bishydeten* ve *edbea* ligantlarının her biri, etanol ve metanolde yüksek çözünürlük sergilemektedirler. Yapılan literatür incelemesinde, bu ligantların kompleks sentezinde çok fazla kullanılmadığı anlaşılmıştır. Bu bölümde ligantların koordinasyon davranışı ve sentezlenen kompleksleri incelenmiştir.

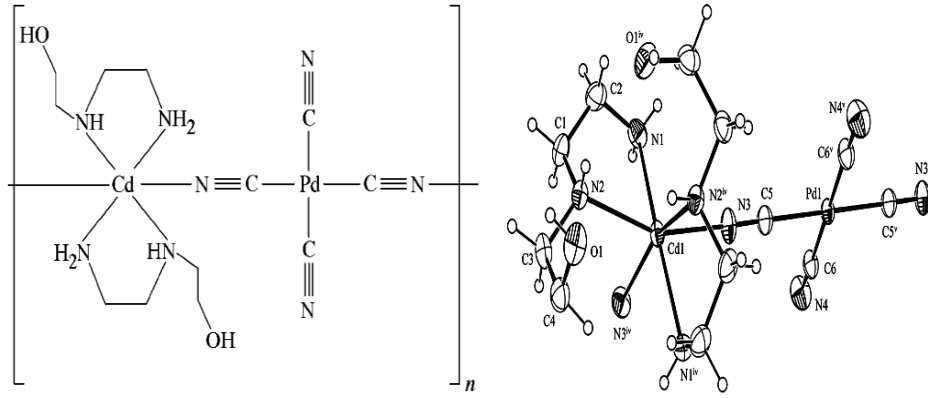
### 2.2.1. *N*-(2-hidroksietil)-etilendiamin [2-(2-aminoetilamino)-etanol] (*hydeten*)

*Hydeten* ligandı oda sıcaklığında renksiz bir sıvı olup kaynama noktası 238-240 °C ve molekül ağırlığı 104,15 g/mol' dür (Anonim, 2013b). *Hydeten* ligandı, iki azot bir oksijen olmak üzere üç elektron verici atoma sahiptir (Şekil 2.11.).

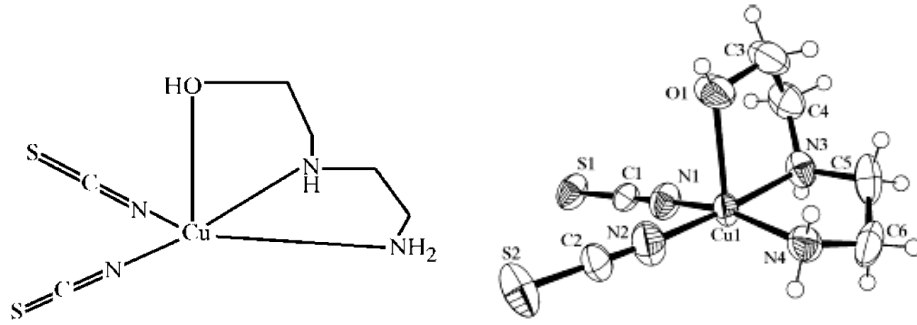


Şekil 2.11. *hydeten* ligantının açık yapısı

*Hydeten* ligandı potansiyel olarak üç farklı atomu ile metale koordine olabilecek yapıda bir liganttır. Ligandın iki azot atomu üzerinden metale koordine olması en olası durumdur ve böylece iki dişli bir ligant olarak davranarak şelat kompleksler oluşturur. Bilindiği gibi bir ligandın metale birden fazla atomu ile koordine olması kompleksin kararlılığını artırır. *Hydeten* için nadir görülen bir durum ise, üç dişli ligant olarak davranmasıdır. Bu ligandın iki ve üç dişli olarak davrandığı iki farklı kompleks şekil 2.12. ve 2.13'de verilmiştir.

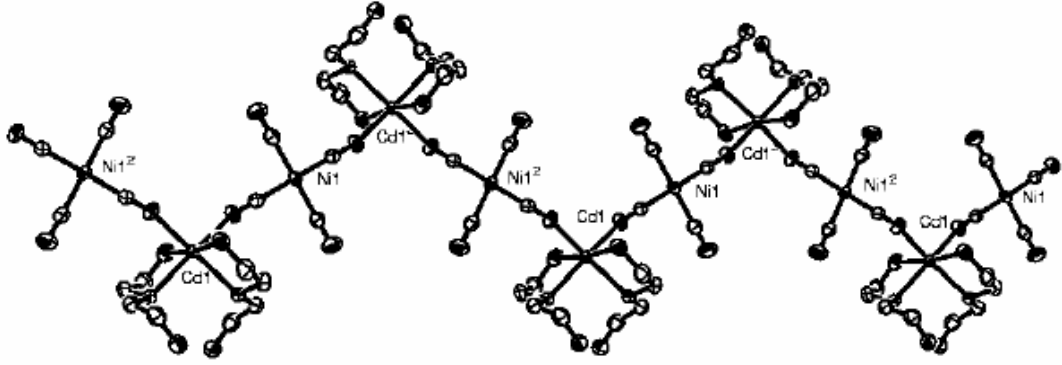


Şekil 2.12. *hydeten* ligandının iki dişli olarak davrandığı  $[Cd(hydeten)_2Pd(CN)_4]$  kompleksinin moleküler yapısı (Karadağ ve ark., 2006)



Şekil 2.13. *hydeten* ligandının üç dişli olarak davrandığı bir örnek (Paşaoğlu ve ark., 2005)

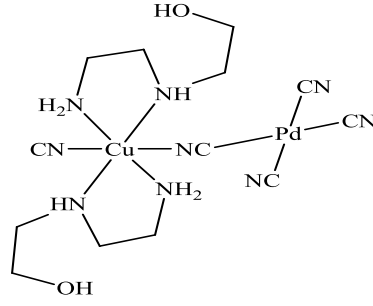
Karadağ ve arkadaşları (2004), *N*-(2-hidroksietil-etilendiamin) (*hydeten*) ligandını kullanarak sentezledikleri  $[Cd(hydeten)_2Ni(CN)_4]$  kompleksinin tek kristal yapısını aydınlatmış ve kompleksin 2,2-*CT* zincir yapısında olduğunu ortaya çıkarmışlardır (Şekil 2.14.). Literatürde bu tip zincir yapıyı sergileyen ilk siyanido köprülü  $Cd^{II}$  kompleksi olduğu belirtilen bileşikte, polimer zincirleri *hydeten* ligandının amin grupları ve oksijenleri arasında oluşan *HB* etkileşimlerine bağlanmaktadır. Karadağ ve arkadaşları (2006) yaptıkları bir başka çalışmada ise, aynı genel formüle sahip  $Zn^{II}$  kompleksinin sentezini gerçekleştirip spektroskopik ve termik özelliklerini incelemişlerdir.



Şekil 2.14.  $[\text{Cd}(\text{hydeten})_2\text{Ni}(\text{CN})_4]$  kompleksi

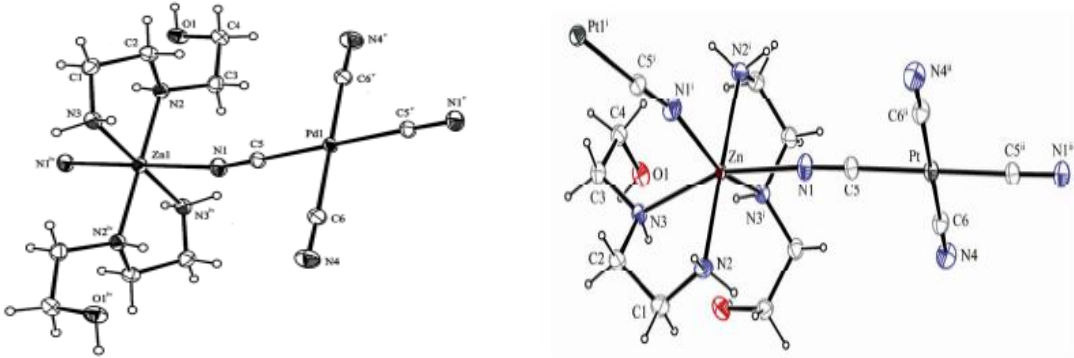
$[\text{M}(\text{hydeten})_2\text{Pd}(\text{CN})_4]$  ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Zn}$  ve  $\text{Cd}$ ) genel formüllü iki kompleksin termik bozunma basamakları inceleyen Yakuphanoğlu ve arkadaşları (2006), beklendiği gibi  $\text{Cd}^{\text{II}}$  merkezli kompleksin termik kararlılığının  $\text{Zn}^{\text{II}}$  merkezli olandan daha yüksek olduğunu görmüşlerdir. Ayrıca bu çalışmada *DTA* ve *TG* verileri kullanılarak komplekslerin çeşitli termik parametreleri de (aktivasyon enerjisi, entalpi, termik kararlılık... v.b.) hesaplanmıştır.

$[\text{M}(\text{hydeten})_2\text{Pd}(\text{CN})_4]$  ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni}$  ve  $\text{Cu}$ ) genel formüllü komplekslerinin sentezi gerçekleştirilerek termik ve spektroskopik özellikleri (*IR* ve *UV<sub>gör</sub>*) incelenmiştir (Karadağ, 2007). Ayrıca uygun kristali elde edilen  $\text{Cu}^{\text{II}}$  merkezli kompleksin *X*-ışınları tek kristal yapısı belirlenmiş ve  $[\text{Zn}(\text{hydeten})_2\text{Pd}(\text{CN})_4]$  kompleksiyle benzer zincir yapısına sahip olduğu görülmüştür (Şekil 2.15.). Her iki kompleksin *UV<sub>gör</sub>* bölge spektrumlarında paramanyetik metal merkezlerin ( $\text{Ni}^{\text{II}}$  ve  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ) *d-d* geçişlerine karşılık gelen bandlar gözlemlenmiştir. Ayrıca termik analiz eğrilerinden elde edilen ilk bozunma sıcaklıklarına dayanılarak  $\text{Ni}^{\text{II}}$  merkezli kompleksin  $\text{Cu}^{\text{II}}$  merkezli olandan daha kararlı olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 2.15.  $[\text{Cu}(\text{hydeten})_2\text{Pd}(\text{CN})_4]$  kompleksi

Karadağ ve arkadaşları,  $\text{Pd}^{\text{II}}$  (2007) ve  $\text{Pt}^{\text{II}}$  (2008) merkezli siyanido köprülü polimerik yapılar sentezlemiş ve bunların yapılarını aydınlatarak çeşitli özelliklerini incelemişlerdir. Bu komplekslerden  $[\text{Zn}(\text{hydeten})_2\text{Pd}(\text{CN})_4]$  2,2-*TT* zincir yapısında olduğu tespit edilmiştir (Şekil 2.16.).  $[\text{Zn}(\text{hydeten})_2\text{Pt}(\text{CN})_4]$  genel formüllü komplekslerde ise tam tersi yönelmenin söz konusu olduğu ve bu durumun, metal iyonlarının yarıçap oranlarından kaynaklanmış olabileceği belirtilmiştir. Komplekslerin tamamında oluşan *HB* etkileşimleri 3D yapının oluşmasını ve kararlığın artmasını sağlamıştır.



Şekil 2.16.  $[\text{Zn}(\text{hydeten})_2\text{Pd}(\text{CN})_4]$  ve  $[\text{Zn}(\text{hydeten})_2\text{Pt}(\text{CN})_4]$  kompleksleri

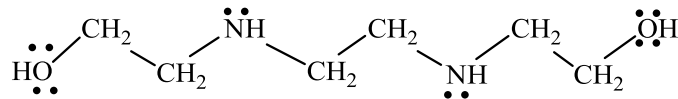
[Zn(*hydeten*)<sub>2</sub>Pd(CN)<sub>4</sub>] kompleksine Cu<sup>II</sup> katkılanmasıyla oluşan yapının *EPR* ve optik absorpsiyon spektroskopisi, Karabulut ve arkadaşlarınca (2008) çalışılmıştır. *EPR* spektroskopisi neticesinde Cu<sup>II</sup> iyonlarının Zn<sup>II</sup> iyonlarıyla yer değiştirdiği ve aksiyel simetride oktahedral kompleks oluşturduğu anlaşılmıştır. Optik spektroskopisiyle de aksiyel simetriyi destekleyen iki band (322 ve 634 nm) elde edilmiştir.

[M(*hydeten*)<sub>2</sub>Pt(CN)<sub>4</sub>] (M<sup>II</sup>= Ni ve Cu) genel formüllü iki kompleksi sentezleyen Karadağ ve grubu (2009), bakır merkezli olanın *X*-ışını tek kristal yapısını aydınlattığında daha önce sentezledikleri [Cu(*hydeten*)<sub>2</sub>Pd(CN)<sub>4</sub>] kompleksiyle özdeş yapıya sahip olduğu ortaya çıkarmışlardır. Kompleksin komşu zincirlerinin *hydeten* ligantları arasında oluşan hidrojen bağları 3*D* ağların oluşumunu sağlamaktadır. Ayrıca 10-305 K sıcaklık aralığında gerçekleştirilen manyetik ölçümler kompleksin antiferromanyetik davranış sergilediğini ortaya koymuştur (Karadağ ve ark., 2009).

Ayrıca literatürde *hydeten* ligandının kanser tedavisinde kullanılan Pt(II) komplekslerinde önemli işlevlere sahip olabileceğine ilişkin çalışmalar bulunmaktadır (Sharma ve Mclaughlin, 2004; Jolley ve ark., 2001).

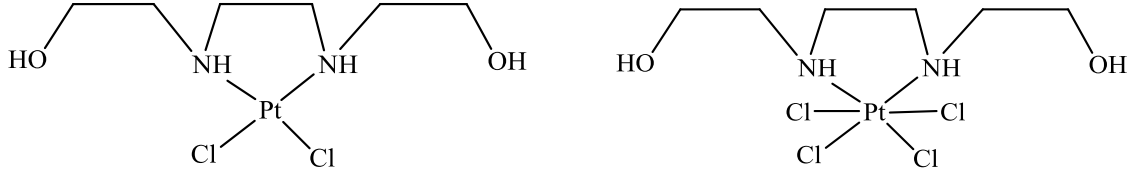
### 2.2.2. *N,N'*-Bis(2-hidroksietil)etilendiamin (*bishydeten*)

*Bishydeten* ligandı oda sıcaklığında sarı-krem renkli katı halde bulunmakta olup, 98-100°C aralığında erimektedir. Molekül ağırlığı 148,21 g/mol dür (Anonim, 2013c). *bishydeten* potansiyel olarak dört elektron verici atoma sahip olan bir liganttır (Şekil 2.17.).



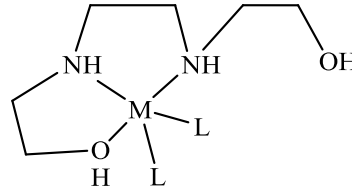
Şekil 2.17. *bishydeten* ligantının açık yapısı

*Bishydeten* ligandı her iki azot ucunu kullanarak iki dişli ligant olarak davranabilmektedir (Jolley ve ark., 2001; Galanski ve ark., 2002) (Şekil 2.18.).



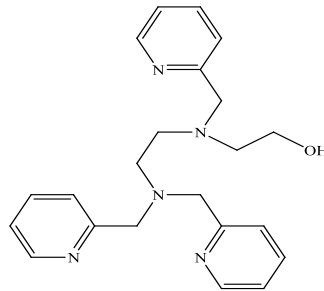
Şekil 2.18. *bishydeten* ligandının iki dışli koordinasyonu

İki azot ve bir oksijen ucunu kullanan *bishydeten* metal merkezlere üç dışli olarak da koordine olabilmektedir (Xie ve ark., 2002) (Şekil 2.19.).



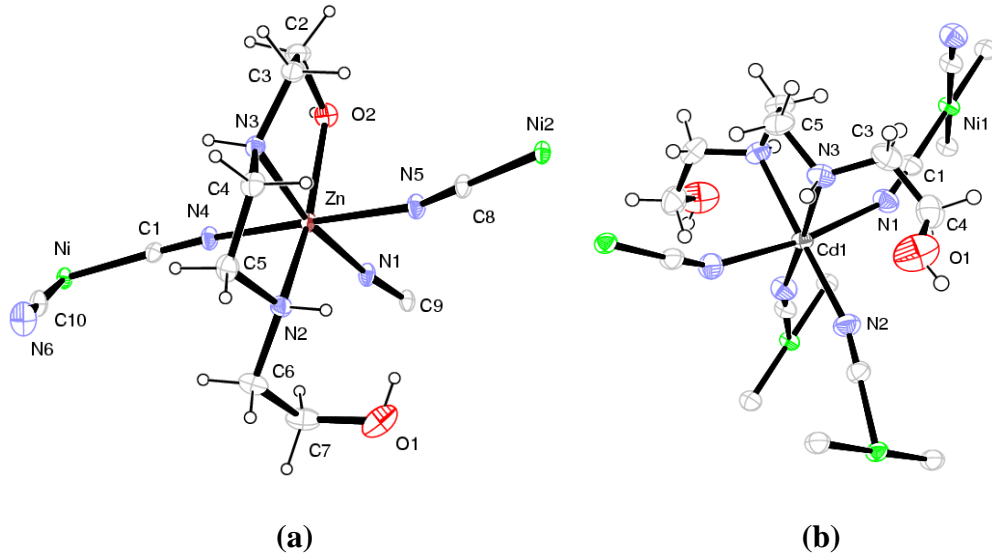
Şekil 2.19. *bishydeten* ligandının üç dışli koordinasyonu

Yapılan literatür incelemesinde, *bishydeten* ligandının tıpta antitümör ilaç olarak kullanılan platin komplekslerinin yapısında yer aldığı görülmüştür (Galanski ve ark., 2002; Jolley ve ark., 2001). Ayrıca, organik bileşiklerin oksidasyonunda potansiyel katalizör olarak davranabilen  $[Fe(etOHtpen)Cl]PF_6$  gibi demir kompleksleri için ligant sentezinde kullanılmıştır (Hazell ve ark., 2002) (Şekil 2.20.).



Şekil 2.20. *etOHtpen* ligandının açık yapısı

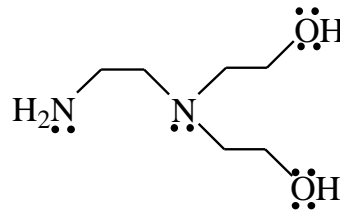
Şenocak ve arkadaşları (2010),  $[\text{Zn}(\text{bishydeten})\text{Ni}(\text{CN})_4]$  ve  $[\text{Cd}(\text{bishydeten})\text{Ni}(\text{CN})_4]$  komplekslerini sentezleyerek çeşitli özelliklerini incelemişlerdir. Şekil 2.21’de ORTEP yapısı verilen komplekslerden Zn-Ni kompleksinde *bishydeten*’in üç dişli (*N*-, *N*'-, *O*-) ligant olarak davrandığı siyano köprülü polimer yapısına sahiptir. Yine polimerik yapıya sahip Cd-Ni kompleksinde *bishydeten* farklı olarak  $\text{Cd}^{\text{II}}$ ’ye iki dişliyle (*N*-, *N*'-) koordine olmuştur.



Şekil 2.21 . (a)  $[\text{Zn}(\text{bishydeten})\text{Ni}(\text{CN})_4]$  ve (b)  $[\text{Cd}(\text{bishydeten})\text{Ni}(\text{CN})_4]$  kompleksi

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

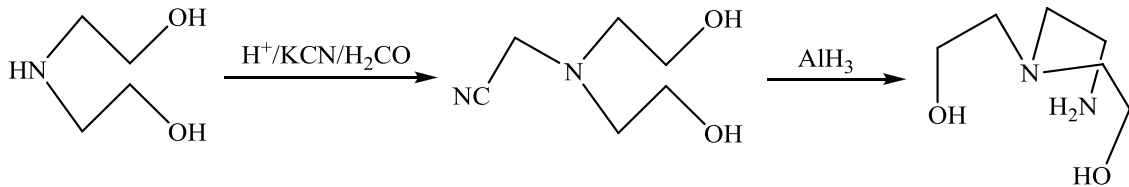
*N*-*bishydeten* ligandı oda sıcaklığında renksiz sıvı halde bulunmakta olup, molekül ağırlığı 148,21 g/mol dür. (Anonim, 2013d). *N*-*bishydeten* ligantıda *bishydeten* ligantında olduğu gibi potansiyel olarak dört elektron verici atoma sahip olan ligantlardır (Şekil 2.22.).



Şekil 2.22. *N*-*bishydeten* ligantının açık yapısı

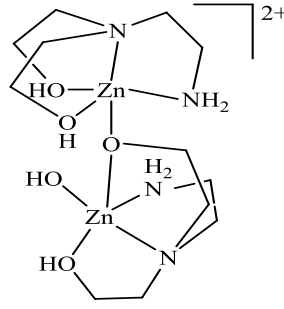
*N-bishydeten* ligantının literatürde yapılan çalışmaları aşağıda özetlenmiştir. Bu ligandla ilgili yapılan birkaç çalışma aşağıda incelenmiştir.

Song ve ark., (2001) 2-hidroksi-*N*-(2-hidroksietil)etilamin'den yola çıkıp 2-Amino-*N,N*-bis(2-hidroksietil)etilamini (*N-bishydeten*) sentezleyerek bu ligandın asitlik sabitlerini bulmuşlardır (Şekil 2.23.). Bu çalışmada, *N-bishydeten*'in iki asitlik sabiti değeri  $3,2 \leq \text{pH} \leq 10,6$  aralığında potansiyometrik olarak sırasıyla  $\text{p}K_{\text{HL}}^{\text{L}} = 9,78 \pm 0,05$  ve  $\text{p}K_{\text{H}_2\text{L}}^{\text{L}} = 5,04 \pm 0,02$  olarak belirlenmiş ve iki deprotonlanma reaksiyonunun primer ( $\text{R-NH}_3^+$ ) ve üçüncül ( $\text{R}_3\text{-NH}^+$ ) amin gruplarından kaynaklandığı bildirilmiştir.



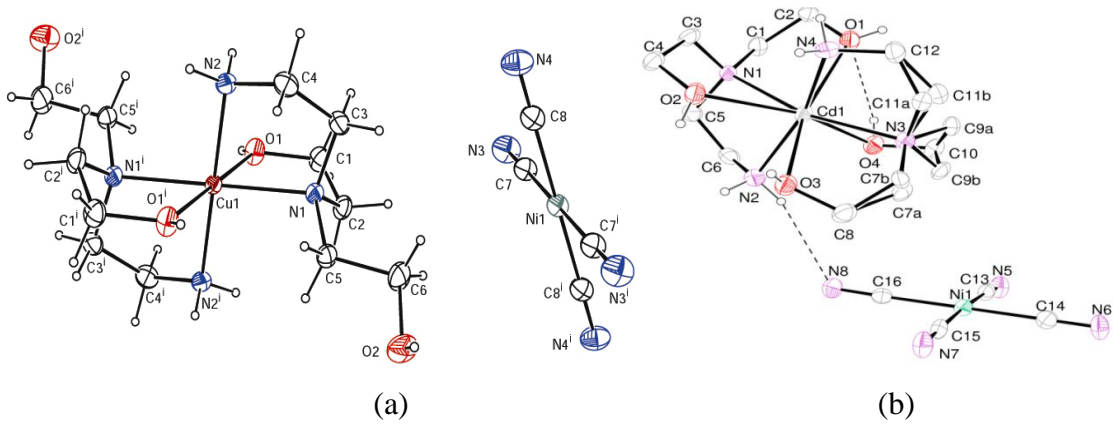
Şekil 2.23. 2-hidroksi-*N*-(2-hidroksietil)etilamin'den *N-bishydeten* sentezi

Ayrıca bu araştırmada, *N-bishydeten*'in  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$  ve  $\text{Zn}^{\text{II}}$  iyonlarıyla M:L mol oranı 1:1 olan kompleksleri sentezlenmiş ve bu komplekslerin kararlılık sabitleri belirlenmiştir. Oluşturulan bu komplekslerden  $\text{Ni}^{\text{II}}$  ve  $\text{Zn}^{\text{II}}$  merkezli olanlarda *N-bishydeten*'in iki dişli ( $\text{NH}_2^-$ , *N*-) ve  $\text{Cu}^{\text{II}}$  kompleksinde üç dişli ( $\text{NH}_2^-$ , *N*-, *O*-) ligand olarak davrandığı kararlılık sabitlerinden tahmin edilmiştir. Sentezlenen  $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})]$  kompleksinin  $3 \leq \text{pH} \leq 10$  aralığında kaydedilen bir seri UV spektrumlarından, spektrumların pH değişiminden etkilenmediği anlaşılmış ve  $\text{Cu}^{\text{II}}$  atomunun kare piramit yapısında olabileceği öngörülmüştür. Tek kristali elde edilen bir diğer kompleksin,  $[\text{Zn}(\text{OH})(\mu\text{-}(\text{N-bishydeten-H})\text{Zn}(\text{N-bishydeten}))][\text{BF}_4]_2$ , ise iki çekirdekli bir katyon olduğu X-ışını tek kristal analizi ile anlaşılmıştır. Bu komplekste *N-bishydeten*'in dört dişli ligand olarak davrandığı ve bu ligandın oksijen atomlarından birinin iki  $\text{Zn}^{\text{II}}$  iyonu arasında köprü oluşturduğu aktarılmıştır. Ayrıca,  $\text{Zn}^{\text{II}}$  iyonları çevresinin üçgen çiftpiramit geometride bulunduğu tespit edilmiştir (Şekil 2.24.) (Song ve ark., 2001).



Şekil 2.24.  $[\text{Zn}(\text{OH})(\mu\text{-}(\text{N-bishydeten-H})\text{Zn}(\text{N-bishydeten}))]^{2+}$  katyon yapısı

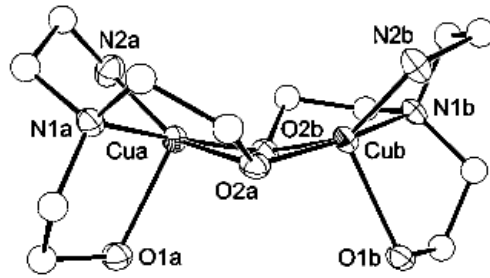
Karadağ ve grubu (2012b) *N-bishydeten*'i, siyanido komplekslerinin sentezinde kullanılan ikincil metal ( $\text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Zn}^{\text{II}}$  ve  $\text{Cd}^{\text{II}}$ ) iyonları koordinasyon kürelerinin tamamlanması amacıyla yardımcı ligand olarak kullanmışlardır.  $[\text{Ni}(\text{N-bishydeten})\text{Ni}(\text{CN})_4]$ ,  $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$ ,  $[\text{Zn}_2(\text{N-bishydeten})_2\text{Ni}(\text{CN})_4]$  ve  $[\text{Cd}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$  siyanido komplekslerinin sentezlendiği bu çalışmada, kompleksler çeşitli yöntemlerle karakterize edilmiştir. Sentezi gerçekleştirilen bu komplekslerden  $\text{Cu}^{\text{II}}$  ve  $\text{Cd}^{\text{II}}$  iyonu içerenlerin yapıları *XRD* yöntemiyle aydınlatılmış ve her iki kompleksin de anyon ve katyon birimlerden oluşan monomerik yapıda oldukları tespit edilmiştir.  $\text{Cu}^{\text{II}}$  iyonunun *N-bishydeten*'in üç dişli ligand olarak davranmasıyla altı koordinasyon sayısına sahip olduğu görülürken,  $\text{Cd}^{\text{II}}$  iyonunun ise *N-bishydeten*'in dört dişli ligand olarak davranmasıyla nadiren görülen sekiz koordinasyonlu yapıda olduğu görülmüştür (Şekil 2.25.) (Aslan, 2008).



Şekil 2.25. (a)  $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$  ve (b)  $[\text{Cd}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$  komplekslerinin molekül yapısı

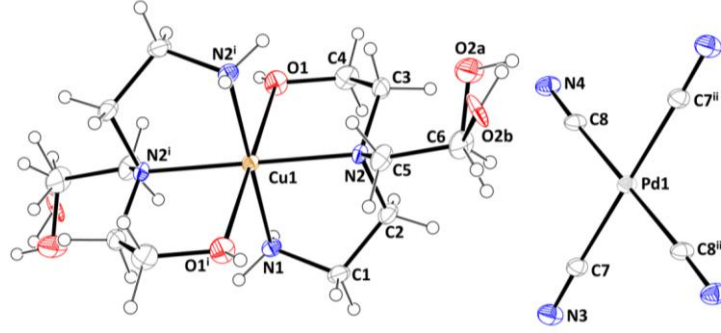
*N-bishydeten* kimyasalının, literatürde ilaç sentezinde yan grup olarak kullanıldığı (Pors ve ark., 2004; Asseline ve ark., 2003; Tian ve ark., 2004) ve Jocher ve arkadaşlarının (2005), *N-bishydeten*'li oksijen köprülü dinükleer kompleksinin *3,5-di-tert-butilkatekol*'ün yükseltgenmesinde katalizör olarak kullandıkları görülmüştür.

Jocher ve arkadaşları (2005), *N-bishydeten*'li oksijen köprülü dinükleer kompleksi sentezlemiş ve bu kompleksi *3,5-di-tert-butilkatekol*'ün yükseltgenmesinde katalizör olarak kullanmışlardır (Şekil 2.26.).



Şekil 2.26.  $[\text{Cu}_2(\text{N-bishydeten})_2]$  kompleksinin yapısı

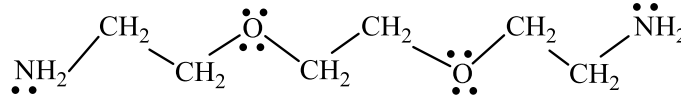
Aslan ve arkadaşları (2013),  $\text{Pd}^{\text{II}}$  merkezli  $[\text{Ni}(\text{N-bishydeten})\text{Pd}(\text{CN})_4]$ ,  $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Pd}(\text{CN})_4]$ ,  $[\text{Zn}(\text{N-bishydeten})\text{Pd}(\text{CN})_4]$  ve  $[\text{Cd}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Pd}(\text{CN})_4]$  siyanido köprülü polimerik yapıları sentezlemiş ve bunun yapılarını aydınlatarak çeşitli özelliklerini incelemişlerdir. Bu komplekslerden  $[\text{M}(\text{N-bishydeten})_2\text{Pd}(\text{CN})_4]$  ( $\text{M}^{\text{II}}=\text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$  ve  $\text{Cd}$ ) genel formüllü olanlardan  $\text{Cu}^{\text{II}}$  iyonu kullanılan anyonik ve katyonik kompleks iyonlarından meydana gelen monomerik bir yapının oluştuğu görülmektedir. Monomerik yapı,  $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})_2]^{2+}$  katyonları ve  $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$  anyonlarından oluşmaktadır. Bileşiğin anyonik ve katyonik birimleri arasındaki iyonik etkileşime ek olarak *HB*'ler de yapının paketlenmesine katkı sağlamaktadır. Şekil 2.27'de ORTEP yapısı verilen kompleks,  $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$ ,  $[\text{Cd}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Ni}(\text{CN})_4]$  (Aslan, 2008),  $[\text{Cd}(\text{edbea})_2][\text{Pd}(\text{CN})_4]$  (Şenocak, 2010), benzer yapıdadır(Aslan, 2013).



Şekil 2.27.  $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})_2][\text{Pd}(\text{CN})_4]$  kompleksi

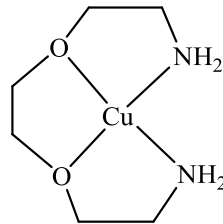
#### 2.2.4. 2,2'-(etilendioksi)bis(etilamin) (*edbea*)

*Edbea* ligandı ise oda sıcaklığında renksiz bir sıvıdır ve 105-109°C kaynama noktası aralığına sahiptir. Molekül ağırlığı 148,21 g/mol dır (Anonim, 2013e). *edbea* ligantıda *bishydeten* ve *N-bishydeten* ligantlarında olduğu gibi potansiyel olarak 4 elektron verici atoma sahip olan ligantlardır (Şekil 2.28.).



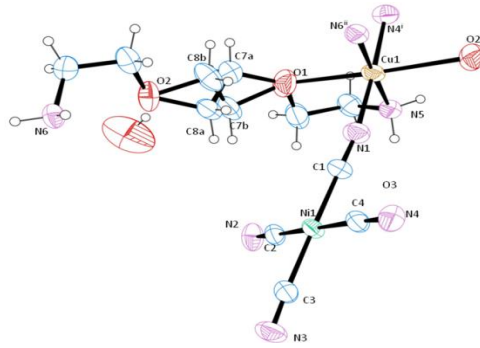
Şekil 2.28. *edbea* ligantının açık yapısı

Literatür incelemelerinde, *edbea* ligandının sadece dört dişli davrandığı örneklere rastlanmıştır (Şekil 2.29.) (Salavati-Niasari, 2005; Salavati-Niasari ve Bazarganipour, 2006). Ancak bu ligandın da verici uçlarını kısmen kullanarak iki ve üç dişli ligant olarak davranabileceği tahmin edilmektedir.



Şekil 2.29. *edbea* ligandının dört dişli koordinasyonu

[Cu(*edbea*)Ni(CN)<sub>4</sub>] polimerik kompleksinde *edbea* ligantının da siyano ligantı gibi köprü oluşumuna katıldığı anlaşıldı (Şekil 2.30.). *edbea* ligantı [Cu(*edbea*)Ni(CN)<sub>4</sub>] kompleksinde dört dişli davranarak zincirler arası köprü oluşturmuştur; “Tuğla” bileşeninde paramanyetik metal merkez bulunduran kompleksin, 10 ve 300 K’de manyetik duyarlılıkları ölçüldü. Ölçümler neticesinde elde edilen değerlerden yapıda zincir içi ve zincirler arası CN köprüleri veya HB etkileşimleri aracılığıyla düşük sıcaklıklarda gerçekleşen zayıf antiferromanyetik etkileşimlerin oda sıcaklığında paramanyetik özelliğe dönüştüğü çıkarılabilir (Şenocak, 2010).



Şekil 2.30. [Cu(*edbea*)Ni(CN)<sub>4</sub>].H<sub>2</sub>O kompleksi

### 2.3. Termik Analiz

Termik analiz; bir örnek, önceden belirlenmiş bir programa göre ısıtılırken veya soğutulurken, örnekteki bazı fiziksel değişimlerin sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak kaydedildiği yöntemlere verilen addır. Termik analiz gerçekleştirilirken üç noktaya dikkat edilmelidir (Daniels, 1973):

- (i) Numune sıcaklığı ve fiziksel değişimi sürekli olarak ölçülmelidir.
- (ii) Parametrelerin her ikisi otomatik olarak kaydedilmelidir.
- (iii) Program sıcaklığı, tekdüze bir hızda artmalı ya da azalmalıdır.

En sık kullanılan termik analiz teknikleri, kaydedilen parametrelere bağlı olarak üç gruba ayrılabilir (Daniels, 1973):

- (i) Ölçülen özelliğin mutlak değeri. Örneğin, numune ağırlığı (termogravimetri).
- (ii) Ölçülen özelliğin sıcaklık veya zamanla değişme hızı (türevsel ölçümler).  
Örneğin, ağırlık kaybı hızı (türevsel termogravimetri).
- (iii) Numunenin ve standart maddenin bazı özellikleri arasındaki fark (diferansiyel ölçümler). Örneğin, sıcaklık farkı (diferansiyel termik analiz) ve enerji farkı (diferansiyel taramalı kalorimetri).

#### 2.3.1. Termogravimetri (TG)

Bu yöntemde, sıcaklığın programlı olarak artırılması veya azaltılması sonucunda analiz edilecek maddenin ağırlığında meydana gelen kayıplar, sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak incelenir. Elde edilen sıcaklık ağırlık eğrilerine *termogravimetrik eğri* veya *termik bozunma eğrisi* denilir. Sıcaklık artışı sonucunda meydana gelen ağırlık kayıplarının sebebini şu şekilde sıralayabiliriz;

- uçucu bileşenlerin buharlaşması; kuruma, gaz emilimi, süblimleşmesi ya da buharlaşması v.b,

- organik bileşiklerin inert gaz ortamlarında termik bozunması,
- heterojen kimyasal reaksiyonların gerçekleşmesi,
- hava ya da oksijen ortamında metalin oksitlenmesi,
- ferromanyetik malzemeler; sıcaklıkla bazı malzemelerin manyetik özelliklerinin değişmesi.

Erime ve kristal-kristal geçişi gibi kütle değişiminin olmadığı faz değişimleri bu yöntemle incelenemez. *TG* ile nitel olarak bileşimi bilinen örneklerin nicel analizleri yapılabildiği gibi yapıları bilinmeyen bileşiklerin bileşimleri de öngörülebilir. *TG* analizleri, inert bir atmosfer (azot, helyum veya argon gazı) veya yükseltgen bir atmosferde (hava veya oksijen gazı) yapılabilir. Ayrıca, bu analizler vakumda ( $\leq 10^{-3}$  torr) veya yüksek basınç ortamlarında da yapılabilir (Yıldız ve ark., 1997).

### **2.3.2. Türevsel termogravimetri (DTG)**

*TG* sonuçlarının, zaman veya sıcaklığa göre birinci türevlerinin alındığı yöntemle türevsel termogravimetri denir. Bu teknik numunenin kütle değişim hızını, zamanın ya da sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kaydeder. Kütle değişimi, *TG* eğrilerinde bir adım şeklinde görülürken, *DTG* eğrilerinde bir doruk noktası olarak görülmektedir. Bu yöntemle, belli bir sıcaklık aralığında peş peşe gerçekleşen olayların ayrımı termogravimetriye oranla daha açık şekilde görülebilir ve daha kolay yorumlanabilir. Ayrıca maksimum ağırlık değişme hızının hangi sıcaklıkta olduğu görüldüğü için, bozunma süreçlerinin incelenmesi veya oksitlenme çalışmalarında oldukça kullanışlı bir yöntemdir (Yıldız ve ark., 1997).

### **2.3.3. Diferansiyel termik analiz (DTA)**

*DTA* analiz yönteminde, aynı sıcaklık programının uygulandığı numune ve termik olarak kararlı bir referans madde arasındaki sıcaklık farkı, sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçülür. *DTA* eğrileriyle hem nitel hem de nicel analiz yapılabilir. *TG* gibi sadece

ağırlık kaybına dayanan bir teknik olmadığı için daha geniş kullanım alanına sahiptir. Bu yöntem, ısının absorblandığı (endotermik) veya açığa çıktığı (ekzotermik) olayların açıklanmasında kullanılabilir. Fiziksel olarak adsorbsiyon ve kristalizasyon olayı ekzotermik; erime, buharlaşma, süblimleşme, absorpsiyon ve desorbsiyon olayları ise endotermiktir. Kimyasal olarak polimerleşme, oksitlenme ekzotermik; bozunma, dehidrasyon, indirgenme olayları ise endotermiktir. Kimyasal olaylardan oksidasyon, ekzotermik pik oluştururken, bozunma, dehidrasyon, indirgenme olayları endotermik pik oluşturur. Kimyasal ayrışma ve katı hal reaksiyonları da ekzotermik veya endotermik olabilir (Yıldız ve ark., 1997).

#### **2.3.4. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC)**

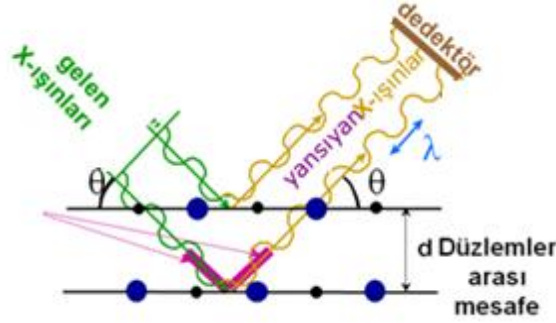
Malzeme hakkında daha kapsamlı bilgi edinmek amacıyla kullanılan *DSC* çok yaygın bir kullanım alanına sahip bir tekniktir. Bu teknikte, *DTA*'da olduğu gibi numune ve referans madde arasında sıcaklık farkı oluşmasına izin verilmez. *DSC* numune ile referans sıcaklığının aynı kalması için uygulanan enerjiyi ölçer. *DSC* eğrilerinde, sıcaklık veya zamana karşı numune ve referans arasındaki enerji farkı şeklinde kaydedilir. *DSC*'nin kullanım alanları polimer, plastik, gıda, ilaç, seramik ve cam uygulamalarıdır (Yıldız ve ark., 1997).

#### **2.4. X-Işınları Tek Kristal Analizi**

X-ışınları, 1895 yılında Alman fizikçi Wilhelm Conrad Röntgen tarafından keşfedilmiştir. 1912'de M. Van Laue kristallerin X-ışını demeti karşısında üç boyutlu ağ gibi davrandığını ileri sürmüştür. Bu görüş sayesinde, örgü parametreleri olarak adlandırılan sabitler yardımıyla birim hücre içerisindeki atomların konumlarını bulma olanağı doğmuştur (Kabak, 2004).

X-ışınları, kısa dalga boylu elektromanyetik dalgalar olup, dalga boyu  $0,1\text{Å} < \lambda < 100\text{Å}$  aralığındadır. Kristal üzerine gelen bu ışınlar, kristal tarafından soğurulur ve

bunun sonucunda yansıyan X-ışınlarının şiddetinde bir azalma olur. X-ışınları şiddetlerinin soğurulma miktarı, kristalin boyutlarına, gelen ve yansıyan ışınlar arasındaki açığa ( $\theta$ ) bağlıdır (Şekil 2.31.). (Kabak, 2004).



Şekil 2.31. X-ışınının kristalle etkileşimi

Atomlar elektromanyetik bir radyasyon olan X-ışını dalgalarını, elektronları vasıtasıyla saçar. Kristali oluşturan tanecikler, kristal içerisinde düğün bir biçimde sıralanmıştır. Bir kristal üzerine X-ışını gönderilirse, kristal içerisindeki bu tanecikler X-ışınına kırınımına uğratırlar. Kırınımına uğrayan X-ışınlarından aynı fazda olanlar birbirlerini kuvvetlendirerek bir dedektöre giderler. Orijinal X-ışını demetiyle, kırınımına uğrayan X-ışını arasındaki açılardan ( $\theta$ ) yararlanarak, kristalde atomların oluşturduğu düzlemler arasındaki uzaklıklar ( $d$ ) ve birim hücrenin boyutları ( $a$ ) bulunabilir. Bir kristalin  $d$  uzunlukları ile, gelen X-ışınının dalga boyu ( $\lambda$ ) ve kırılma açıları ( $\theta$ ) arasındaki ilişki, ilk olarak Bragg (1913) tarafından ortaya konulmuştur (Ölmez, 2004 ).

Ayrı bir standartta ihtiyaç duymaması, kristale ait detaylı bilgiler vermesi, analiz sonucunda kullanılan örneğin kimyasal yapısına zarar vermemesi, özel düzeneklerle yüksek basınç ve/veya sıcaklık fazlarının yapısının belirlenebilmesi yöntemin avantajlarından bazılarıdır. 50-250  $\mu m$  büyüklüğünde ve optik olarak berrak tek kristallere ihtiyaç duyulması ise dezavantajıdır. X-ışını tek kristal analizi; yeni minerallerin kimliklendirilmesi, kristal yapı çözülmesi ve arıtılması, birim hücrenin, bağ açısı ve uzunluklarının belirlenmesi, katyon-anyon koordinasyonunun kimliklendirilmesi gibi uygulama alanlarına sahiptir (Anonim, 2010f).

## 2.5. Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) Spektroskopisi

*EPR* spektroskopisi, atom ya da molekülde eşleşmemiş elektron spin(ler)inin mikrodalga bölgesindeki elektromanyetik ışığa ( $10^4$ - $10^6$  MHz) ile etkileşmesi sonucu yön değiştirmesi esasına dayanır. Burada temel nokta, incelenecek atom ya da molekülün paramanyetik özellik göstermesi gerektiğidir. Atomik yapısında eşleşmemiş elektronu bulunan ve bu yüzden kuvvetli bir manyetik alana konulduğunda manyetik alan çizgilerini çeken ve üzerinden kolayca geçmesini sağlayan maddelere *paramanyetik madde* denir (Yıldız ve ark., 1997).

*EPR*'de önemli olan sadece spin durumları arasındaki geçişlerdir. Spin geçişlerinde etkili olan tek kaynak dışarıdan uygulanan manyetik alan değildir. Paramanyetik merkezde meydana gelen yerel manyetik alanlarda spin geçişlerini etkileyen kaynaklardır. Bu yerel manyetik alanı oluşturan kaynaklar ise paramanyetik iyonun etkileştiği, spini sıfırdan farklı çekirdekler, elektronun yörüngesi ve yakınında bulunan diğer paramanyetik merkezlerdir. Dolayısıyla *EPR* yöntemiyle herhangi bir paramanyetik madde incelenebilir ve yapısı aydınlatılabilir. Ayrıca, paramanyetik iyonun yörüngesi ve etkileştiği çekirdekler hakkında ayrıntılı bilgiler verir (Çemberci, 2005).

### 2.5.1. Geçiş Metal İyonları

*EPR* çalışmalarında, *3d*, *4d*, *5d*, *4f* ve *5f* gruplarının üyeleri olan geçiş metal, nadir toprak ve aktinit iyonlarının önemli bir yeri vardır. Bilinen 106 elementten yaklaşık olarak 55'i bu serilere aittir. Bu elementlerin *d* veya *f* yörüngeleri kısmen doludur. Geçiş metal elementlerinin elektron spinleri  $S=1/2$  ile  $S=7/2$  aralığında değişiklik göstermektedir (Rao ve ark., 1968; Kasthuriengan ve Soundararajan 1975; Satyanarayana, 1986; Viswanath ve Radhakrishna, 1991).

*EPR*'de geçiş metal iyonlarının geniş ölçüde incelenmesinin ana sebepleri aşağıdaki gibi sıralanabilir (Yerli, 2002):

- Bu iyonların koordinasyon çevrelerinin simetrilerinin ve geometrilerinin çok sade olması ve elektronik teorilerinin çok kolay bir şekilde açıklanması,
- İyonların yapıya kolayca sokulabilmesi ve kararlılıklarının çok iyi olması,
- Geçiş-metal iyonlarının özelliklerini yorumlama becerisi, ilgili enerji terimlerinin doğru sıralanmasında yatmaktadır. Bu enerjiler elektronlar arası itme, spin-yörünge etkileşmesi ve Zeeman enerjileridir. Genel olarak Zeeman terimi diğerlerine kıyasla daha küçüktür. Spin-yörünge enerjisi, itme terimi ile kıyaslandığında periyodik tablonun üst yarısındaki iyonlar için küçük olma eğilimindedir; ancak  $f$  elektronlu sistemlerde büyük öneme sahiptir.
- Geçiş elementlerini, *EPR* ya da diğer teknikler yönünden, ilginç bir inceleme konusu haline getiren bir sebep de birden fazla yükseltgenme basamağına sahip olmasıdır. Bu özellik, dolu olmayan elektron kabuklarının bir karakteristiğidir. Örneğin, Fe'nin II ve III yükseltgenme basamakları arasında değişme eğilimi, biyolojik yükseltgenme-indirgenme sistemlerinde, elektron transferi için olanak sağlar. Aşırı ince yapı yarılmasının gözlenmesi böylesi bir ortamda merkez çekirdeğin tanımlanmasına yardım edebilir.

## 2.6. Manyetik Duyarlılık (Susseptibilite, Alınganlık, $\chi$ )

Manyetik davranış en genel şekliyle, maddenin bir manyetik alan tarafından itilmesi ya da çekilmesi olarak tanımlanabilir. Bir maddenin manyetizasyonu ise, birim hacimdeki net manyetik dipol momentini olarak tanımlanır (2.1).

$$M = \mu_{\text{net}}/V \quad (2.1)$$

Eşitlikte  $M$ , manyetizasyon;  $\mu_{\text{net}}$ , net manyetik dipol momentini;  $V$ , birim hacmi simgelemektedir.

Bir dış manyetik alanın (H) varlığında, manyetik momentler alanla aynı yönde yönelir ve moleküler bileşik H ile orantılı olarak molar manyetizasyona sahip olur (Lefebvre, 2008) .

$$\chi = M/H \quad (2.2)$$

Eşitlik 2.2.'de  $\chi$ , manyetik duyarlılığı; M, manyetizasyon; H, uygulanan manyetik alanı simgelemektedir.

Manyetik duyarlılık, bir örneğin manyetize olabilme kapasitesi ya da uygulanan bir dış manyetik alana gösterdiği fiziksel tepkinin bir ölçüsüdür. Manyetik duyarlılık diyamanyetik maddeler için sıfırdan küçükken, paramanyetik maddeler için sıfırdan büyük değer alır. Bir örnek için toplam molar manyetik duyarlılık, diyamanyetik ve paramanyetik bileşenlerin toplamı olarak ifade edilebilir (2.3) (Lefebvre, 2008).

$$\chi_{M_{\text{Toplam}}} = \chi_M^D + \chi_M^P \quad (2.3)$$

### *Diyamanyetik Duyarlılık*

Diyamanyetik duyarlılık ( $\chi_M^D$ ), manyetik alanla etkileşen eşleşmiş elektronların varlığından kaynaklanır. Eşleşmemiş spinlere sahip geçiş metal iyonları dolu kabuklara da sahip olduğu için toplam duyarlılıklarını diyamanyetik katkı da etkilemektedir. Diyamanyetik duyarlılık sıcaklıktan bağımsızdır ve kompleksin moleküler ağırlığına bağlı olarak genellikle  $-10^{-6}$  ve  $-10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  aralığında değişen negatif bir değere sahiptir. Normalde sadece paramanyetik duyarlılığı elde etmek için, ölçülen deneysel duyarlılığın düzeltilmesinde kullanılır (Lefebvre, 2008).

Diyamanyetik maddeler eşleşmemiş elektronlara sahip olmayan ve manyetik alan tarafından zayıfça itilen maddelerdir. Eşleşmiş elektronların orbital hareketinden kaynaklanan bu özellik tüm maddelerde var olan ortak bir özelliktir. Ancak diğer manyetik özelliklerden biri var olduğunda bu özellik gölgelenir (Lefebvre, 2008). Diyamanyetik maddelerde birbirine zıt spinli iki elektron vardır.

## Paramanyetik Duyarlılık

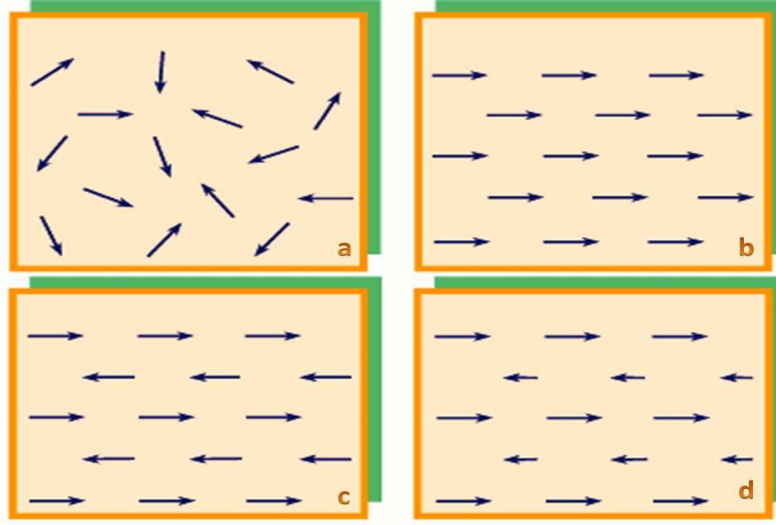
Birbirinden bağımsız ve manyetik alana göre yönlendirilmemiş manyetik momentler içeren bir sistem paramanyetik olarak tanımlanır. Paramanyetik duyarlılık ( $\chi_M^P$ ) pozitifdir ve sistemdeki eşleşmemiş elektronların varlığından kaynaklanır. Eşleşmemiş elektrona sahip metal iyonları içeren malzemelerde paramanyetik katkı genellikle  $\chi_M^D$ 'nin en az iki katı büyüklüğündedir. Paramanyetik bir sistem için, manyetik duyarlılık ( $\chi_M$ ) sıcaklıkla ters orantılıdır. Bu bağıntı Curie Kanunu olarak bilinir (2.4) (Lefebvre, 2008).

$$\chi_M = C/T \quad C = \frac{N_A g^2 \mu_B^2 S(S+1)}{3k_B} \quad (2.4.)$$

Eşitlik 2.14.'de,  $N_A$  Avagadro sayısı,  $g$  Lande faktörü,  $\mu_B$  Bohr manyeton sabiti ( $4,6686 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}\text{Oe}^{-1}$ ),  $k_B$  Boltzmann sabiti ( $0,6950 \text{ cm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) ve  $S$  toplam spin kuantum sayısı değeridir.  $C$  parametresi ise Curie sabiti olarak bilinir (Lefebvre, 2008).

### 2.6.1. Manyetik Etkileşimler

Sıcaklığın ya da alanın fonksiyonu olarak tahmin edilen değerlerden sapmaların gerçekleşmesi, sistemdeki manyetik momentler arasında manyetik etkileşimin varlığına işaret eder. Manyetik momentler anlık olarak birbirleriyle paralel ya da antiparalel yönlenebilir (Şekil 2.32.). Manyetik momentler paralel yönlendiğinde, bu etkileşimler ferromanyetik olarak tanımlanır, antiparalel düzenlenme ise antiferromanyetik ve ferrimanyetik olarak nitelendirilir (Lefebvre, 2008).



Şekil 2.32. Paramanyetik (a), ferromanyetik (b), antiferromanyetik (c) ve ferrimanyetik (d) sistemler için manyetik momentlerin yönlenmesi

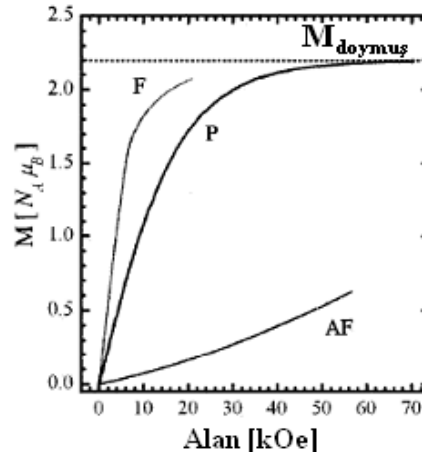
*Paramanyetizma:* elektronların spin ve orbital hareketleri bu manyetizmayı doğurur. Paramanyetik bir maddede her bir tek elektron spinini diğerlerinden bağımsızdır ve dışarıdan uygulanan bir manyetik alan ile kolaylıkla yönlendirilebilir (Şekil 2.32. (A)). Ancak, bu yönlenme zayıftır ve sistemde manyetik alan kaldırıldığında manyetik momentlerin rastgele dağılımı eski konumuna gelir, yani manyetizma yok olur. Eşleşmemiş elektron sayısı arttıkça paramanyetik özellik artar. Gerçek paramanyetik maddeye çok az rastlanırken, birçok madde çok düşük sıcaklıkta farklı manyetik davranış sergiler (Maurer, 2003).

*Ferromanyetizma:* komşu manyetik spinlerin paralel olduğu ve aynı yöne yönelmesiyle net manyetik momentin büyük ve pozitif bir değerde olduğu manyetizma türüdür (Şekil 2.32. (B)). Bu durumda net bir manyetik moment elde edildiğinden dolayı kalıcı bir mıknatıslanma oluşumu meydana gelmektedir. Bu türdeki manyetizma, paramanyetizmanın 1000 katı daha büyük bir değere sahiptir. Paramanyetiklikten farklı olarak ferromanyetizmada uygulanan alan kaldırıldığında bile net bir manyetik moment gözlenir. Yani, ferromanyetik bir madde, belirli bir sıcaklığın (Curie sıcaklığı) altında kalıcı manyetik özellik gösterir (Maurer, 2003).

*Antiferromanyetizma:* atom veya iyonlara ait manyetik spinlerin antiparalel olarak yönlendirilmesi sonucu manyetik momentlerin birbirlerini yok ettiği, net manyetik momentin sıfır olduğu bir manyetizma türüdür (Şekil 2.32. (C)). Bu manyetizma, en sık gözlenen manyetik davranış türüdür (Maurer, 2003).

*Ferrimanyetizma:* antiferromanyetizmanın özel bir halidir ve kristal içindeki iyonların komşu manyetik spinleri farklı büyüklükte antiparalel olarak yönelmiştir (Şekil 2.32. (D)). Komşu spinlerin farklı büyüklükte olmasıyla manyetik momentler birbirlerini tamamen yok etmemiştir ve net manyetik moment mevcuttur (Maurer, 2003).

Antiferromanyetik etkileşimler, paramanyetik sisteme kıyasla daha küçük bir manyetizasyon gözlenmesine sebep olur, oysaki ferromanyetik etkileşimler olduğunda daha büyük manyetizasyon gözlemlenir. Şekil 2.33'de bu etkileşimlerin manyetizasyon üzerine olan etkilerini artan alan şiddetine karşı göstermektedir (Lefebvre, 2008).

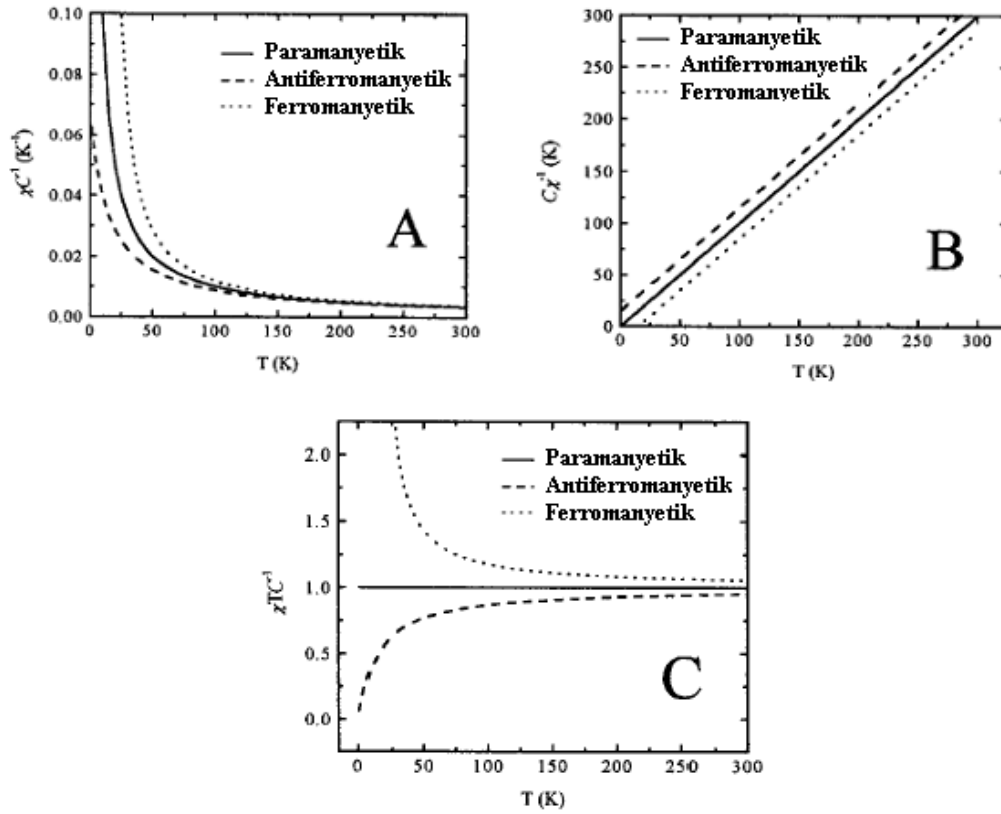


Şekil 2.33. Paramanyetik (P), ferromanyetik (F) ve antiferromanyetik (AF) etkileşimlerin manyetizasyon üzerine olan etkileri

Manyetik momentler arasındaki etkileşimleri açıklamak için, Curie eşitliğine Weiss sabiti ( $\theta$ ) eklenir ve Curie-Weiss eşitliği olarak bilinen eşitlik elde edilir (2.5) (Lefebvre, 2008). Bu eşitlikte  $\theta$  genellikle çok zayıf etkileşimleri tanımlamak için kullanılmaktadır

$$\chi_M = \frac{C}{T - \theta} \quad (2.5)$$

Cruie ve Curie-Weiss Kanunlarının kıyaslanması Şekil 2.34'de gösterilmiştir. Manyetik etkileşimler zayıf olduğunda, daha açık bir gösterim için, sıcaklığa karşı manyetik duyarlılık eğrisi, sıcaklığa karşı duyarlılığın tersi veya sıcaklığa karşı duyarlılıkla sıcaklığın çarpımına dönüştürülür. Etkileşim tipi ve kuvveti, sıcaklığa karşı duyarlılığın tersi eğrisinin sıcaklık eksenine ile kesiştirilmesinden elde edilen Weiss sıcaklığının işaret ve değerinden çıkarılabilir (Lefebvre, 2008).



Şekil 2.34. S=1/2 sisteminin Curie (düz çizgi) ve Curie-Weiss davranışı. (A) T'ye karşı  $\chi/C$ , (B) T'ye karşı  $C/\chi$ , ve (C) T'ye karşı  $\chi T/C$  eğrileri

### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

#### 3.1. Materyal

Komplekslerin sentezinde  $\text{AgNO}_3$  (Aldrich),  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Surechem),  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Merck),  $\text{ZnCl}_2$  (Panreac),  $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$  (Sigma), KCN (Merck) tuzları ve *N*-(2-hidroksietil)-etilendiamin (*hydeten*) (Aldrich), *N,N'*-bis(2-hidroksietil)etilendiamin (*bishydeten*) (Aldrich), *N,N*-bis(2-hidroksietil)etilendiamin (*N-bishydeten*) (Aldrich), 2,2'-(etilendioksi)bis(etilamin) (*edbea*) (Aldrich) ligantları kullanılmıştır. Reaksiyonlar etanol, metanol, asetonitril, izopropil alkol ve su çözücülerinde gerçekleştirilmiştir.

#### 3.2. Kullanılan Cihazlar

Komplekslerin tanımlanmasında kullanılan cihazlar aşağıda verilmiştir.

1. Kızılötesi (IR) Spektroskopisi: Komplekslerin IR spektrumları, Gaziosmanpaşa Üniversitesi Kimya Bölümünde, KBr diskleri oluşturularak, “*Jasco FT/IR 340*” model spektrofotometre cihazı ile  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$  aralığında kaydedilmiştir.
2. Elementel Analiz: Komplekslerin elementel analizleri (C, H ve N) İnönü Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı’nda (*LECO, CHNS-932*) yaptırılmıştır.
3. Termik Analiz: Komplekslerin termik analizleri Gaziosmanpaşa Üniversitesi Kimya Bölümü’nde bulunan “*Perkin-Elmer Diamond TG/DTA*” model termik analiz cihazıyla yapılmıştır. TG, DTG ve DTA eğrileri, Pt kroze içerisinde, 5-10 mg örnek kullanılarak,  $10^\circ\text{C}/\text{dak}$  ısıtma hızında ve  $\text{N}_2$  atmosferinde eş zamanlı olarak kaydedilmiştir.
4. X-Işınları Spektroskopisi: X-Işınları tek kristal spektroskopisi analizleri Atatürk Üniversitesi Kimya Bölümü’nde yaptırılmıştır. Analizler dört-döngülü “*Rigaku R-*

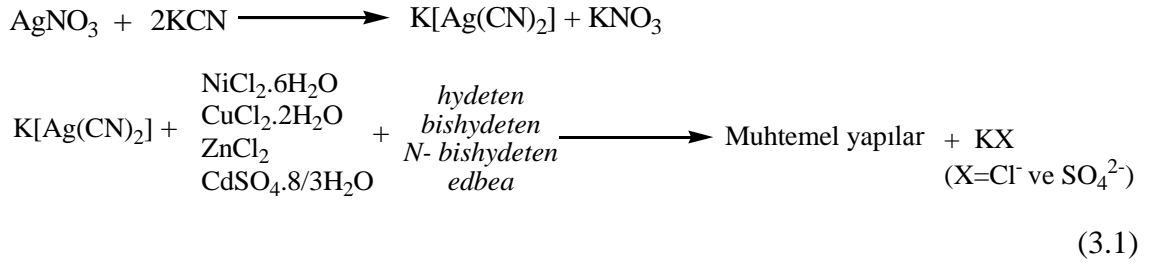
*AXIS RAPID-S*” difraktometresi ile yapılmıştır. Veri toplama için grafit-monokromatize *MoK $\alpha$*  ışması (0,71073 Å) ve salınım tarama tekniği kullanılmıştır. Örgü parametreleri en küçük kareler metoduyla belirlenmiştir. Şiddetlerin integrasyonu, Lorentz ve polarizasyon etkileri için düzeltme ve hücre arıtımı Crystal Clear (Rigaku/MSI Inc., 2005) yazılımı kullanılarak yapılmıştır. Yapı direkt *SHELXS-97* metodu ile çözülmüş ve hidrojen dışındaki atomlar *SHELXS-97* programı ve tam matriks en küçük kareler metoduyla arıtılmıştır.

5. Manyetik Duyarlık Ölçümleri: Elde edilen koordinasyon bileşiklerinin sıcaklığa bağlı manyetik duyarlık ölçümleri, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fizik Bölümü’nde gerçekleştirilmiştir. 10-300 K sıcaklık aralığında gerçekleştirilen manyetizasyon ölçümleri “*Quantum Design PPMS*” sisteminde yapılmıştır. *X-T* grafikleri 0,5 kOe’lik sabit manyetik alan altında kaydedilmiş ve manyetik veriler, örnek tutucunun diyamanyetik katkısı için düzeltilmiştir.
6. Antibakteriyel ve Antikanserojen Çalışmalar: Gaziosmanpaşa Üniversitesi Biyoloji Bölümü, Mikrobiyoloji ve Molekülerbiyoloji Laboratuvarı’nda yapılmıştır.

### 3.3. Yöntem

#### 3.3.1. Sentez

Komplekslerin sentezinde “*tuğla ve harç*” metodu kullanılmıştır. Bu yöntemde siyanido kompleks anyonu,  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ , “*harç*”, metal tuzu ile ikincil liganttan oluşturulan katyonik bileşen,  $[\text{M}(\text{L})_2]^{2+}$ , “*tuğla*” olarak adlandırılır. Bu yöntemde, ilk olarak su-alkol karışımında çözeltisi hazırlanan 1 mmol  $\text{AgNO}_3$  metal tuzu üzerine 1 mmol KCN katılarak disiyanidogümüş anyonu ( $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ ) yani harç oluşturuldu. Elde edilen berrak çözeltiliye, 1 mmol ikinci metal tuzu ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ ) eklendiğinde oluşan bulamaç, alkolde hazırlanan *hydeten*, *bishydeten*, *N-bishydeten* veya *edbea* (1 mmol) çözeltisinin eklenmesiyle çözünerek renk değiştirdi. Bu işlemin sonucunda, ikinci metalin  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$  ve  $\text{Zn}^{\text{II}}$  olduğu kompleksler çökelek formunda,  $\text{Cd}^{\text{II}}$  kompleksleri ise çözeltiden kristallendirme yoluyla elde edildi. Reaksiyonların Şema 3.1’ de ki gibi olduğu tahmin edilmektedir.



### 3.3.2. Antikanserojen Çalışma

#### 3.3.2.1. Hücre Hatları ve Hücre Kültürü

Bu tez çalışmasında kanser hücre hatları olarak HeLa (İnsan Rahim Kanseri Hücreleri), C6 (Sıçan Beyin Tümör Hücreleri) ve HT-29 (İnsan Kolon Tümör Hücreleri) kanser hücre hatları kullanılmıştır. Ayrıca antianjiogenik aktivite testi için HUVEC (Human Umbilical Vein Endothelial Cells) hücreleri kullanılmıştır.

Tüm hücre hazırlama işlemleri laminar kabinde steril ortamda gerçekleştirilmiştir. Hücreler %10 FBS (Fetal Bovine Serum) ve % 2 PenStrep (Penisilin-Streptomisin) solusyonu içeren katkılı DMEM (Sigma, Germany) besiyer içeren steril T75 lik hücre kültür flasklarında 37°C de %5 CO<sub>2</sub> ortamında 4-5 gün inkübe edilmiştir. Hücreler konfluent hale geldiğinde, flasklardaki besiyeri 10 ml Tripsin-EDTA solusyonu ile değiştirilerek, 5 dk inkübe edildi. İnkübasyon sonrasında flask hafifçe çalkalanarak hücrelerin yüzeyden ayrılması sağlanır, oluşan hücre süspansiyonu 50 ml steril falkon tüplere aktarıldı, hücreler üzerine 10 ml taze besiyer (DMEM) eklenerek Tripsin nötralize edildi ve hücreler 1500xg de 10 dk santrifüj edildi. Süpernatant kısım aspire edildikten sonra hücre pelleti 2ml taze besiyeri eklendi ve steril pastör pipetle süspansiyon haline getirildi. Hücre sayımı için hücre süspansiyonundan alınan 10 µl hücre 10 µl tripan mavisi solusyonu ile karıştırıldı, bu karışımın 10 µl si Thoma lamına pipetlenerek hücreler mikroskop altında sayıldı ve hücre konsantrasyonu belirlendi (Hücre sayısı = 5 kuyucuktan sayılan toplam hücre sayısı x seyreltme faktörü x 25.000). Sayım işleminden sonra yeni bir steril 15 ml lik falkon tüp içinde çalışılacak hücre stok süspansiyonu (20-30 000 hücre/100 ul) hazırlandı. 100 ul hücre süspansiyonundan 96'lık hücre kültür plaklarına pipetlendi. Plakalardaki hücreler kontrol ve değişik konsantrasyonlardaki test maddelerinin eklenmesinden sonra 37 °C de 24 saat inkübe edildi.

### 3.3.2.2. BrdU Cell ELISA Hücre Proliferasyon Deney Prosedürü

Test maddelerinin antiproliferatif aktivitesinin (antikanser aktivitesi) ve IC<sub>50</sub> konsantrasyonunun belirlenmesi için hücresel DNA miktarının tespitini sağlayan kolorimetrik BrdU (5-bromo-2-deoksiüridin) Cell ELISA kiti (Roche) kullanılmıştır.

Bu amaçla, hazırlanan hücre stoğundan 100 µl hücre süspansiyonu 96 kuyucuklu steril hücre kültür plakalarının ilgili kuyucuklarına triplike olacak şekilde pipetlendi. Hücre kontrolü için besi yeri, negatif kontrol için çözücü madde (çözücü kontrol, genellikle DMSO), pozitif kontrol için uygun bir antikanser bileşik (5-Florourasil, Sigma F6627) ve Cisplatin (Sigma P4394) test maddesi ile aynı konsantrasyonlarda hücreler üzerine eklendi. Kuyucuklardaki son hacim 200 µl olacak şekilde besi yeri ile tamamlandı ve 37 °C, %5 CO<sub>2</sub> ortamı sağlayan bir inkübatörde 24 saat (bu süre hücre ve test kitine göre değişebilir) inkübe edildi.

İnkübasyondan sonra BrdU kiti prosedürüne göre hücreler üzerine göre BrdU işaretleme solüsyonundan 10 µL/kuyu olacak şekilde eklendi ve hücreler 37 °C'de 2 saat yeniden inkübe edildi. Platelardaki medyum aspire edilerek işaretleme solüsyonunu ortamdaki uzaklaştırıldı, filtre kağıdına blotlanarak sıvı kalıntısı alındı ve hücreler 60 °C'de bir saat bekletilerek kurutuldu. Kurutulan hücrelere, 200 µL/kuyu olacak şekilde FixDenat solüsyonu eklendi ve 15 ile 25 °C'de 30 dk inkübe edildi. FixDenat hem hücreleri sabitlet hem de DNA'yı denatüre eder, böylece anti-BrdU-POD antikorları DNA'ya girmiş BrdU'ya rahatça ulaşabilir. İnkübasyondan sonra FixDenat solüsyonu aspirasyon ve blotlamayla uzaklaştırıldı. Hücreler üzerine Anti-BrdU-POD çalışma solüsyonu 100 µL/kuyu olacak şekilde eklendi ve 22 °C'de yaklaşık 90 dk inkübe edildi. Daha sonra plater blotlanarak antikor konjugesi uzaklaştırıldı ve kuyular 200 ile 300 µL/kuyu olacak şekilde yıkama solüsyonuyla üç kez yıkandı. Sonra yıkama solüsyonu dökülerek ve blotlamayla uzaklaştırıldı ve 100 µL/kuyu olacak şekilde substrat solüsyonu eklendi. Renk oluşuncaya kadar 22 °C'de 30 dk inkübe edildi. Son olarak her bir kuyucuğa 25 µL 1 M sülfürik asit (durdurma solüsyonu) eklendi ve bir çalkalayıcı üzerinde 300 rpm'de yaklaşık 1 dk boyunca mikropate inkübe edildi. Daha sonra bir ELISA okuyucusu (Ryto, China) kullanarak plakalardaki hücrelerin proliferasyon miktarı hücre kültür medyumunun 450 nm'deki absorbansı ölçülerek belirlendi. Sonuçlar % hücre inhibisyonu olarak rapor edilmekte olup, çözücü ile muamele edilmiş

hücrelerin optik densitesi % 100 olarak kabul edilmiştir. Buna göre % inhibisyon  $[1-(A_{\text{test maddesi}} / A_{\text{çözücü kontrol}}) \times 100]$  formülüne göre hesaplanmıştır. Test maddeleri en az iki kanser hücre hattı kullanılarak 3 kez test edilmiştir.

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

Test edilecek her maddenin IC<sub>50</sub> konsantrasyonunu (%50'sinin proliferasyonunun inhibe ettiği konsantrasyon) belirlenmesi için test maddesinin belirli bir aralıkta logaritmik olarak artan konsantrasyonlarının (5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 µl) hücreler üzerinde BrDU veya SRB yöntemleriyle test edilmiş sonrasında elde edilen absorbans değerlerinden hazırlanan standart eğri üzerinden uygun bir program (Excel, SigmaPlot veya ED50V10.XLS) ve IC<sub>50</sub> analiz metodu kullanılarak hesaplanmıştır.

### **3.3.2.4. Sitotoksik Aktivite Testi (LDH)**

Tez çalışmasında test edilecek maddelerin hücre sitotoksik mi yoksa sitostatik mi oldukları da belirlenmiştir. Test edilen maddeye bağlı olarak inkübasyon süresinde ölen hücre miktarındaki artış, kültür süpernatantında LDH artışıyla sonuçlanmıştır. Hücre hasarı sonucu ortama salınan sitoplazmik enzimlerin ölçümü bu deneylerin temelini oluşturur. Laktat dehidrogenaz (LDH) sitoplazmik bir enzim olup, çoğu hücrede bulunur ve stabildir. Bu amaçla LDH hücre sitotoksikite kiti (Roche) üreticinin prosedürüne göre kullanılmıştır.

### **3.3.2.5. Sitotoksik Aktivite Test Prosedürü (LDH)**

Özet olarak, sitotoksikite testi için kültürdeki hücreler (BrdU yönteminde hazırlandığı gibi) bir mikropalakaya (96 kuyucuklu hücre kültür plakası) pipetlendi ve test maddelerinin IC<sub>50</sub> konsantrasyonlarıyla inkübe edildi. İnkübasyon sonrası hücre

içermeyen kültür süpernatanı toplandı. Bu süpernatantdan 100 µL başka bir mikropalakaya transfer edildi ve kit içinde bulunan reaksiyon karışımı 100 µL/kuyu olacak şekilde her süpernatana eklendi ve yarım saat daha inkübe edildi. İnkübasyon sırasında süpernatana geçen LDH eşleşmiş enzimatik reaksiyonla formazan oluşturmak için tetrazolyum tuzu INT'yi indirgeyecektir. Böylece süpernatana geçen LDH bu basamakta formazan oluşum miktarı ile doğru ilişkilidir. Sonuç olarak ELISA plaka okuyucu ile kuyucuklardaki formazan boya miktarı yaklaşık 500 nm'de absorban ölçülerek belirlendi. Sonuçlar % sitotoksosite olarak rapor edilmiş olup, çözücü ile muamele edilmiş hücrelerin optik densitesi % 100 olarak kabul edilmiştir. Buna göre % sitotoksosite  $[1 - (A_{\text{test maddesi}} / A_{\text{çözücü kontrol}})] \times 100$  formülüne göre hesaplanmıştır.

### **3.3.3. Antibakteriyel Çalışma**

#### *Bakteriler İçin Besiyerinin Hazırlanması*

Öncelikli olarak bakterilerin çoğaltılması için besiyerinin hazırlanması işlemi yapılmıştır. Bakteriler için yaygın olarak kullanılan Nutrient Agar (NA) besiyeridir. NA'yı dökmek için 70 tane sterik tek kullanımlık petri kabı kullanıldı. Daha sonra 70 petri için toz halindeki NA tartılarak uygun erlenler içerisinde 1400 ml'ye distile su ile tamamlanarak manyetik karıştırıcı yardımıyla ısıtılarak karıştırıldı. Daha sonra NA otoklavda 121°C de 15 dk bekletilerek steril hale getirildi. Otoklavdan çıkarıldıktan sonra besiyeri jel kıvamına yakın 40-50 °C'de aseptik ortamda steril petri kaplarına 20 ml dökülerek oda sıcaklığında bir gece bekletildi. Petrilerin üzeri kapatılarak kullanılmak üzere +4 °C'de muhafaza edildi.

#### *Saf Mikroorganizma Kültürlerinin Hazırlanması*

Daha önceden hazırlanmış olan BHA besiyerinin bulunduğu petrilere 133µl olacak şekilde 1/10'luk seyreltilmiş bakteri süspansiyonundan inokule edilmiştir. Bu işlemden sonra eküvyonla petrilere bakteriler ekilmiştir.

### McF'Ayarlanması

Mikrobiyolojik çalışmalarda kullanılan bakteri suşlarının (saf kültür) katı besiyerine pasajı yapılıp, etüvde 18 saatlik inkubasyonundan sonra, gelişen kolonilerden sıvı besiyerine inokule edildi. İnokulasyondan sonra bakterilerin çoğalması ile besiyerinde belli bir bulanıklık oluşur. Bulanıklığı anlamak için McF (Mcfarland) standartları kullanılmıştır. Bu bulanıklığın tonu farklı olabilir. Bulanıklığın tonu sıvı besiyerindeki bakteri sayısına göre değişir. McF bulanık standartlarına göre 0,5McF standardı kullanıldı. Bulanıklık görüldükten sonra 9 ml'lik Broth zelteleri (sıvı besiyeri) hazırlanmıştır. Daha sonra önceden aldığımız ve bulanık görülen tüplerden 1 ml alınıp 9 ml'lik brothların üzerine ilave edilmiştir (1/10'lik karışım). Böylece bakterilerin seyreltme işlemi gerçekleştirilmiştir.

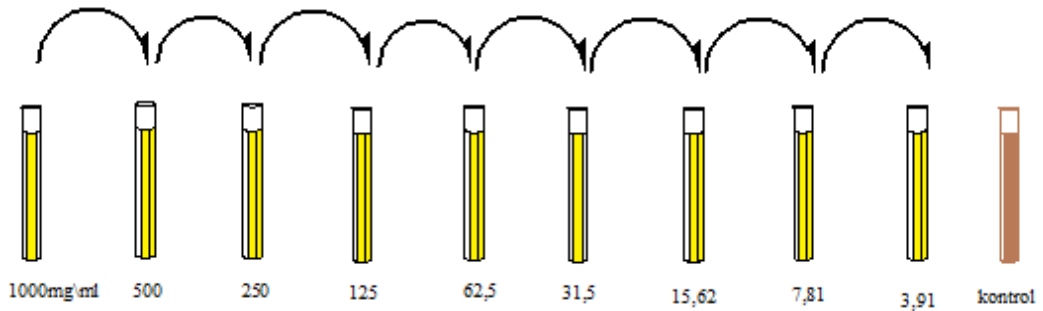
### Disk Difüzyon Yöntemi

Bakteriler üzerinde disk difüzyon tekniği uygulanırken öncelikli olarak 0,5McF standardına göre ayarlanan bakterilerimiz NA ortamına cam baget kullanılarak antibakteriyel etkinin gözlemleneceği petri kaplarına yayma ekim yöntemiyle ekildi. Besiyerinin belirli bir süre kuruması beklendikten sonra antibakteriyel özellikleri incelenecek olan kimyasal madde zelteleri (**KI-KI3** kodlu kimyasallar) ve negatif kontrol için (KCN) emdireceğimiz steril diskler belirli aralıklarla petri kaplarına pens yardımıyla yerleştirildi. Besiyerine aynı zamanda, pozitif kontrol olarak Sulbactam Cefoperazona (SCF) antibiyotiği disklere yerleştirildi. Hazırlanan kimyasal madde zelteleri 20 l'lik mikropipet yardımı ile steril disklere emdirildi. Petri kapları bu işlemden sonra bakterilerin sonradan oluşturacakları etki zon çaplarına bakılmak üzere 37 C de bir gece inkübasyona bırakıldı.

### MIC (Minimum İnhibisyon Konsantrasyonu)

Sentezlenen maddelerin ne kadar seyreltik durumda bakteriler üzerinde etkili olduğunu görmek için yapılan deneydir. Kontrol olarak SCF antibiyotiği kullanıldı. Bakteri başına 10 ar tüp hazırlandı. Her bir tüpe 9 mL Broth koyuldu. Daha sonra 1mg/mL olacak şekilde koordinasyon bileşik çözeltileri hazırlandı. Tüplükteki her 10'lu sıranın başındaki ilk tüpe 2 mL koordinasyon bileşik çözeltisi konuldu. Daha sonra pipet ucuyla karıştırılıp 2 mL alınarak yanındaki tüpe konuldu. Bu işlem 10'lu sıranın sonuna kadar alınan hacim 2 mL de sabit tutularak test maddeleri her bakteri için ayrı hazırlanan 10'lu sırada seyreltildi. En son tüpe test maddeleri çözeltisi konulmadı ve kontrol olarak bırakıldı (bakterinin yaşayıp yaşamadığını kontrol için). Sondan bir önceki tüpten alınan 2 mL seyrelmiş kompleks çözelti ise atıldı.

Bu şekilde bütün tüplere test maddeleri eklendikten sonra 10 mg bakteri üzerine 10 mL distile suda çözünerek daha önce hazırlanan bakteriler dolaptan çıkartılarak, 1 mL alınarak içinde 9 mL Broth+kompleks olan tüpe konuldu. Pipet ucuyla karıştırıldı. 10 tüpe 1 er mL alınarak eklendi. Bu işlem diğer bakteriler için de tekrarlandı. Daha sonra tüm tüplerin ağzı kapatılarak 36.5 °C deki inkübatore konuldu. 24 saat inkübatörde kalan bakteriler çıkarıldı. Her bir bakteri sırası için bulanıklığın başladığı tüp tespit edildi. Bir önceki değer antibiyotiğin MIC değeri (pozitif kontrol) oldu (Şekil 3.1.).



Şekil 3.1. Dilüsyon metodu

## 4. BULGULAR ve TARTIŞMA

### 4.1. Komplekslerin Sentezi ve Fiziksel Özellikleri

Sentezlenen komplekslerin *C*, *H* ve *N* içeriklerinin belirlenmesi amacıyla element analizleri yapıldı. Çizelge 4.1’ de bu komplekslerin teorik ve deneysel element analiz değerleri, molekül ağırlıkları, verimleri ve renkleri verilmiştir.

Element analizi, *IR* spektroskopisi, termik analiz ve *X*-ışını tek kristal çalışmaları ile Cd-Ag merkezli kompleks yapıların  $[\text{Cd}_2(\text{hydeten})_2\text{Ag}_4(\text{CN})_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cd}(\text{bishydeten})_{0.5}]_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cd}(\text{N-bishydeten})][\text{Ag}(\text{CN})_2]_8[\text{Ag}(\text{CN})]_2$  ve  $[\text{Cd}_2(\text{edbea})_2][\text{Ag}(\text{CN})_2]_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  formüllerine sahip oldukları ortaya çıkarıldı. Ayrıca Ni-*hydeten*-Ag (**K1**), Ni-*bishydeten*-Ag (**K3**), ve Cu-*edbea*-Ag (**K11**) komplekslerinin de örgü suyu içerdikleri termik analiz tekniği ile belirlendi.

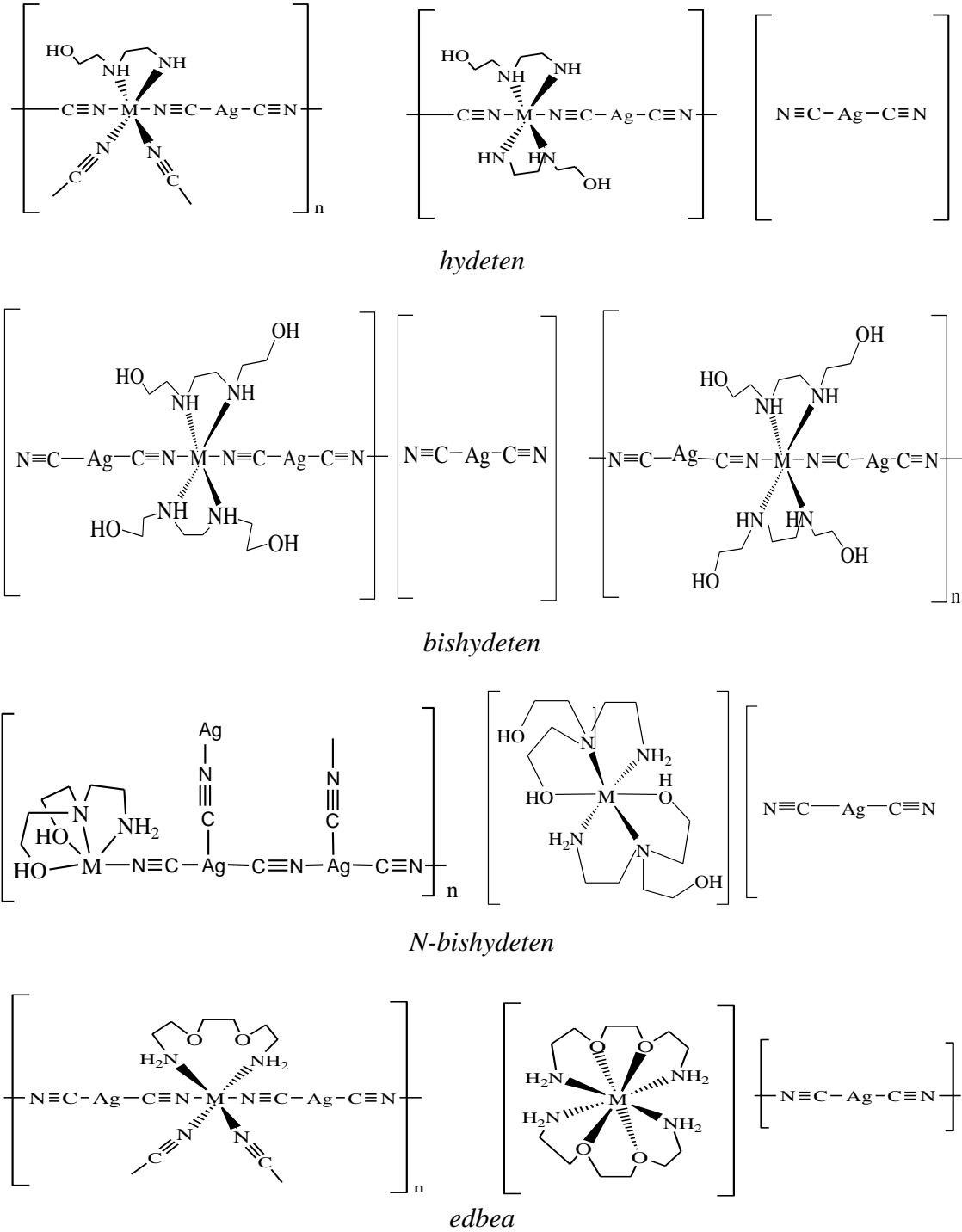
Komplekslerden Ni-*hydeten*-Ag (**K1**), Cd-*hydeten*-Ag (**K2**), Ni-*bishydeten*-Ag (**K3**), Cd-*bishydeten*-Ag (**K5**), Cd-*N-bishydeten*-Ag (**K9**) ve Cd-*edbea*-Ag (**K12** ve **K13**), suda çözünürken diğerleri su, etil alkol, metil alkol, izopropil alkol, asetonitril gibi çözücülerde az çözünmektedir. Özellikle Cd-*hydeten*-Ag, Cd-*bishydeten*-Ag, Cd-*N-bishydeten*-Ag, Cd-*edbea*-Ag ve Zn-*N-bishydeten*-Ag kompleksleri oda şartlarında kararlılıklarını çok uzun süre koruyamamakta ve nem çekici özelliklere sahip oldukları görülmüştür.

Bu çalışmada sentezlenmesi hedeflenen olan onaltı  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  içeren kompleksden onüç tanesi sentezlenmiş, Cu-*hydeten*-Ag, Zn-*hydeten*-Ag, Zn-*bishydeten*-Ag ve Zn-*edbea*-Ag merkezli dört kompleksin sentezi ise sentez ortamında hızlı bir şekilde bozunmalarından dolayı gerçekleştirilememiştir. Sentezin karanlık ortamda yapılması da bozunma olayını değiştiremediğinden söz konusu kompleksler sentezlenememiştir.

Cizelge 4.1. *hydeten*, *bishydeten*, *N-bishydeten* ve *edbea* içeren komplekslerin verim ve renkleri

Kompleks	MA (g/mol)	%C		%H		%N		%Verim	Renk
		Teorik	DeneySEL	Teorik	DeneySEL	Teorik	DeneySEL		
[Ni( <i>hydeten</i> ) <sub>2</sub> Ag(CN) <sub>2</sub> ][Ag(CN) <sub>2</sub> ].H <sub>2</sub> O ( <b>K1</b> ) (C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> N <sub>8</sub> O <sub>3</sub> Ag <sub>2</sub> Ni)	604,82	23,83	24,12	4,33	4,33	18,53	19,12	52	Lila
[Cd <sub>2</sub> ( <i>hydeten</i> ) <sub>2</sub> Ag <sub>4</sub> (CN) <sub>8</sub> ].H <sub>2</sub> O ( <b>K2</b> ) (C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> N <sub>12</sub> O <sub>3</sub> Ag <sub>4</sub> Cd <sub>2</sub> )	1088,75	17,65	18,04	2,22	2,39	15,44	16,12	41	Renksiz
[Ni( <i>bishydeten</i> ) <sub>2</sub> Ag(CN) <sub>2</sub> ][Ag(CN) <sub>2</sub> ].H <sub>2</sub> O ( <b>K3</b> ) (C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> N <sub>8</sub> O <sub>5</sub> Ag <sub>2</sub> Ni)	692,92	27,73	26,89	4,95	4,82	16,17	15,99	39	Lila
[Cu( <i>bishydeten</i> ) <sub>2</sub> Ag <sub>2</sub> (CN) <sub>4</sub> ] ( <b>K4</b> ) (C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> N <sub>8</sub> O <sub>4</sub> Ag <sub>2</sub> Cu)	679,76	28,27	29,12	4,74	4,70	16,48	15,83	35	Lacivert
[Cd( <i>bishydeten</i> ) <sub>0,5</sub> ] <sub>2</sub> [Ag(CN) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> .3H <sub>2</sub> O ( <b>K5</b> ) (C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> N <sub>10</sub> O <sub>5</sub> Ag <sub>4</sub> Cd <sub>2</sub> )	1101,71	15,26	15,36	2,29	2,24	12,71	12,76	37	Renksiz
[Ni( <i>N-bishydeten</i> )Ag <sub>3</sub> (CN) <sub>5</sub> ] ( <b>K6</b> ) (C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> N <sub>7</sub> O <sub>2</sub> Ag <sub>3</sub> Ni)	660,59	20,00	19,68	2,44	2,14	14,84	14,78	43	Lila
[Cu( <i>N-bishydeten</i> )Ag <sub>3</sub> (CN) <sub>5</sub> ] ( <b>K7</b> ) (C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> N <sub>7</sub> O <sub>2</sub> Ag <sub>3</sub> Cu)	665,44	19,85	20,41	2,42	2,91	14,73	12,22	40	Açık yeşil
[Zn( <i>N-bishydeten</i> )Ag <sub>3</sub> (CN) <sub>5</sub> ] ( <b>K8</b> ) (C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> N <sub>7</sub> O <sub>2</sub> Ag <sub>3</sub> Zn)	667,29	19,80	20,88	2,42	2,70	14,69	13,60	36	Krem
[Cd( <i>N-bishydeten</i> )] <sub>4</sub> [Ag(CN) <sub>2</sub> ] <sub>8</sub> [Ag(CN)] <sub>2</sub> ( <b>K9</b> ) (C <sub>42</sub> H <sub>64</sub> Ag <sub>10</sub> Cd <sub>4</sub> N <sub>26</sub> O <sub>8</sub> )	2589,49	19,48	20,37	2,49	2,78	14,06	14,26	38	Beyaz
[Ni( <i>edbea</i> )Ag <sub>3</sub> (CN) <sub>5</sub> ] ( <b>K10</b> ) (C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> N <sub>7</sub> O <sub>2</sub> Ag <sub>3</sub> Ni)	660,59	20,00	19,75	2,44	2,56	14,84	14,45	70	Lila
[Cu( <i>edbea</i> )Ag <sub>2</sub> (CN) <sub>4</sub> ].H <sub>2</sub> O ( <b>K11</b> ) (C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> N <sub>6</sub> O <sub>3</sub> Ag <sub>2</sub> Cu)	549,57	21,85	21,93	3,30	3,57	15,29	15,66	35	Petrol yeşili
[Cd( <i>edbea</i> ) <sub>2</sub> ][Ag(CN) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O ( <b>K12</b> ) (C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> N <sub>8</sub> O <sub>5</sub> Ag <sub>2</sub> Cd)	746,65	25,74	26,53	4,59	5,66	15,01	16,08	62	Renksiz
[Cd( <i>edbea</i> )Ag <sub>3</sub> (CN) <sub>5</sub> ].H <sub>2</sub> O ( <b>K13</b> ) (C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> N <sub>7</sub> O <sub>3</sub> Ag <sub>3</sub> Cd)	732,32	18,04	18,89	2,48	2,41	13,39	13,69	54	Beyaz

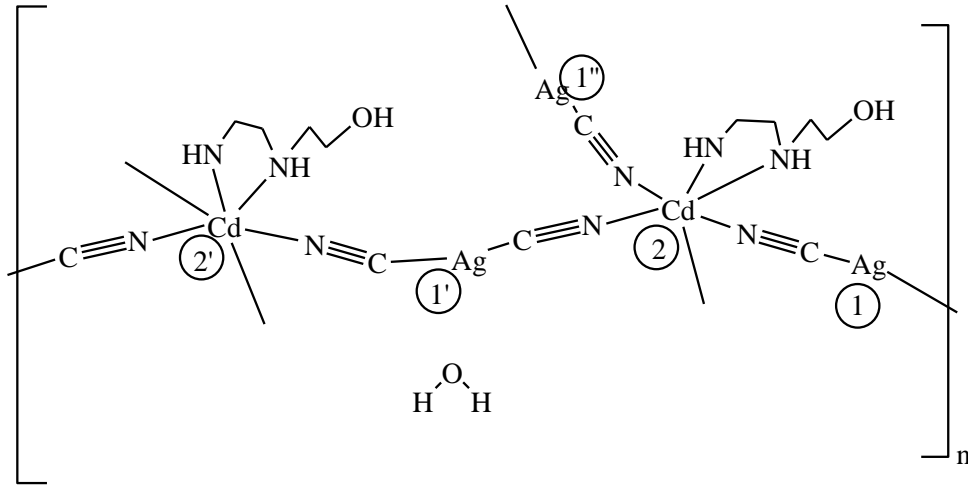
X-ışını tek kristal yapıları aydınlatılan **K2**, **K5**, **K9** ve **K12** koordinasyon bileşikleri dışında, element analiz ve literatür bilgileri ışığında komplekslerin muhtemel yapılarının Şekil 4.1' deki gibi olduğu tahmin edilmektedir.



Şekil 4.1. *hydeten*, *bishydeten*, *N-bishydeten* ve *edbea* içerikli siyanido komplekslerinin olası yapıları

## 4.2. Komplekslerin Adlandırılması

Bu kısımda, X-ışını tek kristal analizi ile yapıları aydınlatılan siyanido komplekslerin adlandırılması IUPAC'ın belirlediği kurallar kullanılarak yapılmıştır. Adlandırma yapılırken ilk olarak kompleksin tekrarlayan birimi çizilmiş ve zincir üzerindeki metal iyonları disiyanidometalattan başlanarak sırasıyla 1, 2, 1', 2' şeklinde numaralandırılmıştır. Zincir üzerindeki metal iyonları numaralandırıldıktan sonra diğer zincirdeki metal iyonlarının numaralandırılmasına geçilmiştir. Numaralandırmanın nasıl yapıldığı  $[\text{Cd}_2(\text{hydeten})_2\text{Ag}_4(\text{CN})_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$  kompleksi üzerinde gösterilmiştir (Şekil 4.2.).



Şekil 4.2.  $[\text{Cd}_2(\text{hydeten})_2\text{Ag}_4(\text{CN})_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin adlandırılmasında kullanılan numaralandırma

İsimlendirmeye ilk olarak  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  den başlanmıştır. Daha sonra 2 numaralı Cd'a bağlı siyanürlerden devam ederek zincir boyunca isimlendirme gerçekleştirilmiştir. Ligantlar isimlendirilirken; merkezi metal iyonuna bağlandığı dış sayısı, hangi metale hangi atomuyla bağlandığı ve köprü oluşturup oluşturmadığı belirtilmiştir. Örneğin, 1 ve 2 atomları arasında köprü görevi gören siyanido grupları, di- $\mu$ -siyanido-1:2 $\kappa^2\text{C:N}$  olarak belirtilmiştir. Yapılan isimlendirmeler Çizelge 4.2' de verilmiştir

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

Kompleks	Adı
$[\text{Cd}_2(\text{hydeten})_2\text{Ag}_4(\text{CN})_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$	<i>zincir-poli</i> -[[ $\mu$ -siyanido-1:2 $\kappa^2$ C:N-[N-(2-hidroksietil)etilendiamin-2 $\kappa^2$ N,N']- $\mu$ -siyanido-1'':2 $\kappa^2$ C:N- $\mu$ -siyanido-1':2 $\kappa^2$ C:N- $\mu$ -siyanido-1':2 $\kappa^2$ C:N-[N-(2-hidroksietil)etilendiamin-2' $\kappa^2$ N,N']dikadmiyum <sup>II</sup> tetraarjenta <sup>I</sup> ]- $\mu$ -siyanido-1:2' $\kappa^2$ C:N monohidrat
$[\text{Cd}(\text{bishydeten})_{0.5}]_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	<i>zincir-poli</i> -[[ $\mu$ -[N-N'-bis(2-hidroksietil)etilendiamin-2:2':2'':2'' $\kappa^4$ O,N,N',O]di-[ $\mu$ -siyanido-1:2 $\kappa^2$ C:N]di-[ $\mu$ -siyanido-1':2 $\kappa^2$ C:N] di-[ $\mu$ -siyanido-1'':2' $\kappa^2$ C:N] di-[ $\mu$ -siyanido-1''':2' $\kappa^2$ C:N] trikadmiyum <sup>II</sup> tetraarjenta <sup>I</sup>
$[\text{Cd}(\text{N-bishydeten})\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$ $[\text{Ag}(\text{CN})_2]_4$	<i>zincir-poli</i> -[[ $\mu$ -siyanido-1:2 $\kappa^2$ C:N-[N,N-bis(2-hidroksietil)etilendiamin-2 $\kappa^4$ N,N',O,O']- $\mu$ -siyanido-1':2 $\kappa^2$ C:N- $\mu$ -siyanido-1':2' $\kappa^2$ C:N-[N,N-bis(2-hidroksietil)etilendiamin-2 $\kappa^4$ N,N',O,O']dikadmiyum <sup>II</sup> tetraarjenta <sup>I</sup> ]- $\mu$ -siyanido-1:2' $\kappa^2$ C:N]disiyanidoarjenta <sup>I</sup> monosiyanidoarjenta <sup>I</sup>
$[\text{Cd}_2(\text{edbea})_2][\text{Ag}(\text{CN})_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	bis(N,N-bis(2-hidroksietil)etilendiamin)kadmiyum <sup>II</sup> diyanidoarjenta <sup>I</sup> monohidrat

### 4.3. Kızılötesi (FT-IR) Spektroskopisi İncelemeleri

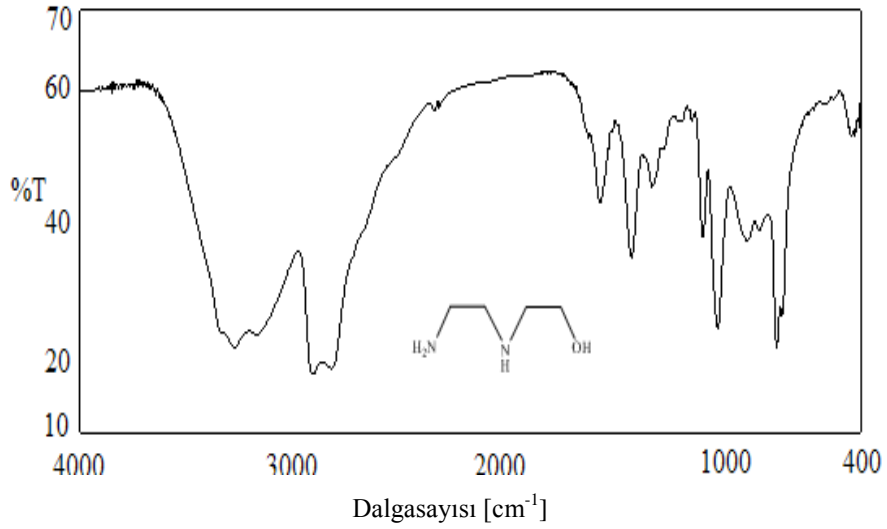
Sentezlenen komplekslerin tanımlanması amacıyla kızılötesi spektrumları alınarak bu komplekslerdeki karakteristik piklerin varlığı ortaya kondu. Ayrıca bu piklerin konumları ve yarılmalarından hareketle komplekslerin yapılarıyla spektrumlar arasında ilişki kurulmaya çalışıldı.

IR spekturumu incelenen bu siyanido komplekslerindeki en karakteristik ve ayırt edici pik, siyanido grubuna ait titreşim pikleridir. Serbest siyanürün  $2080\text{ cm}^{-1}$ 'de  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  titreşim piki verdiği bilinmektedir. CN grubu bir metale koordine olduğunda  $\sigma$ -verici karakteriyle metale elektron verirken geri bağlanmayla ( $\pi$ -alıcılık) da tekrar elektron kabul eder. Metale sunulan elektron çifti karbonun bağ yapmayan (az da olsa zayıf karşıt bağ karakterli)  $\sigma$  orbitalinden uzaklaştığından,  $\sigma$ -vericilik  $\nu(\text{CN})$ 'nin arttırmasına neden olurken, geri bağlanmayla gelen elektronlar ise karşıt bağ  $\pi^*$  molekül orbitaline yerleştiği için  $\pi$ -geri bağlanması  $\nu(\text{CN})$ 'nin düşmesine sebep olmaktadır. CN grubunun  $\sigma$ -verici karakteri,  $\pi$ -alıcı karakterinden daha baskın olduğu için koordine siyanido gruplarında daha yüksek frekanslara kaymaktadır. Ayrıca metalin elektronegatifliğine, yükseltgenme basamağına ve koordinasyon sayısına bağlı olarak  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  titreşim frekansı yüksek alana kaymaktadır. Örneğin, siyanido gerilme titreşimi  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  iyonu için  $2136\text{ cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkarken,  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ ,  $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$  ve  $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$  iyonları için sırasıyla  $2128$ ,  $2143$  ve  $2150\text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir. Ayrıca, yapıda hem köprü hem de uç siyanido gruplarının var olması durumunda,  $\nu(\text{CN})$  ikiye yarılmaktadır. Oluşan piklerden daha yüksek dalga sayısında olan köprü siyanido grubuna aitken, köprü oluşumuna katılmayan siyanido grupları ise daha düşük dalga sayısında gözlemlenmektedir (Nakamoto, 2009). Bu bilgiler ışığında siyanido grubu içeren kompleksler  $2200\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ 'de şiddetli ve keskin  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  gerilme titreşimi verdiklerinden kolayca belirlenebilirler. Alınan spektrumlarda bu piklerin varlığı ve serbest siyanüre göre gözlemlenen kayma komplekslerimizin oluştuğunu göstermektedir.

Spektrumlarında  $3000\text{ cm}^{-1}$ 'in üzerinde görülen pikler nötral ligantlarda (*hydeten*, *bishydeten*, *N-bishydeten* ve *edbea*) bulunan OH, NH<sub>2</sub> gruplarına;  $3000\text{ cm}^{-1}$ 'in hemen altında gözlemlenen pikler ise ligantların alifatik CH gruplarına ait gerilme titreşimleridir. Primer aminlere ait NH<sub>2</sub>- grupları IR spektrumunda yaklaşık olarak  $3335\text{ cm}^{-1}$ 'de iki keskin band halinde gözlemlenmektedir (Stuart, 2002). Parmak izi bölgesinde ( $1500\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ ) bulunan pikler yine *hydeten*, *bishydeten*, *N-bishydeten* ve *edbea* ligantlarından kaynaklanan O-H, C-O, C-N, M-O ve M-N gerilme ve eğilme titreşimleridir. Bu piklerin varlığı beklenen monomerik ya da polimerik siyanido komplekslerin oluştuğuna dair önemli bir delil olarak görülebilir.

Serbest haldeyken  $3600\text{ cm}^{-1}$  civarında keskin bir  $\nu(\text{OH})$  bandı veren alkol grupları, bir metale koordine olduklarında IR spektrumunda daha düşük dalga sayılarında gözlemlenirken, HB' lı bir  $\nu(\text{O-H})$  titreşim piki ise  $3500\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ 'de geniş bir band olarak ortaya çıkar. (Yıldız ve ark., 1997).

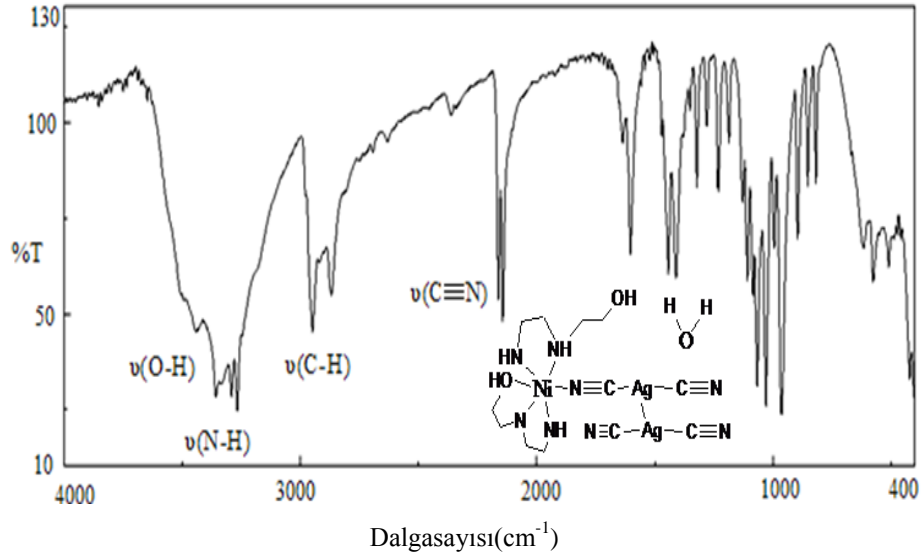
Çizelge 4.3. ve Çizelge 4.4.' de komplekslerin kızılötesi spektrum verileri verilmiştir.



Şekil 4.3. *hydeten* ligantına ait *IR* spektrumu

*hydeten* ligandının kızılötesi spektrumu incelendiğinde, *OH*- grubunun *HB*'nin oluşturduğu ve bunun neticesinde  $\nu(\text{OH})$  titreşiminin geniş bir aralıkta ( $3349 \text{ cm}^{-1}$ ) gelerek  $3289 \text{ cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkan *N-H* gerilme titreşimiyle örtüştüğü görülmektedir (Şekil 4.3.). İlâveten,  $\text{CH}_2$  gruplarından kaynaklanan gerilme titreşimleri  $2923$  ve  $2838 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlenirken, eğilme titreşimleri ise  $1455 \text{ cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkmaktadır. Ayrıca parmak izi bölgesinde  $1058 \text{ cm}^{-1}$ 'de orta şiddetli pikin *C-O* gerilme titreşimine ait olduğu tahmin edilmektedir. Son olarak  $1600$  ve  $1128 \text{ cm}^{-1}$ 'de bulunan orta şiddetli piklerin ise sırasıyla *N-H* eğilme ve *C-N* gerilme titreşimlerine karşılık geldiği söylenebilir.

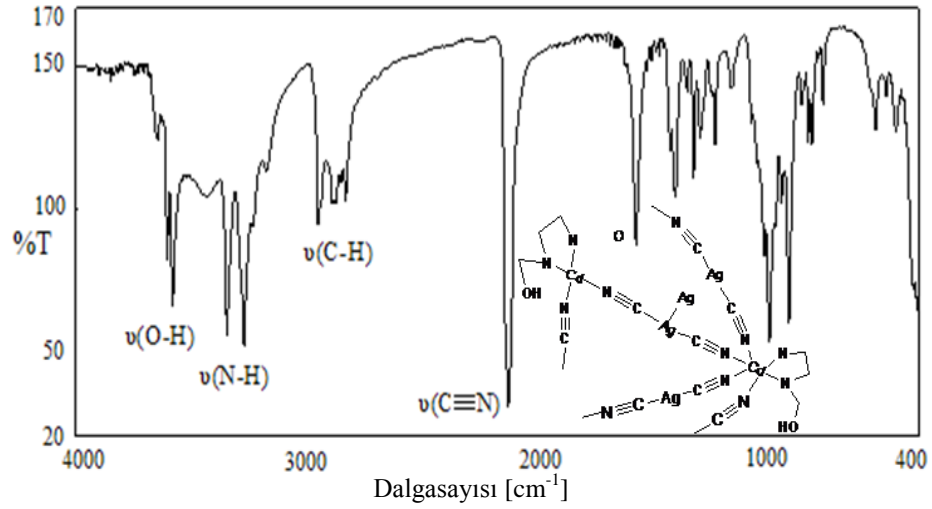
Takip eden kısımda *hydeten* ligandı kullanılarak sentezlenen siyanido köprülü iki komplekse ait *IR* spektrumları gösterilmiş ve yorumlanmıştır. Çizelge 4.3. komplekslerin kızılötesi spektrum verileri verilmiştir.



Şekil 4.4.  $[\text{Ni}(\text{hydeten})_2\text{Ag}(\text{CN})_2][\text{Ag}(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**KI**) kompleksinin IR spektrumu

Komplekste  $3500$  ve  $3438\text{ cm}^{-1}$ 'deki  $\nu(\text{O-H})$ ;  $3355$ ,  $3291$ ,  $3266\text{ cm}^{-1}$ 'deki  $\nu(\text{N-H})$ ;  $2948$ ,  $2869\text{ cm}^{-1}$ 'deki  $\nu(\text{C-H})$  pikleri ve spektrumda  $1602-400\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen diğer karakteristik pikler yapıda *hydeten* ligandının varlığını göstermektedir (Şekil 4.4.). NH gerilme titreşimindeki yarıma, *hydeten* ligandının azot atomlarından metale koordine olması ile açıklanabilir. OH gerilme pikindeki kaymanın ise zayıf *HB* oluşmasından kaynaklandığı söylenebilir.  $\nu(\text{CH})$  bandlarının yarılması da *hydeten* ligandının  $\text{Ni}^{\text{II}}$ 'ye koordinasyonu sonucu  $\text{CH}_2$  gruplarının kimyasal çevrelerinin farklılaşması ile açıklanabilir.

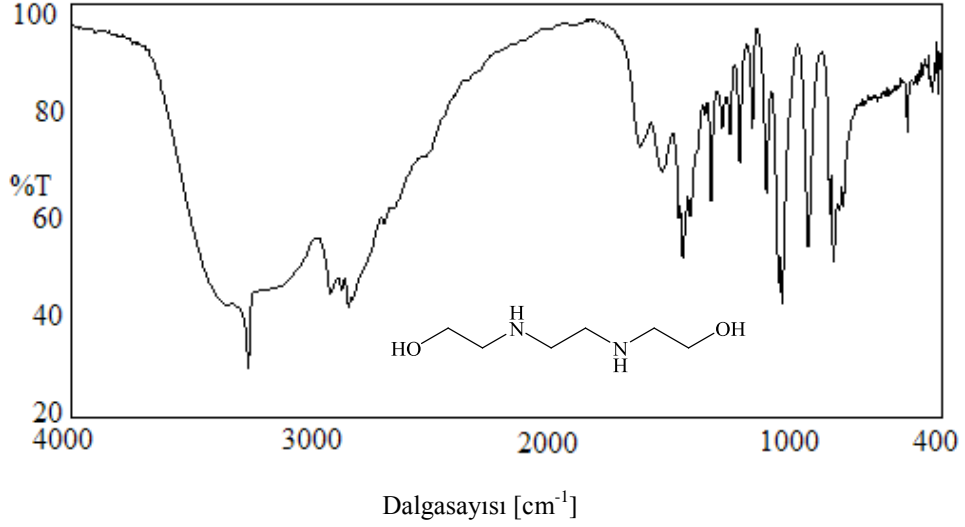
**KI**'in spektrumundaki karakteristik pike bakıldığında  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  titreşiminin yarıldığı,  $2161$  ve  $2142\text{ cm}^{-1}$  frekanslarında iki ayrı pik olarak ortaya çıktığı görülmektedir. Beklendiği gibi kompleks oluşumuyla siyanido gerilme titreşiminin daha yüksek frekanslara kaydığı görülmektedir. Siyanido pikinin yarılması sonucu ortaya çıkan iki pikten daha yüksek frekansta ( $2161\text{ cm}^{-1}$ ) olan köprü siyanido ligandlarına, daha düşük frekansta ( $2142\text{ cm}^{-1}$ ) olan ise uç siyanido ligandlarına ait olduğu söylenebilir. İlave olarak nötral ligandın varlığından kaynaklanan  $\delta(\text{NH}_2)$ ,  $\delta(\text{CH}_2)$ ,  $\nu(\text{C-N})$  ve  $\nu(\text{C-O})$  titreşimlerinin Çizelge 4.3.' te belirtilen konumlarda olduğu görülmektedir. Ayrıca  $574\text{ cm}^{-1}$ 'deki orta şiddetteki pikin ise Ag-C bağına ait olduğu tahmin edilmektedir.



Şekil 4.5.  $[\text{Cd}_2(\text{hydeten})_2\text{Ag}_4(\text{CN})_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**K2**) kompleksinin *IR* spektrumu

*X*-ışını yöntemiyle kristal yapısı aydınlatılan ve *hydeten*'in iki dişli olarak koordine olduğu belirlenen  $[\text{Cd}_2(\text{hydeten})_2\text{Ag}_4(\text{CN})_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$ 'nun *IR* spektrumunda *hydeten* ligandına ait karakteristik pikler 3612, 3586,  $\text{cm}^{-1}$ 'de  $\nu(\text{O-H})$ ; 3442, 3355,  $3280\text{cm}^{-1}$ 'de  $\nu(\text{N-H})$ ; 2962, 2902 ve  $2846\text{cm}^{-1}$ 'de  $\nu(\text{C-H})$  görülmüştür. **K1** kompleksinin kızılötesi spektrumunda ikiye yarılan siyanido pikine karşılık, **K2** kompleksinin spektrumunda  $2150\text{cm}^{-1}$ 'de tek bir siyanido piki gözlemlenmiştir. Bu durumun sebebi olarak, kompleksin tek kristal yapısından da görüldüğü gibi yapıdaki tüm siyanido gruplarının koordinasyona katılmış olması ve dolayısıyla siyanido gruplarının çevrelerinin özdeş olması gösterilebilir. Yine şelat yapıcı *hydeten* ligantına ait karakteristik pikler  $1606\text{cm}^{-1}$ 'de  $\delta(\text{N-H})$  ve  $1436\text{cm}^{-1}$ 'de  $\delta(\text{CH}_2)$  olarak belirlenmiştir (Şekil 4.5.).

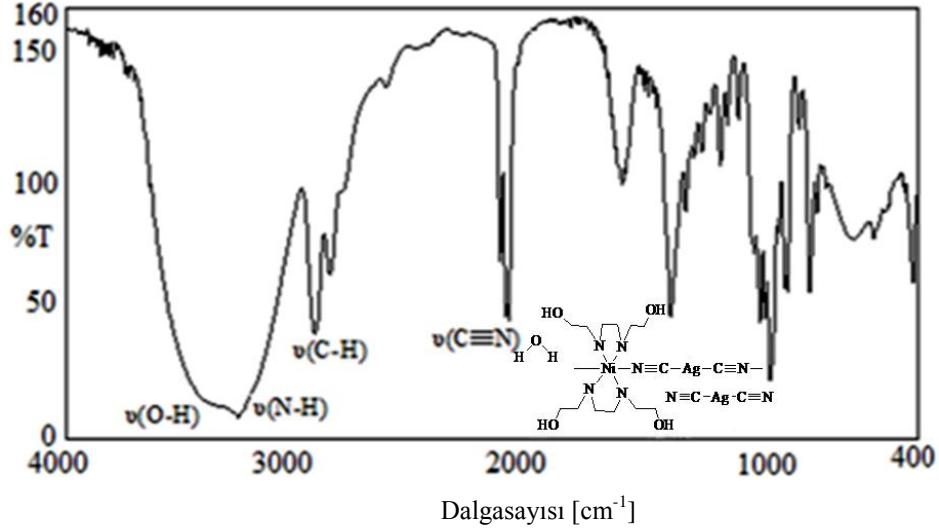
Kompleksin *X*-ray analizinden de anlaşıldığı üzere, farklı *hydeten* ligantlarındaki -OH gruplarının farklı karakterlerde *HB* oluşturması sebebiyle  $\nu(\text{OH})$  piki ikiye yarılmış olarak gözlemlenmektedir.



Şekil 4.6. *bishydeten* ligandının *IR* spektrumu

*bishydeten* ligandının kızılötesi spektrumu incelendiğinde, *OH*- gruplarının hidrojen bağı oluşturduğu ve bunun neticesinde  $\nu(\text{OH})$  titreşiminin geniş bir aralıkta ( $3356\text{-}3141\text{ cm}^{-1}$ ) gelerek  $3271\text{ cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkan *N-H* gerilme titreşimiyle örtüştüğü düşünülmektedir (Şekil 4.6.). Ayrıca,  $\text{CH}_2$  gruplarından kaynaklanan gerilme titreşimleri  $2931, 2885, 2856$  ve  $2837\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlenirken, eğilme titreşimleri ise  $1335\text{ cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkmaktadır. Parmak izi bölgesinde  $1063\text{ cm}^{-1}$ 'de ki keskin ve şiddetli pikin *C-O* gerilme titreşimine ait olduğu tahmin edilmektedir. Son olarak  $1560$  ve  $1126\text{ cm}^{-1}$ 'de bulunan orta şiddetli piklerin ise sırasıyla *N-H* eğilme ve *C-N* gerilme titreşimlerine karşılık geldiği söylenebilir.

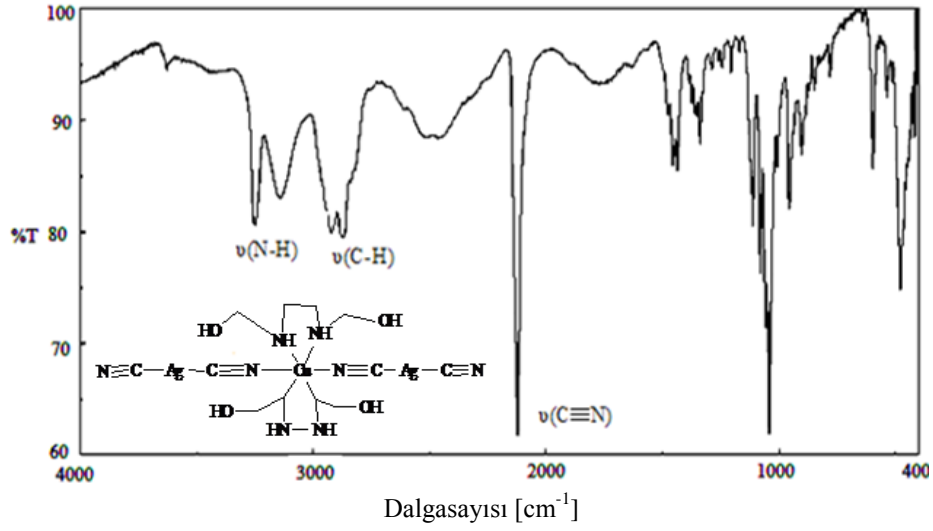
İlerleyen sayfalarda *bishydeten* ligandı kullanılarak sentezlenen üç komplekse ait *IR* spektrumlar gösterilmiş ve yorumlanmıştır. Çizelge 4.3.'de komplekslerin kızılötesi spektrum verileri verilmiştir.



Şekil 4.7.  $[\text{Ni}(\text{bishydeten})_2\text{Ag}(\text{CN})_2][\text{Ag}(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**K3**) kompleksine ait IR spektrumu

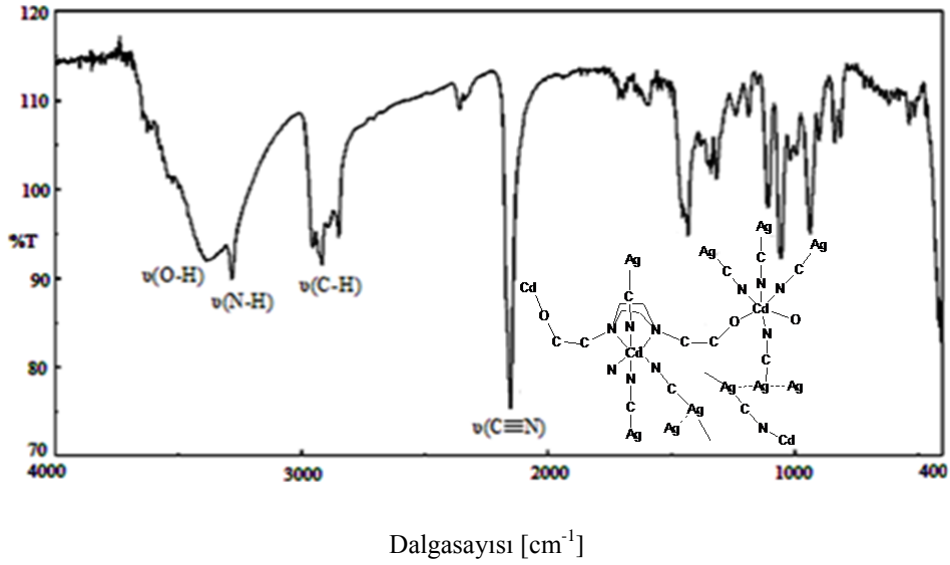
Bu spektrumda  $3565\text{-}3597\text{ cm}^{-1}$  aralığında görülen geniş yayvan pikin, örgü suyunun ve yapısında iki alkol grubu bulunduran *bishydeten* ligandının serbest olarak kalan *OH*- gruplarının ve *NH*- gruplarının örtüşmesinden kaynaklandığını şeklinde yorumlanabilir (Şekil 4.7.).  $2948$  ve  $2881\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen pikler ise nötral amin ligandının yapısında bulunan *CH*<sub>2</sub>- gruplarına ait olduğu düşünülmektedir. **K3**'ün IR spektrumunda  $2165\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen pikin köprü siyanido grubuna,  $2142$  ve  $2129\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen iki pik ise uç siyanido gruplarına ait olduğu söylenebilir.

Kızılötesi spektrumda parmak izi bölgesinde,  $1648\text{-}1047\text{ cm}^{-1}$  aralığında gözlemlenen çoklu piklerde nötral amin ligandının varlığını doğrulamaktadır. Bu aralıkta ortaya çıkan piklerin  $\delta(\text{N-H})$ ,  $\delta(\text{CH}_2)$ ,  $\nu(\text{CN})$  ve  $\nu(\text{CO})$  eğilme ve gerilme titreşimlerine ait olduğu tahmin edilmektedir. Ayrıca parmakizi bölgesine düşen piklerin  $\text{Ag}^{\text{I}}\text{-C}$  ya da  $\text{Zn}^{\text{II}}\text{-N}$  ve  $\text{Zn}^{\text{II}}\text{-O}$  koordinasyon bağlarından birine ait olabileceği söylenebilir.



Şekil 4.8.  $[\text{Cu}(\text{bishydeten})_2\text{Ag}_2(\text{CN})_4]$  (**K4**) kompleksinin *IR* spektrumu

**K4**'ün kızılötesi spektrumu (Şekil 4.8.) incelendiğinde, *IR* spektrumunun önemli titreşimleri  $\nu(\text{N-H})$ : 3250, 3143  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{C-H})$ : 2921, 2873  $\text{cm}^{-1}$ ; üçlü bağ bölgesine gelindiğinde,  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ : 2121  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlemlenen pik kompleksin yapısındaki tüm köprü siyanido gruplarının koordinasyona katılmış olması ve çevresinin özdeş olduğu şeklinde yorumlanabilir. Burada,  $\nu(\text{N-H})$  frekansının beklenenden daha düşük dalga sayısında olması nötral ligandın NH grupları üzerinden Cu'ya koordine ile açıklanabilir. Diğer *bishydeten* komplekslerinde olduğu gibi bu kompleksde de parmak izi bölgesinde, Çizelge 4.3.'de gösterilen dalga sayılarında  $\delta(\text{N-H})$ ,  $\delta(\text{CH}_2)$ ,  $\nu(\text{C-N})$ ,  $\nu(\text{C-O})$  eğilme ve gerilme titreşimlerine rastlanmıştır. Ayrıca, 600-400  $\text{cm}^{-1}$  aralığında  $\nu(\text{Ag-C})$ ,  $\nu(\text{Cu-N})$  ve  $\nu(\text{Cu-O})$  titreşimleri de gözlemlendi.



Şekil 4.9.  $[Cd(bishydeten)_{0.5}]_2[Ag(CN)_2]_4 \cdot 3H_2O$  (**K5**) kompleksinin IR spektrumu

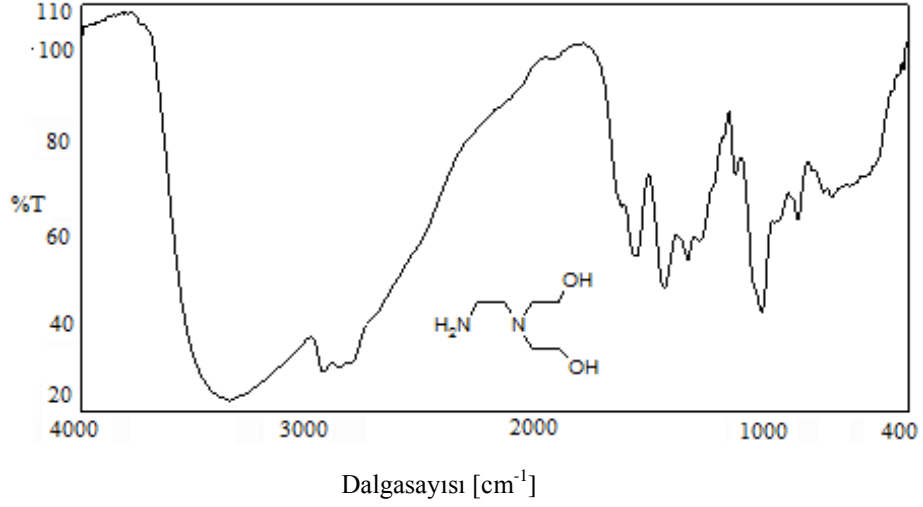
Şekil 4.9.'da verilen **K5**'in IR spektrumunda yayvan tek bir  $\nu(OH)$  pikinin gözlemlenmesi, *bishydeten* ligandına ait iki *OH-* grubunun yapıda özdeş konumda bulunduğu ve spektrumda çakışıklarına işaret etmektedir. Nötral amin ligandının, kompleksin yapısında özdeş çevreye sahip olan *NH-* grupları ise spektrumda  $3282\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlenmektedir. Bu iki gerilme titreşiminin konumları ve şekillerinden dolayı da komplekste *bishydeten* ligandının tüm verici atomları ile koordinasyona katıldığı tahmin edilmektedir. Kompleksin tahmin edilen yapısı, Bölüm 4.5.2.'de açıklanan X-ışını tek kristal yapısıyla da doğrulanmıştır. Bu komplekste dört dişli davranan *bishydeten*'in  $2952, 2917, 2848\text{ cm}^{-1}$  de ortaya çıkan gerilme titreşimlerini C(9) ve C(10) disorder  $CH_2-$  gruplarından kaynaklandığı düşünülmektedir.

**K3** kompleksinin kızılötesi spektrumunda ikiye yarılan siyanido pikine karşılık, **K5**'in spektrumunda  $2152\text{ cm}^{-1}$ 'de tek bir siyanido piki gözlemlenmiştir. Bu durumun sebebi olarak, kompleksin tek kristal yapısından da görüldüğü gibi yapıdaki tüm siyanido gruplarının koordinasyona katılmış olması ve dolayısıyla siyanido gruplarının çevrelerinin özdeş olması gösterilebilir. Zaten  $\nu(CN)$  pikinin konumu da siyanido ligantlarının tamamının köprü oluşumuna katıldığı bilgisini desteklemektedir.

Spektrumun parmak izi bölgesinin 1591-1055  $\text{cm}^{-1}$  aralığında, kompleksin yapısındaki amin türevi ligandın varlığını doğrulayan NH, CH<sub>2</sub> eğilme ve CN, CO gerilme titreşimleri bulunmaktadır. Ayrıca, 600-400  $\text{cm}^{-1}$  aralığında görülen zayıf şiddedeki piklerin, kompleks yapısındaki Cd<sup>II</sup> ve Ag<sup>I</sup> atomları arasında oluşan C, N ve O uçları arasındaki bağlarından kaynaklandığı tahmin edilmektedir.

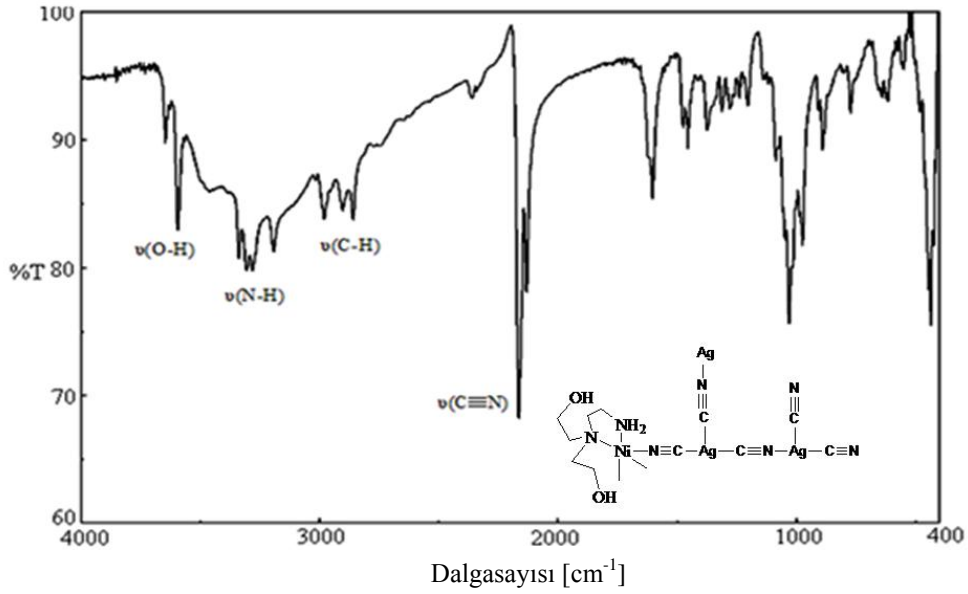
Çizelge 4.3. *hydeten* ve *bishydeten* ligantlı komplekslerinin kızılötesi spektrum verileri

Bileşikler	Dalga Sayısı (cm <sup>-1</sup> )							
	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C-H})$	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	$\delta(\text{N-H})$	$\delta(\text{CH}_2)$	$\nu(\text{C-N})$	$\nu(\text{C-O})$
<i>Hydeten</i>								
(NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH)	3349	3289	2923, 2838	-	1600	1455	1128	1058
[Ni( <i>hydeten</i> ) <sub>2</sub> Ag(CN) <sub>2</sub> ][Ag(CN) <sub>2</sub> ].H <sub>2</sub> O ( <b>K1</b> )	3500, 3438	3355, 3291, 3266	2948, 2869	2161, 2142	1602	1440	1230	1064, 1029
[Cd <sub>2</sub> ( <i>hydeten</i> ) <sub>2</sub> Ag <sub>4</sub> (CN) <sub>8</sub> ].H <sub>2</sub> O ( <b>K2</b> )	3612, 3586	3442, 3355, 3280	2962, 2902, 2846	2150	1606	1436	1197	1035
<i>Bishydeten</i>								
(HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH)	3356	3271	2931, 2885 2856	-	1560	1473	1128	1065
[Ni( <i>bishydeten</i> ) <sub>2</sub> Ag(CN) <sub>2</sub> ][Ag(CN) <sub>2</sub> ].H <sub>2</sub> O ( <b>K3</b> )	3565-3110		2948, 2881	2165, 2142, 2129	1648	1446	1236	1066, 1047
[Cu( <i>bishydeten</i> ) <sub>2</sub> Ag <sub>2</sub> (CN) <sub>4</sub> ] ( <b>K4</b> )	-	3250, 3143	2921, 2873	2121	1630	1455	1111	1076, 1040
[Cd( <i>bishydeten</i> ) <sub>0.5</sub> ] <sub>2</sub> [Ag(CN) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> .3H <sub>2</sub> O ( <b>K5</b> )	3382	3282	2952, 2917, 2848	2152	1591	1432	1109	1055



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

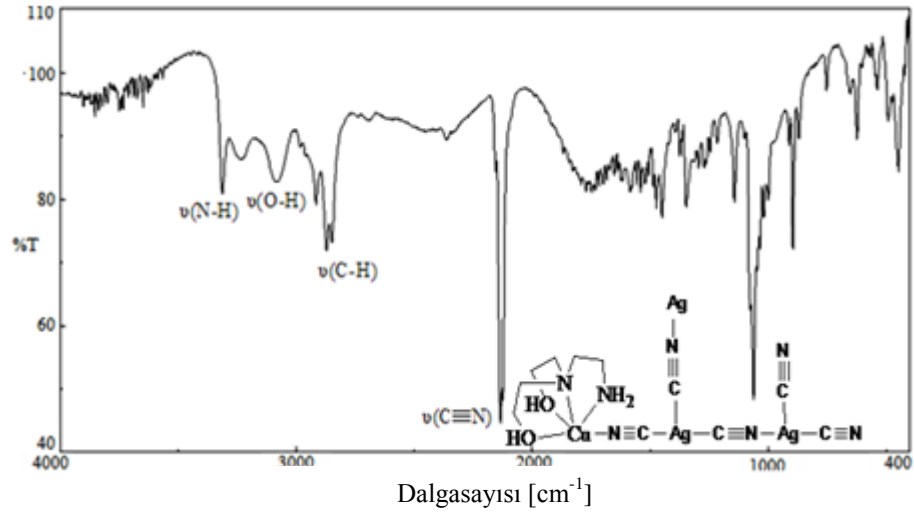
*IR* spektrumu verilen *N-bishydeten*'in  $NH_2$ - ve  $OH$ - gruplarına ait gerilme titreşim frekansların,  $3400-3250\text{ cm}^{-1}$  aralığında geniş bir bandın şeklinde *N-bishydeten* molekülleri arasında olduğu düşünülen *HB*'lerinden kaynaklandığı düşünülmüştür. Ayrıca, bu frekans aralığında yarılmaması beklenen  $NH_2$ - gerilme titreşiminin  $OH$ - gerilme titreşimiyle örtüşerek geniş ve güçlü bir band oluşturduğu da düşünülmektedir.  $CH_2$ - gruplarına ait gerilme titreşimleri  $2948$ ,  $2876$  ve  $2832\text{ cm}^{-1}$ 'de iken eğilme titreşimleri  $1471\text{ cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkmaktadır.  $1570$  ve  $1148\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen orta şiddetli piklerin de sırasıyla  $\delta(NH)$  ve  $\nu(C-N)$  titreşimlerine ait olduğu söylenebilir. Son olarak parmak izi bölgesinde  $1036\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen keskin ve şiddetli pikin  $\nu(CO)$ 'ya ait olduğu tahmin edilmektedir (Şekil 4.10.).



Şekil 4.11.  $[\text{Ni}(\text{N-bishydeten})\text{Ag}_3(\text{CN})_5]$  (**K6**) kompleksinin IR spektrumu

Şekil 4.11.'de **K6** kompleksine ait kızılötesi spektrum verilmiştir.  $3596 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülen keskin  $\nu(\text{O-H})$  titreşiminin ligandın O-H gerilme titreşiminden daha yüksek frekansa kayması kompleksteki O-H grubunun serbest olarak bulunmasından kaynaklanır (Karadağ, 2004). *N-bishydeten* ligandın  $\text{NH}_2$ - gruplarından kaynaklanan ve yarılmış pik halinde çıkması beklenen  $\nu(\text{NH}_2)$  gerilme titreşimi de  $3336$ ,  $3280$  ve  $3191 \text{ cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkmıştır.  $2979$ ,  $2904$  ve  $2861 \text{ cm}^{-1}$ 'de bulunan  $\nu(\text{C-H})$  gerilme titreşimlerinin fazla sayıda yarılması, *N-bishydeten* ligandının  $\text{Ni}^{\text{II}}$  iyonuna bağlanması sonucu  $\text{CH}_2$  gruplarının çevrelerinin farklı olmasından kaynaklanabilir.

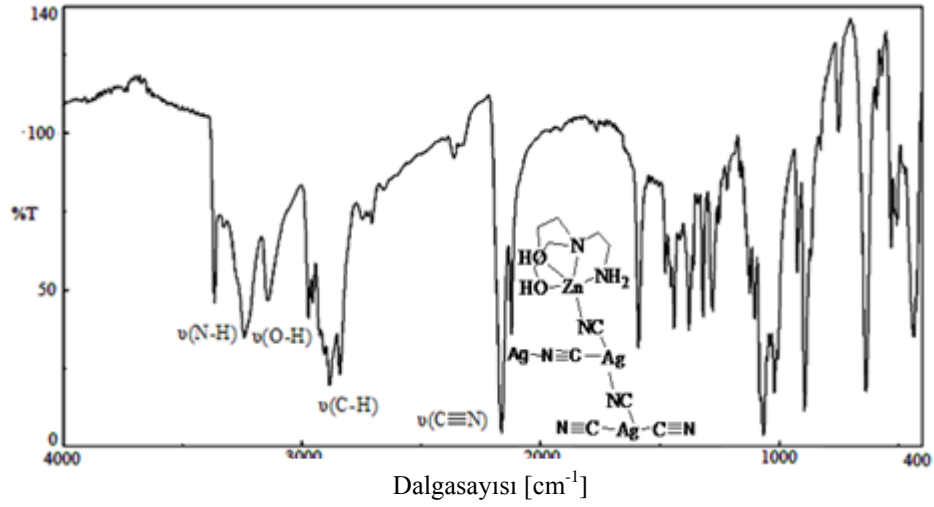
Üçlü bağ bölgesinde ise biri köprü ( $2163 \text{ cm}^{-1}$ ) diğeri uç ( $2129 \text{ cm}^{-1}$ ) siyanido gruplarına atfedilen yarılmış keskin iki pik gözlemlenmiştir. İlave olarak nötral amin türevi ligandın varlığından kaynaklanan  $1621$ - $1031 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayıları arasında gözlemlenen nötral ligant ait pikler, C-, N-, O- ve H- atomları arasındaki bağlardan kaynaklanan gerilme ve eğilme titreşimleridir. Ayrıca  $\text{Ag}^{\text{I}}$  ve  $\text{Ni}^{\text{II}}$  iyonlarının C-, O- ve N- atomlarıyla koordinasyonu sonucunda da  $600$ - $400 \text{ cm}^{-1}$  aralığında  $\text{Ag}^{\text{I}}$ -C,  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -N ve  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -O gerilme titreşimlerine ait olduğu düşünülen piklere raslanmıştır. (Çizelge 4.4.).



Şekil 4.12. [Cu(*N-bishydeten*)Ag<sub>3</sub>(CN)<sub>5</sub>] (*K7*) kompleksinin *IR* spektrumu

*K7*'nin Şekil 4.12.'de verilen *IR* spektrumunda, 3081'de kısmen yayvan bir pikin gözlemlenmesi, *N-bishydeten*'e ait özdeş iki *OH*- grubunun *HB* etkileşimine katılmasına ve Cu<sup>II</sup>, ye koordine olmasına bağlanabilir. 3313 ve 3235 cm<sup>-1</sup>, de ortaya çıkan iki pikin *NH*<sub>2</sub>. ve *NH*- gruplarına ν(*NH*) gerilme titreşimi ait olduğu düşünülmektedir. Bu kompleksin spektrumunda serbest *OH*- gruplarına ait pikin görülmemesi, kompleksin yapısında *N-bishydeten*'in dört dişli (*NH*<sub>2</sub>-, *N*-, *O*-, *O*-) olarak koordine olduğunun delili olabilir. 2915-2846 cm<sup>-1</sup> aralığında görülen iki pikin, ligandın alkil gruplarından kaynaklanan gerilme titreşimlerine, yaklaşık 1580 cm<sup>-1</sup>, de ortaya çıkan pikin ise *NH*<sub>2</sub>- grubunun eğilme titreşimine ait olduğu düşünülmektedir.

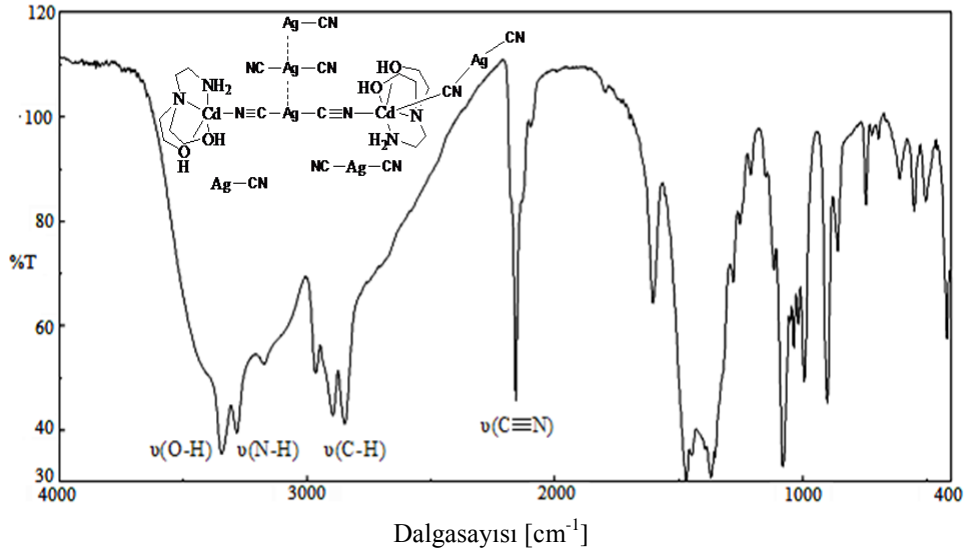
Üçlü bağ bölgesinde ise biri köprü (2134 cm<sup>-1</sup>) diğeri uç (2125 cm<sup>-1</sup>) siyanido gruplarına atfedilen yarılmış keskin iki pik gözlemlenmiştir. İlave olarak, nötral amin türevi ligandın varlığından kaynaklanan δ(*NH*<sub>2</sub>), δ(*CH*<sub>2</sub>), ν(*C-N*) ve ν(*C-O*) titreşimlerinin Çizelge 4.4.'de belirtilen konumlarda olduğu ve 600-400 cm<sup>-1</sup> aralığında görülen piklerin ise Ag-C, Cu-N ve Cu-O titreşimlerine ait olabileceği tahmin edilmektedir.



Şekil 4.13.  $[Zn(N-bishydeten)Ag_3(CN)_5]$  (**K8**) kompleksinin IR spektrumu

Şekil 4.13.' de verilen **K8**' e ait IR spektrumuna bakıldığında **K7**' ye benzer şekilde 3141' de yayvan pikden *N-bishydeten*'e ait özdeş iki OH- grubunun HB etkileşimine katıldığı ve  $Zn^{II}$  iyonuna koordine olduğu söylenebilir. İkiye yarılmış olarak 3367 ve 3239  $cm^{-1}$ ' de ortaya çıkan gerilme titreşim frekanslarının NH gruplarından kaynaklandığı ön görülmektedir. Bu kompleksin spektrumunda serbest OH- gruplarına ait pikin görülmemesi, kompleksin yapısında *N-bishydeten*'in dört dişli ( $NH_2$ -, N-, O-, O-) olarak koordine olduğuna yorulabilir. Ayrıca,  $\nu(C-H)$  gerilme titreşimlerinin fazla sayıda yarılmaması, *N-bishydeten* ligandının Zn atomuna bağlanması sonucu  $CH_2$ - gruplarının çevrelerinin farklı olmasına bağlanabilir.

Siyanido gerilme titreşiminin iki ayrı pik halinde yarılmaması köprü (2161  $cm^{-1}$ ) ve uç (2119  $cm^{-1}$ ) siyanido gruplarına atfedilebilir. Ayrıca, 1587, 1473, 1122 ve 1064  $cm^{-1}$ ' de görülen piklerin sırasıyla  $NH_2$ - eğilme,  $CH_2$ - eğilme, CN- gerilme ve CO- gerilme titreşimlerine ait olduğu düşünülmektedir. İlave olarak, 600-400  $cm^{-1}$  de ki pikler ise  $\nu(Ag-C)$ ,  $\nu(Zn-N)$  ve  $\nu(Zn-O)$  titreşimlerine ait olduğu düşünülmektedir.

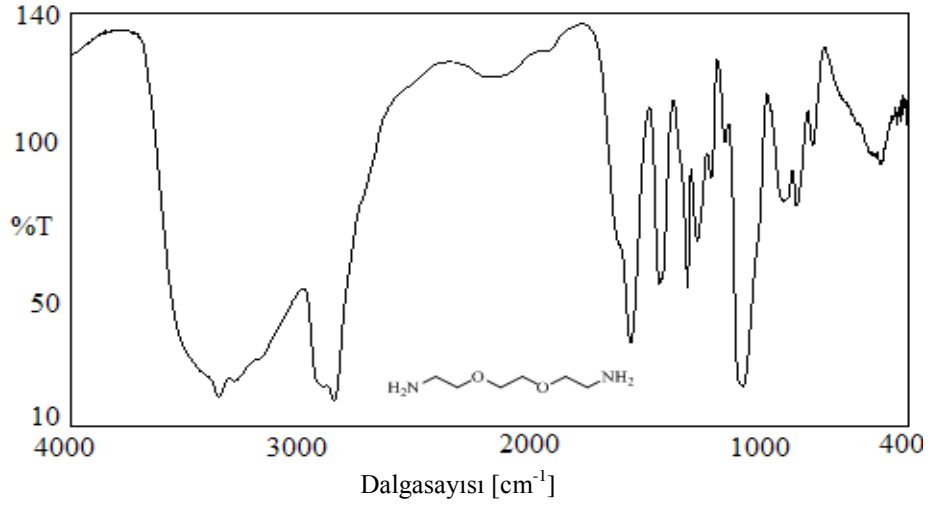


Şekil 4.14.  $[Cd(N-bishydeten)]_4[Ag(CN)_2]_8[Ag(CN)]_2$  (**K9**) kompleksine ait *IR* spektrumu

**K9**'un Şekil 4.14.' de verilen *IR* spektrumu incelendiğinde,  $3342-3282\text{ cm}^{-1}$  aralığında  $\nu(O-H)$  ve  $\nu(N-H)$  gerilme titreşimlerinin karıştığı, yapıda bulunan *OH*-gruplarının oluşturduğu *HB* etkileşimleri ile de bu aralığın genişlediği görülmektedir. X-ray yapısından da görüldüğü üzere  $2960-2845\text{ cm}^{-1}$  aralığında gözlemlenen  $CH_2$ -grublarına ait üç gerilme titreşim frekansından yapıdaki altı  $CH_2$ - grubunun simetrik olduğuna bir işarettir.

Kompleksin X-ışını tek kristal yapısına bakıldığında yapıda hem uç hemde köprü *CN* gruplarının varlığı üçlü bağ bölgesinde  $\nu(C\equiv N)$ ' lerinin yarılacağını göstermektedir. Ancak,  $2156\text{ cm}^{-1}$ ' de keskin ve şiddetli bir pikin gözlenmesi, uç *CN* grupları *HB*' na katılmasına bağlanabilir.

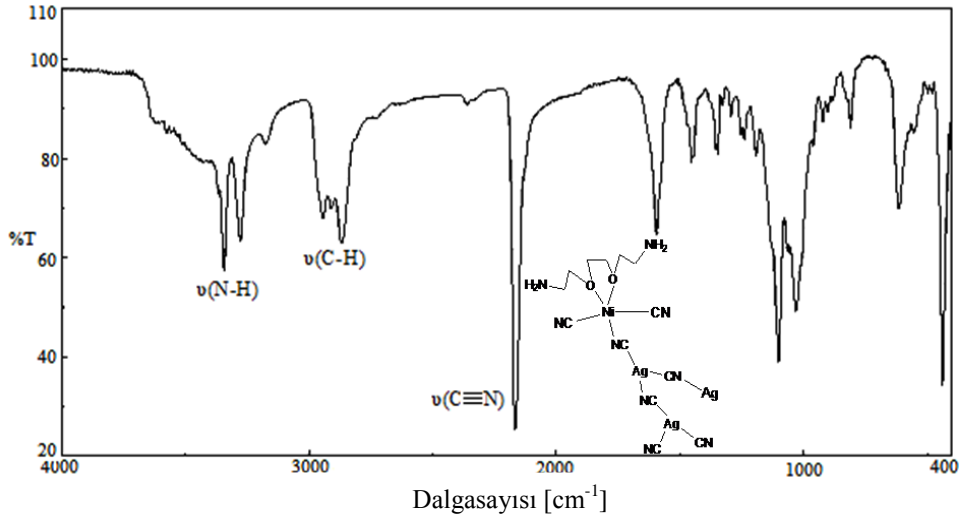
Ayrıca,  $1600$ ,  $1467$ ,  $1114$  ve  $1079\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen piklerin sırasıyla  $NH_2$ -eğilme,  $CH_2$ - eğilme, *CN*- gerilme ve *CO*- gerilme titreşimlerine ait olduğu,  $600-400\text{ cm}^{-1}$  aralığında gözlemlenen piklerin ise  $\nu(Ag-C)$ ,  $\nu(Cd-N)$ ,  $\nu(Cd-O)$  gerilmelerine ait olduğu söylenebilir.



Şekil 4.15. *edbea* ligandının *IR* spektrumu

Şekil 4.15.' de *IR* spektrumu verilen 2,2'-(etilendioksi)bis(etilamin) (*edbea*) ligandının  $NH_2$ - gruplarına ait gerilme titreşimi  $3523-3180\text{ cm}^{-1}$  aralığında yayvan bir pik şeklinde gözlemlenmektedir. Bu yayvanlaşma, *edbea* molekülleri arasında olduğu düşünülen *HB* etkileşimlerine bağlanabilir.  $2916$  ve  $2870\text{ cm}^{-1}$  dalga sayılarında görülen piklerin ligandın  $CH_2$ - gruplarından kaynaklanan gerilme titreşimlerine ait olduğu düşünülürken,  $NH_2$ - gruplarına ait eğilme titreşimi ise muhtemelen  $1595\text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir. Son olarak  $1464$ ,  $1194$  ve  $1113\text{ cm}^{-1}$ ' de görülen pikler sırasıyla  $CH_2$ - eğilme,  $CN$ - gerilme ve  $CO$ - gerilme titreşimlerine atfedilmektedir.

Takip eden kısımda *edbea* ligandı kullanılarak sentezlenen siyanido köprülü komplekslerin *IR* spektrumları verilmiş ve yorumlanmıştır.

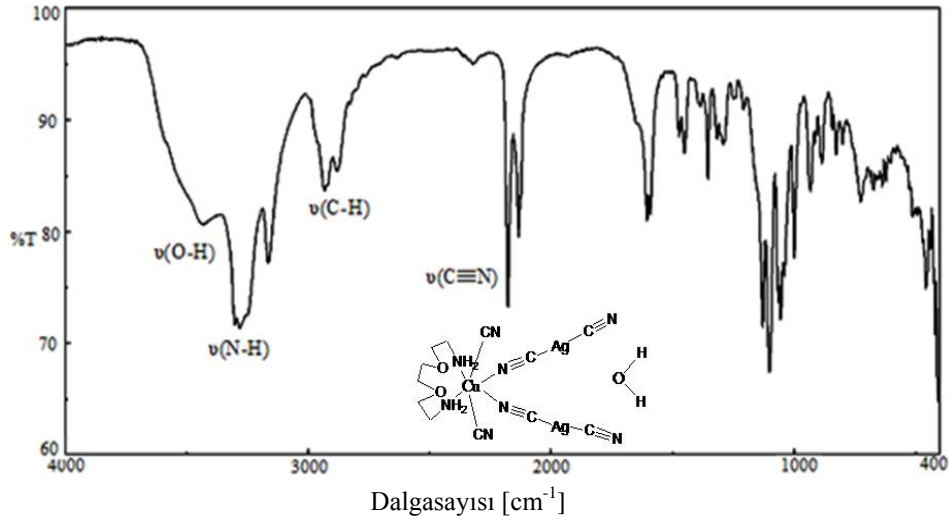


Şekil 4.16.  $[\text{Ni}(\text{edbea})\text{Ag}_3(\text{CN})_5]$  (*K10*) kompleksine ait *IR* spektrumu

*K10*'un *IR* spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.16.),  $[\text{Ni}(\text{edbea})\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  (Şenocak, 2010) kompleksinin spektrumu arasında bir benzerliğinin olduğu görülür.

*K10*'da primer aminlere ait  $\text{NH}_2$ - grupları, *IR* spektrumunda yaklaşık olarak  $3500\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$  aralığında keskin iki band halinde gözlemlenmektedir (Coates, 2000). Bu bilgiye dayanılarak, kompleksin spektrumunda  $3342$  ve  $3276\text{ cm}^{-1}$ 'de ikiye yarılmış halde gözlemlenen titreşimlerden, liganda ait  $\text{NH}_2$ - gruplarının kompleksde özdeş çevreye sahip olduklarına ve koordinasyona katılmadıklarına bir işaret olabilir, dolayısıyla da *edbea* ligandının *O*- atomları üzerinden koordine olarak iki dişli davrandığı söylenebilir. İlave olarak, *edbea* ligandının alkil grupları  $2944$ ,  $2906$  ve  $2865\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlenmektedir. Parmak izi bölgesinde ortaya çıkan diğer eğilme ve gerilme titreşimleri de  $\{\delta(\text{N-H}), \delta(\text{CH}_2), \nu(\text{C-N}) \text{ ve } \nu(\text{C-O})\}$  kompleksin yapısında *edbea* ligandının varlığına işaret etmektedir.

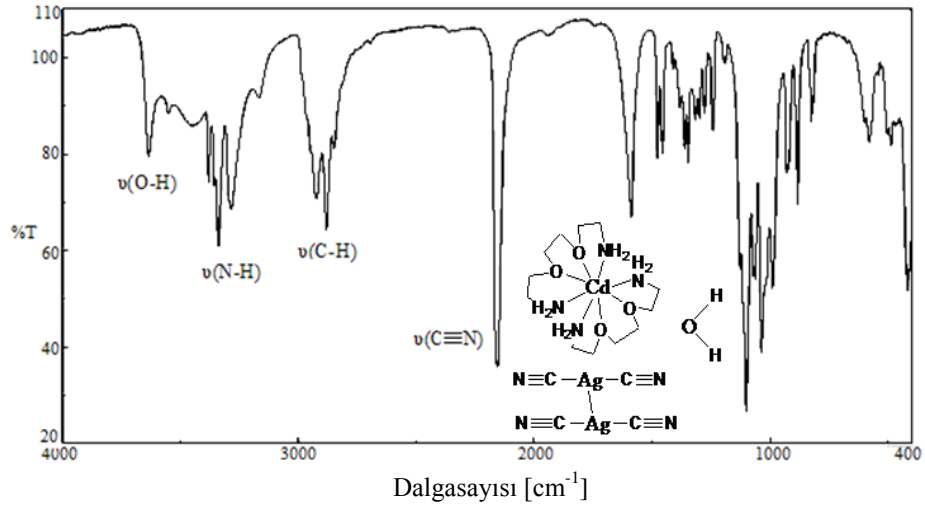
Üçlü bağ bölgesi incelendiğinde,  $2161\text{ cm}^{-1}$ 'de tek bir siyanür piki bulunmaktadır. Bu durum kompleksin yapısında bulunan tüm siyanido gruplarının köprü konumunda bulunduğu ya da uç siyanür gruplarının zayıf *HB* etkileşimlerine katıldığı ihtimallerini akla getirmektedir. Ayrıca, komplekste *edbea* ve siyanido ligantlarının metallere koordinasyonu sonucu meydana gelen  $\text{Ag}^{\text{I}}\text{-C}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-N}$  ve  $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-O}$  gerilme titreşimleri spektrumun  $600\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  aralığına düşen bölgesinde ortaya çıkmaktadır.



Şekil 4.17.  $[\text{Cu}(\text{edbea})\text{Ag}_2(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (*KII*) kompleksine ait *IR* spektrumu

Bileşiğin örgü boşluklarına su molekülünün yerleşmesi durumunda, 3800-3200 ve 1700-1600  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde, sırasıyla *O-H* gerilme ve eğilmelerinden kaynaklanan karakteristik keskin bandların ortaya çıktığı, ayrıca örgü suyunun çevresi *O-H* gerilme pikinin konumunu ve yarılmasını etkilediği bilinmektedir (Stuart, 2004). *KII*' e ait *IR* spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.17.), 3434  $\text{cm}^{-1}$ ' deki *O-H* gerilme, 1602  $\text{cm}^{-1}$ ' deki *O-H* eğrilme pikleri örgü suyunun varlığına bir işarettir. 3282-3162  $\text{cm}^{-1}$  aralığında iki  $\nu(\text{N-H})$  titreşiminin olduğu görülmekte ve dalga sayılarına bakıldığında bu titreşimlerin koordine  $\text{NH}_2$ - gruplarına ait olduğu tahmin edilmektedir. 2925-2873  $\text{cm}^{-1}$  bölgesindeki piklerin ise *edbea*'nın metilen gruplarından kaynaklanmaktadır.

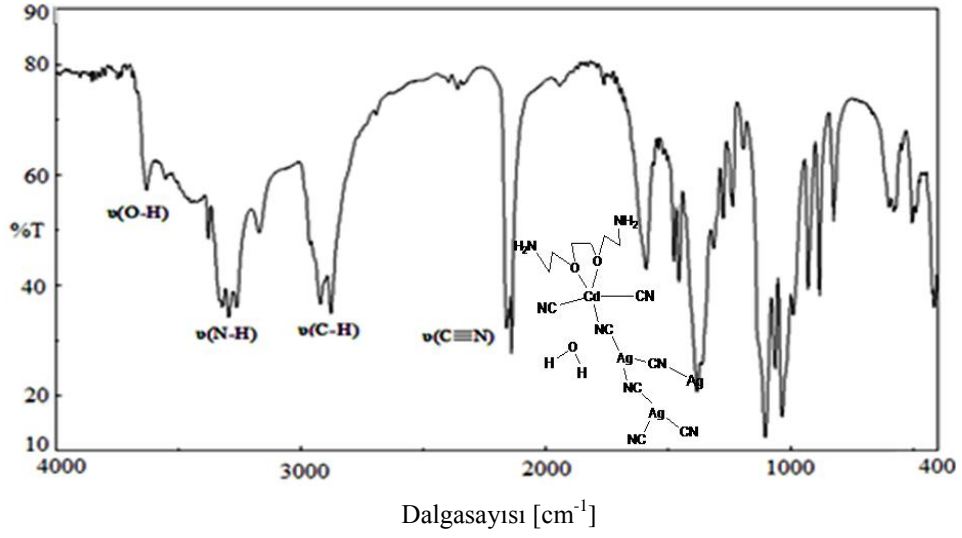
Üçlü bağ bölgesine gelindiğinde ise biri köprü (2163  $\text{cm}^{-1}$ ) diğeri uç (2138  $\text{cm}^{-1}$ ) siyanido gruplarına atfedilen iki pikle karşılaşılmaktadır. İlave olarak, *edbea*'nın varlığından kaynaklanan  $\delta(\text{N-H})$ ,  $\delta(\text{CH}_2)$ ,  $\nu(\text{C-N})$  ve  $\nu(\text{C-O})$  titreşimlerinin Çizelge 4.4.'de belirtilen konumlarda olduğu ve 600-400  $\text{cm}^{-1}$  aralığında da  $\text{Ag}^{\text{I}}\text{-C}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-N}$  ve  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-O}$  gerilme titreşimlerine ait piklerin var olduğu söylenebilir.



Şekil 4.18.  $[\text{Cd}_2(\text{edbea})_2][\text{Ag}(\text{CN})_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (K12) kompleksine ait IR spektrumu

*Edbea* ligandının karakteristik pikleri, konumlarında oluşan kaymalarla birlikte kompleksin kızılötesi spektrumunda (Şekil 4.18.) açıkça görülmektedir. X-ışını yöntemiyle kristal yapısında bir örgü suyunun bulunduğu ve *edbea*'nın dört dişli olarak koordine olduğu görülen  $[\text{Cd}_2(\text{edbea})_2][\text{Ag}(\text{CN})_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'nun IR spektrumunda örgü suyuna ait  $\nu(\text{O-H})$  titreşimine ait pik  $3631 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir. Kompleksin spektrumunda  $3378$ ,  $3336$  ve  $3282 \text{ cm}^{-1}$ 'de üçe yarılmış halde gözlemlenen  $\nu(\text{NH})$ 'in, ligandın iki  $\text{NH}_2$ - grubunun, kompleksin yapısında özdeş çevreye sahip olduklarına ve bu grupların koordinasyona katıldıklarına işaret ettiği düşüncesi X-ışını tek kristal yapısıyla da doğrulanmaktadır. Spektrumda  $\text{CH}_2$ - gruplarına ait gerilme titreşimlerinin  $2923$ ,  $2897$ ,  $2877 \text{ cm}^{-1}$  değerlerinde keskin bandlar şeklinde görülmesi, *edbea*'nın yapıda simetrik olarak bağlanmasına atfedilebilir.

Kompleks spektrumunun üçlü bağ bölgesine gelindiğinde  $2154 \text{ cm}^{-1}$ 'deki tek pik, yapıda uç ligand görevi gören ve *HB* etkileşimine katılan siyanido gruplarının varlığına işaret etmektedir. Liganda ait diğer eğilme ve gerilme titreşimleri de parmak izi bölgesinde diğer komplekslerle benzer konumlarda ortaya çıkmıştır.



Şekil 4.19.  $[Cd(edbea)Ag_3(CN)_5].H_2O$  (**K13**) kompleksinin IR spektrumu

**K13'** ün IR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.19.) kompleksin yapısında bulunan hidrat suyuna ait pikin  $3631\text{ cm}^{-1}$ 'de, primer aminlere ait  $NH_2$ - gruplarına ait  $\nu(NH)$  piklerinin ise  $3322$ ,  $3291$  ve  $3259\text{ cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkmaktadır. Ayrıca *edbea* ligandının  $CH_2$  gruplarına ait  $\nu(CH)$  ise  $2919$  ve  $2875\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlenmektedir.

Kızılötesi spektrumun  $2200-2100\text{ cm}^{-1}$  aralığı incelendiğinde iki pik dikkat çekmektedir. Bunlardan  $2157\text{ cm}^{-1}$ 'de olan gerilme titreşimi köprü siyano gruplarının varlığına,  $2140\text{ cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkan pik ise uç siyano gruplarına ait olduğu söylenebilir.  $1592-1062\text{ cm}^{-1}$  aralığında gözlemlenen piklerin ise *edbea'* ya ait C-, N-, O- ve H- atomları arasındaki bağlardan kaynaklanan gerilme ya da eğilme titreşimlerine atfedilebilir.

Çizelge 4.4. *N-bishydeten* ve *edbea* ligantlı komplekslerinin kızılötesi spektrum verileri

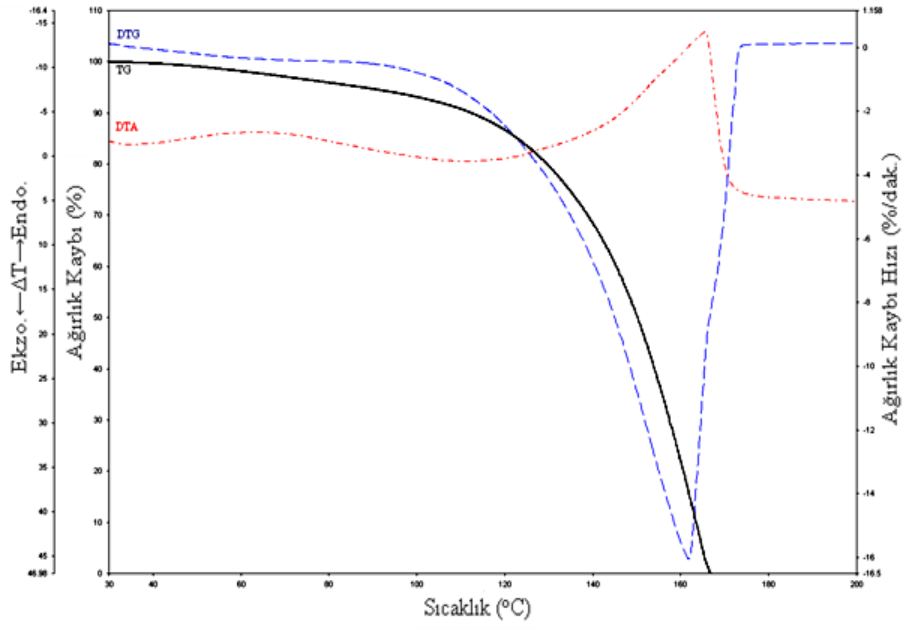
Bileşikler	Dalga Sayısı (cm <sup>-1</sup> )							
	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C-H})$	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	$\delta(\text{N-H})$	$\delta(\text{CH}_2)$	$\nu(\text{C-N})$	$\nu(\text{C-O})$
<i>N-bishydeten</i> (NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub> )		3400-3250	2948, 2876, 2832	-	1570	1471	1148	1036
[Ni( <i>N-bishydeten</i> )Ag <sub>3</sub> (CN) <sub>5</sub> ] ( <b>K6</b> )	3596	3336, 3280, 3191	2979, 2904, 2861	2163, 2129	1602	1452	1197	1031
[Cu( <i>N-bishydeten</i> )Ag <sub>3</sub> (CN) <sub>5</sub> ] ( <b>K7</b> )	3081	3313, 3235	2915, 2869, 2846	2134, 2125	1580	1473, 1450	1141	1062
[Zn( <i>N-bishydeten</i> )Ag <sub>3</sub> (CN) <sub>5</sub> ] ( <b>K8</b> )	3141	3367, 3239	2971, 2954, 2883, 2840	2161, 2119	1587	1473, 1455	1122, 1101	1064, 1018
[Cd( <i>N-bishydeten</i> ) <sub>4</sub> [Ag(CN) <sub>2</sub> ] <sub>8</sub> [Ag(CN) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ] ( <b>K9</b> )		3342-3282	2964, 2894, 2848	2156	1600	1467, 1446	1114	1079, 993
<i>edbea</i> (NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> )	-	3523, 3180	2916, 2870	-	1595	1464	1194	1113
[Ni( <i>edbea</i> )Ag <sub>3</sub> (CN) <sub>5</sub> ] ( <b>K10</b> )	-	3342, 3276	2944, 2906, 2865	2161	1592	1454	1191	1101, 1031
[Cu( <i>edbea</i> )Ag <sub>2</sub> (CN) <sub>4</sub> ].H <sub>2</sub> O ( <b>K11</b> )	3434	3282, 3162	2925, 2873	2163, 2138	1592	1452	1130	1097,1052
[Cd <sub>2</sub> ( <i>edbea</i> ) <sub>2</sub> ][Ag(CN) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O ( <b>K12</b> )	3631	3378, 3336 3282	2923, 2877, 2897	2154	1587	1473	1101	1033
[Cd( <i>edbea</i> )Ag <sub>3</sub> (CN) <sub>5</sub> ].H <sub>2</sub> O ( <b>K13</b> )	3631	3322, 3291, 3259	2919, 2875	2157, 2140	1592	1455	1103	1062

#### 4.4. Termik analiz incelemeleri

*Hydeten*, *bishydeten*, *N-bishydeten* ve *edbea* ligantları ile elde edilen tüm komplekslerin termik özellikleri incelenmiştir. *TG*, *DTG* ve *DTA* eğrileri eş zamanlı olarak; Pt krozede, 5-10 mg madde kullanılarak, 10 °C/dak ısıtma hızında ve azot atmosferinde kaydedilmiştir. Bu eğrilerden, komplekslerin bozunma basamaklarına ait kütle kayıpları belirlenerek aydınlatılan yapılarla uygunlukları tartışılmıştır.

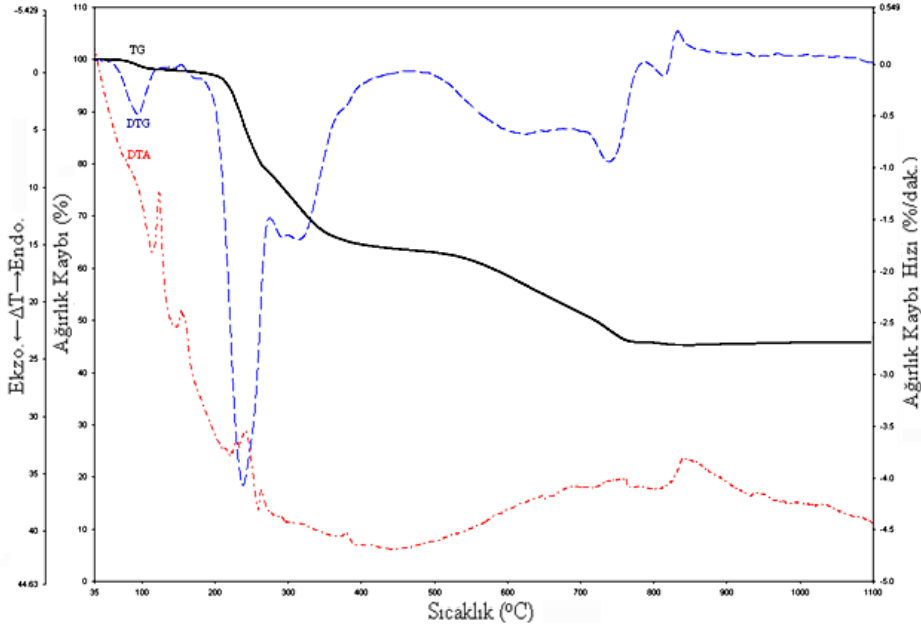
Sentezlenen komplekslerin termik analiz eğrileri incelendiğinde genel bir eğilim olarak; önce varsa örgü suyunun, ardından nötral ligandı (*hydeten*, *bishydeten*, *N-bishydeten* veya *edbea*), son olarak da anyonik siyanido gruplarının yapıdan uzaklaştığı ve ortamda ise metal ya da metal karışımlarına ait bir karışımın olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca  $Cd^{II}$  (767 °C) içeren siyanio komplekslerinde kadmiyumun kısmen ya da tamamen uzaklaştığı görülmüştür.

Takip eden kısımda hem nötral ligandların (*hydeten*, *bishydeten*, *N-bishydeten* veya *edbea*) hem de  $Ag^I$  merkezli komplekslerin termik analiz eğrileri incelenerek, yapılarında sıcaklığa bağlı olarak meydana gelen değişimler yorumlanmıştır.



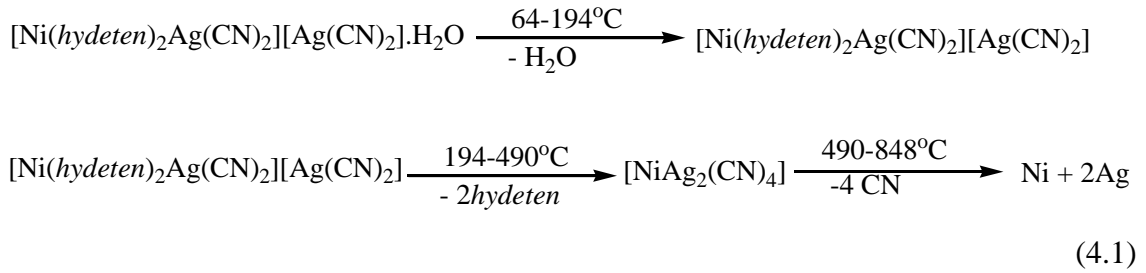
Şekil 4.20. *hydeten*'in termik analiz eğrileri

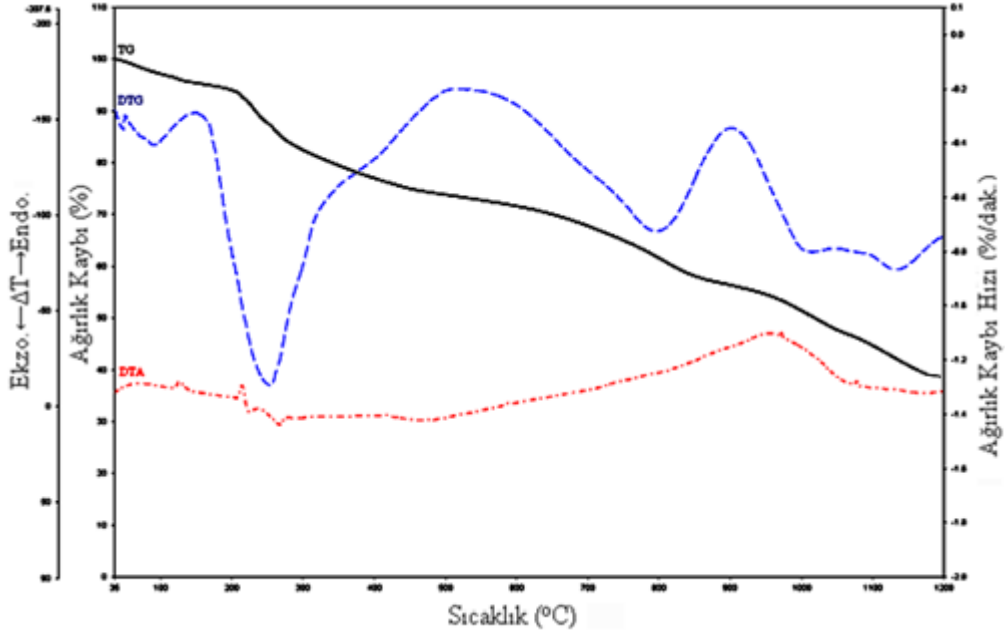
*Hydeten* ligantına ait termik analiz eğrileri incelendiğinde (Şekil 4.20.), *hydeten*'in 30-173 °C sıcaklık aralığında tek basamaklı termik bir ayrışmanın olduğu ve % 99,26'lık bir kütle kaybıyla yapının tamamen bozunduğu anlaşıldı.



Şekil 4.21.  $[\text{Ni}(\text{hydeten})_2\text{Ag}(\text{CN})_2][\text{Ag}(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (*KI*) kompleksin termik eğrisi

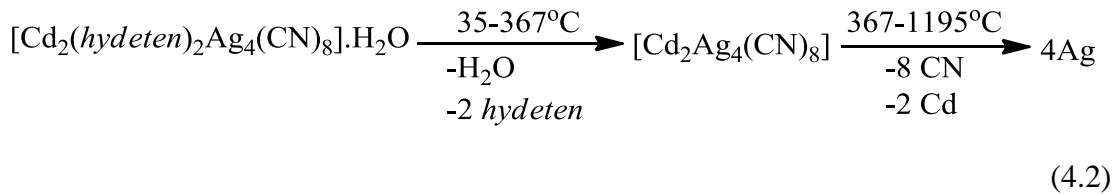
Şekil 4.21 incelendiğinde, 64-194 °C aralığında ilk olarak % 2,93' lük bir kütle kaybıyla kompleksin yapısında bulunan örgü suyu uzaklaşmaktadır (Hes.=% 2,97). Örgü suyunun yapıdan uzaklaşmasından sonra *KI*' in termik bozunması dört basamakta gerçekleştiği görülmektedir. İkinci ve üçüncü bozunma basamağında genel eğilime uygun olarak % 34,89' luk kütle kaybı ile nötral amin türevi iki *hydeten* ardı ardına yapıdan uzaklaşmaktadır (Hes.=% 34,42). 490-848 °C aralığındaki dördüncü ve beşinci bozunma basamağında % 16,89' luk kütle kaybıyla kalan dört siyanido uzaklaşmaktadır (Hes.=% 17,20). Termik bozunmanın sonucunda ortamda % 45,29' luk bir kütleye karşılık gelen Ni ve 2Ag metal karışımı ele geçmektedir (Hes.=% 45,41). *KI*' in termik bozunması Şema 4.1' de özetlenmiştir.





Şekil 4.22.  $[\text{Cd}_2(\text{hydeten})_2\text{Ag}_4(\text{CN})_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**K2**) kompleksin termik eğrisi

**K2**, 35-1195 °C aralığında altı basamaklı bir termik ayrışma sergilemektedir (Şekil 4.22.). Kompleks, 35-71 °C sıcaklık aralığında % 1,61 kütle kaybıyla gerçekleşen ilk basamakda yapısındaki örgü suyunu kaybetmektedir (Hes.=% 1,65). 91 ve 253 °C  $DTG_{maks}$  değerlerine sahip olan ikinci ve üçüncü basamakta gerçekleşen % 19,90' lık kütle kaybı, iki *hydeten*'nin ayrışmasına karşılık gelmektedir (Hes.=% 19,10). Son olarak sekiz siyanido % 39,75 kütle kaybına sebep olarak iki Cd ile birlikte yapıdan uzaklaşmakta (Hes.=% 39,65) ve geriye 4Ag'ye karşılık gelen bir kütle kalmaktadır (Hes.=% 39,60; Bul.=% 38,73). Kompleksin termik analiz eğrilerinden yararlanarak tahmin edilen ayrışma basamakları aşağıda şematize edilmiştir (4.2).

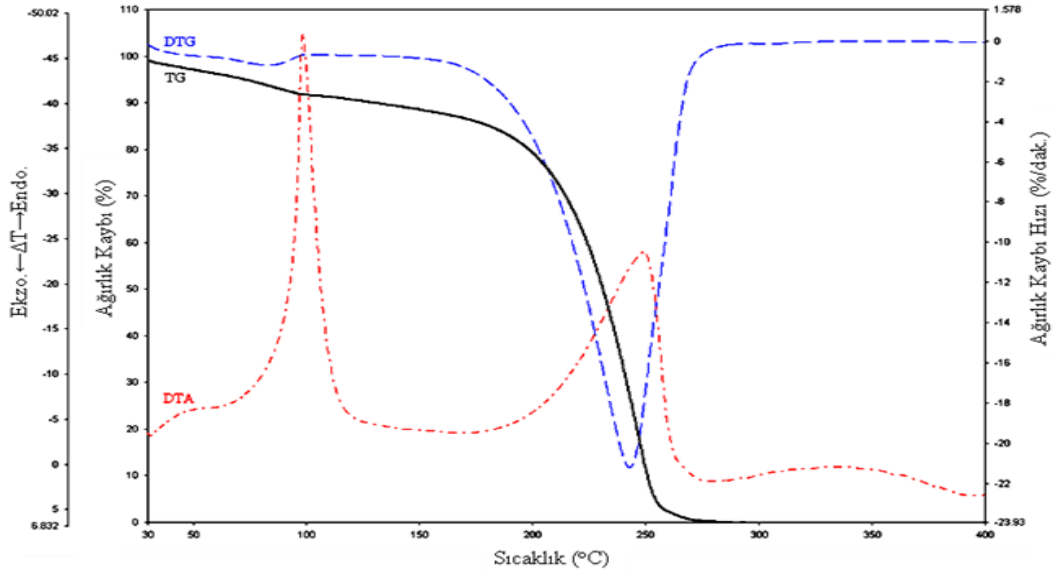


$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  birimi ve *hydeten* ligandı kullanılarak oluşturulan komplekslere ait termoanalitik veriler Çizelge 4.5.'de verilmiştir.

Çizelge 4.5.  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  ve *hydeten* ligandı içeren komplekslerin termoanalitik verileri

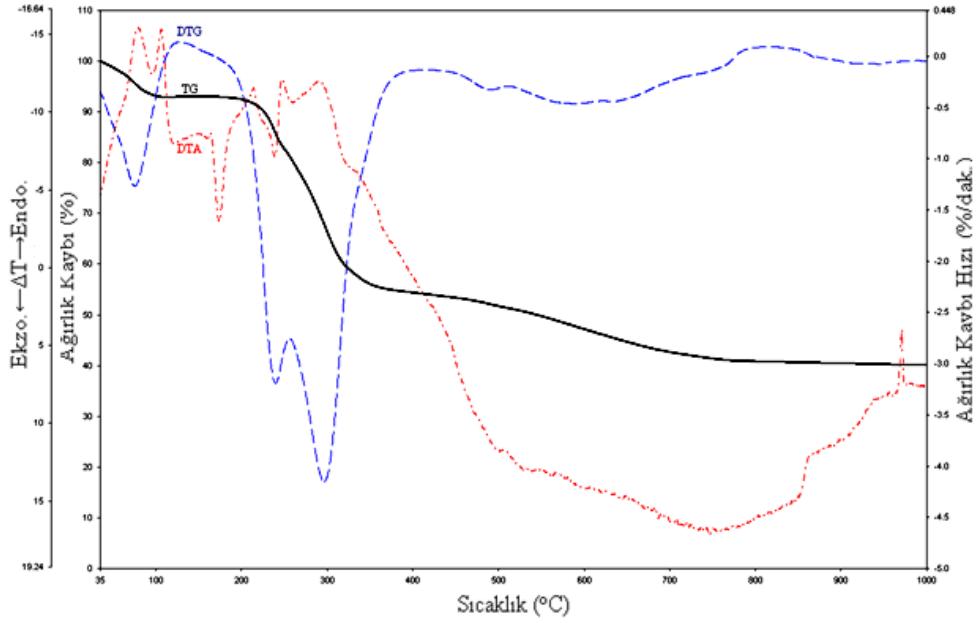
Kompleks	Basamak	Sıcaklık Aralığı (°C)	DTG <sub>maks</sub> (°C)	Kütle Kaybı, Δm (%)		Toplam Kütle Kaybı, Δm (%)		Ayrılan Grup
				Bul.	Hes.	Bul.	Hes.	
$[\text{Ni}(\text{hydeten})_2\text{Ag}(\text{CN})_2][\text{Ag}(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ <b>(K1)</b> MA:604,82 $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{N}_8\text{O}_3\text{Ag}_2\text{Ni}$	1	64-194	93	2,93	2,97	2,93	2,97	H <sub>2</sub> O
	2	194-266	240	17,58	17,21	20,51	20,18	<i>hydeten</i>
	3	266-490	321	17,31	17,21	37,82	37,39	<i>hydeten</i>
	4	490-693	623	11,02	17,20	48,84	54,59	4CN
	5	693-848	740	6,46		55,30		
$[\text{Cd}_2(\text{hydeten})_2\text{Ag}_4(\text{CN})_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$ <b>(K2)</b> MA:1088,75 $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_{12}\text{O}_3\text{Ag}_4\text{Cd}_2$	1	35-71	46	1,62	1,65	1,62	1,65	H <sub>2</sub> O
	2	71-150	91	3,08		4,70		2 <i>hydeten</i>
	3	150-367	253	16,82	19,10	21,52	20,75	
	4	367-700	798	10,75		32,27		
	5	700-903	1014	11,12	39,65	43,39	60,40	8CN+2Cd
	6	903-1195	1132	17,88		61,27		

*Hydeten* yardımcı ligantına sahip  $[Ag(CN)_2]^-$  içerikli komplekslerin termik analiz eğrilerinin hidrat kaybindan sonraki ilk basamaklarına ait  $DTG_{maks}$  değerleri incelendiğinde, Ni merkezli kompleksin Cd merkezli kompleksten daha yüksek termik kararlılığa sahip olduğu görülmüştür.



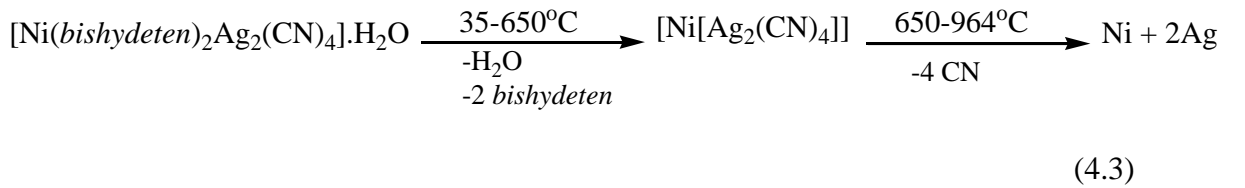
Şekil 4.23. *bishydeten*'in termik analiz eğrileri

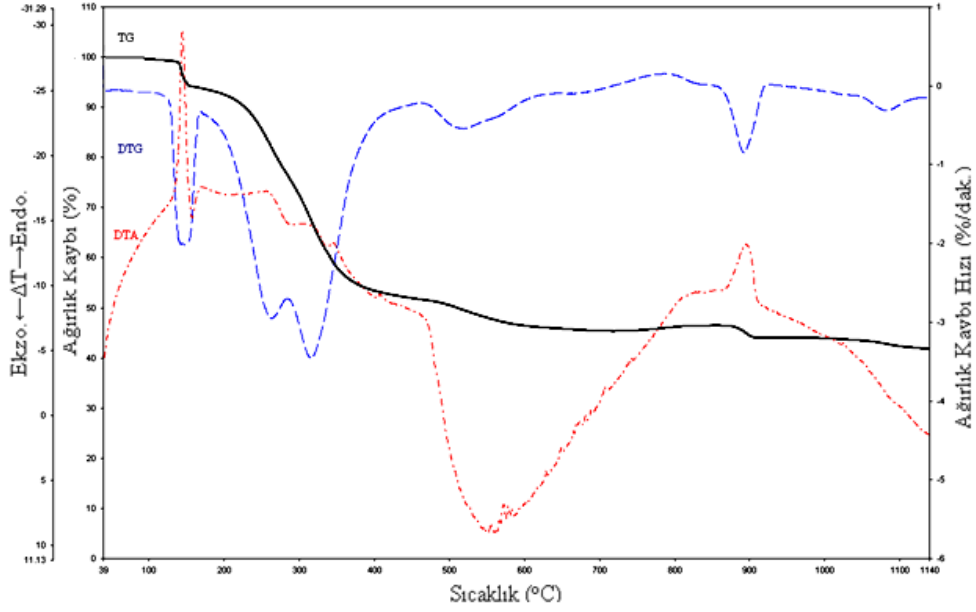
*Bishydeten*'in termik analiz eğrileri incelendiğinde (Şekil 4.23.), *bishydeten* 30-316 °C sıcaklık aralığında iki basamaklı bir süreçte bozunduğu görülmektedir. İlk basamakta *bishydeten* ligantı % 10,01' lik kısmını kaybetmektedir.  $DTG_{maks}$  değeri 243 °C olan ikinci basamakta ise kalan % 89,99' luk kütlenin bozunmasıyla analiz tamamlanmaktadır.



Şekil 4.24.  $[\text{Ni}(\text{bishydeten})_2\text{Ag}(\text{CN})_2][\text{Ag}(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**K3**) kompleksinin termik analiz eğrileri

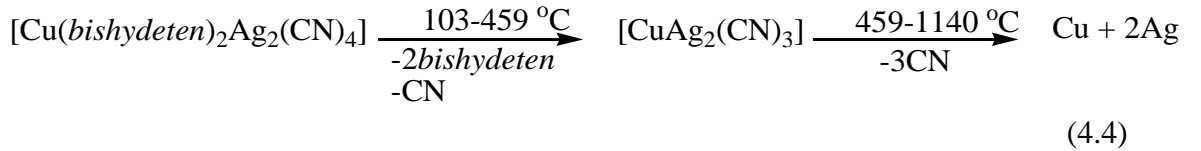
**K3**'ün artan sıcaklığa karşı sergilediği ısıl davranışı Şekil 4.24.'de verilmiştir. 35-650 °C aralığında gerçekleşen ilk üç basamakta % 44,51' lik kütle kaybıyla kompleksin yapısında bulunan örgü suyu ve iki *bishydeten*'in, peş peşe gerçekleşen olaylarla yapıdan ayrılmaktadır (Hes.=% 45,37). Bu basamakları takip eden 784 °C  $DTG_{maks}$ ' lu basamakta ise dört siyanido % 14,95' lik bir kütle kaybıyla kompleksden uzaklaşmaktadır (Hes.=% 15,42). Analiz sonucunda Ni+2Ag karışımına karşılık gelen % 40,34 bir metal karışımının kaldığı tahmin edilmektedir (Hes.=% 39,21). Analiz esnasında gerçekleşen termik olaylar için ayrışma mekanizması Şema 4.3'de özetlenmiştir.

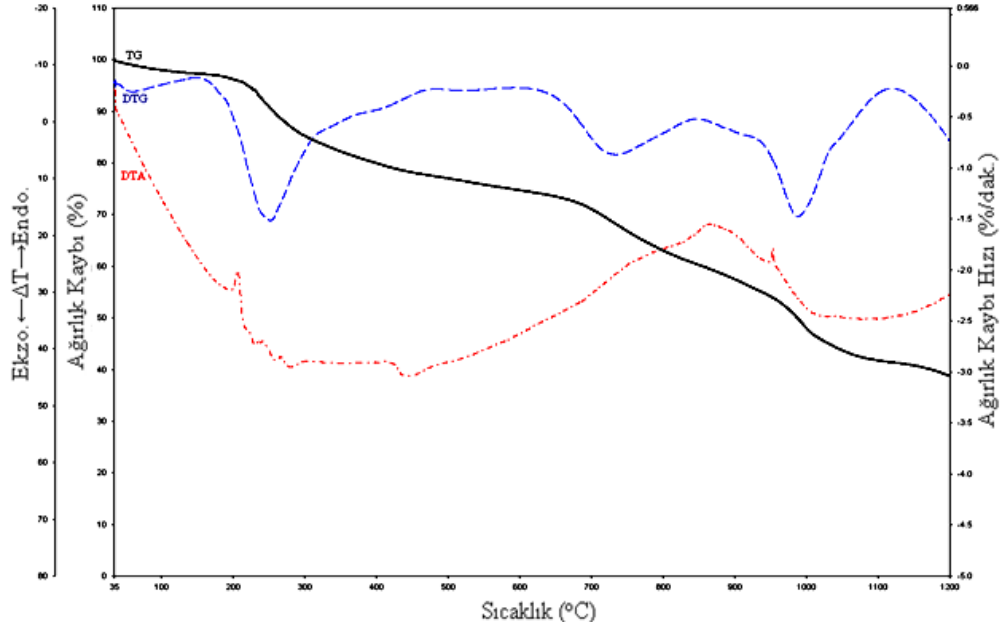




Şekil 4.25.  $[\text{Cu}(\text{bishydeten})_2\text{Ag}_2(\text{CN})_4]$  (**K4**) kompleksinin termik analiz eğrileri

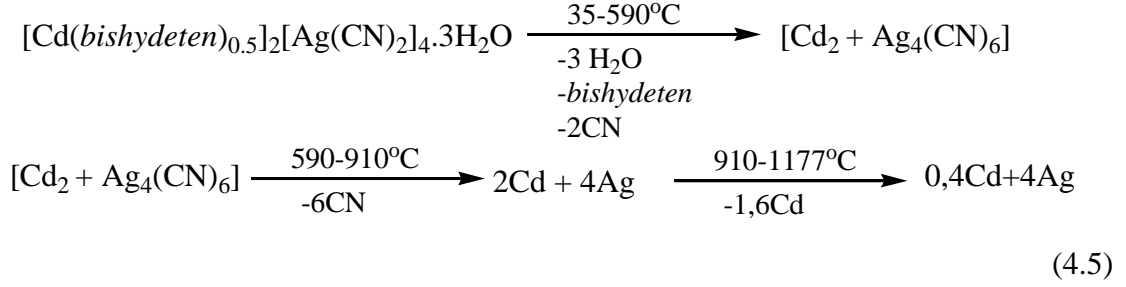
**K4**'ün azot atmosferinde alınan termik analiz eğrileri incelendiğinde, bozunmanın ardı ardına gerçekleşen basamaklardan meydana geldiği görülmektedir (Şekil 4.25.). *DTG* pik maksimumları 142, 267 ve 317 °C olan ilk üç basamakta iki *bishydeten* ve bir siyanido yapıdan uzaklaşmaktadır (Hes.=% 47,43; Bul.=% 48,20). Analizin 459-1140 °C sıcaklık aralığındaki son üç basamağında ise kalan üç siyanido, % 10,02 kütle kaybı ile peş peşe bozunarak ortamdaki ayrılmaktadır (Hes.=% 11,48). Peş peşe meydana gelen bu bozunmalar nedeniyle ligandların ayrılma basamakları tam olarak belirlenememektedir. Cu+2Ag metal karışım kalıntısı ile sonlanan termik bozunmanın şematik özeti 4.4'de gösterilmiştir.





Şekil 4.26.  $[\text{Cd}(\text{bishydeten})_{0,5}]_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (K5) kompleksinin termik analiz eğrileri

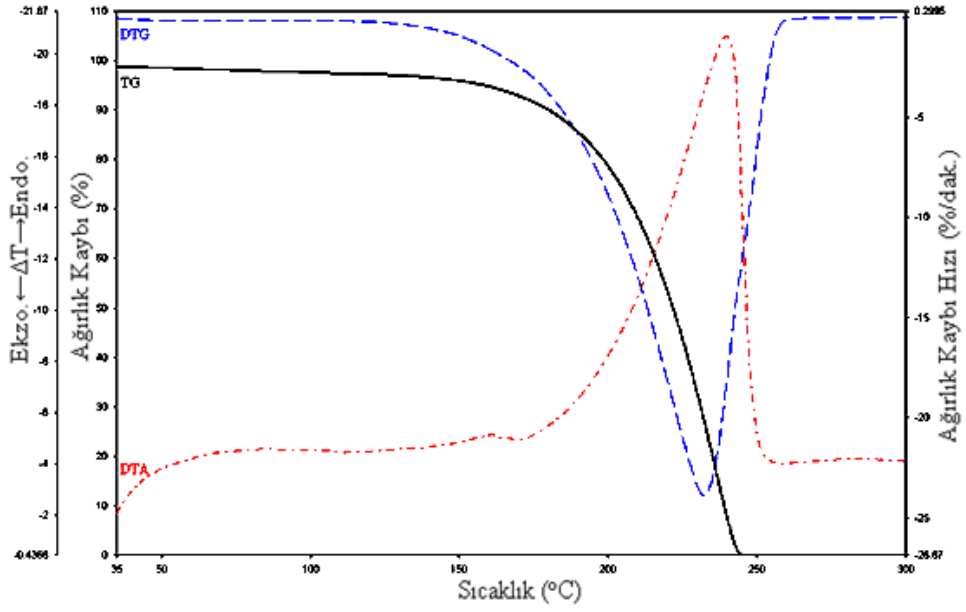
Kompleksin termik analiz eğrileri incelendiğinde (Şekil 4.26.),  $62\text{ }^\circ\text{C}$   $DTG_{maks}$ 'lu ilk basamakta iki örgü suyu % 2,76'lık kütle kaybıyla yapıdan uzaklaştığı anlaşılmaktadır (Hes.=% 3,37). Örgü sularının geniş bir sıcaklık aralığında ( $35\text{-}144\text{ }^\circ\text{C}$ ) uzaklaşmış olması, molekül içi *HB* etkileşimine katılması (Bölüm 4.5.2.) neticesinde artan kararlılığına bağlanabilir.  $144\text{-}590\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklık aralığında kalan örgü suyu ile *bishydeten* ve iki siyanido peş peşe gerçekleşen olaylarla yapıdan ayrıldıkları görülmektedir. (Hes.=% 20,46). Nötral ligandın ve iki siyanido ligandın bozunmasını takip eden dördüncü basamakta % 15,41'lik kütle kaybı ile altı siyanidonun uzaklaştığı görülmektedir (Hes.=% 14,64). Son basamak olan  $910\text{-}1177\text{ }^\circ\text{C}$  aralığında % 17,18 kütle kaybıyla kompleksin yapısında bulunan  $1,6\text{Cd}$  uzaklaşmaktadır (Hes.=% 16, 86). Geride  $0,4\text{Cd}$  ve  $4\text{Ag}$ 'ye karşılık gelen bir kütle kalmaktadır (Hes.=% 44,67; Bul.=% 44,19). Gerçekleşen termik olayların özeti Şema 4.5'de verilmiştir.



*Bishydeten* ve  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  anyonu içeren komplekslere ait tüm termoanalitik veriler Çizelge 4.6.'da verilmiştir. Tüm deneysel kütle kaybı değerleri, hesaplanan değerlerle uyumludur.  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  içeren komplekslerin (dehidrasyon basamaklarından sonraki) termik analiz eğrilerinin ilk bozunma basamaklarına ait  $DTG_{maks}$  değerlerine bakıldığında, komplekslerin ısı kararlılıklarının  $K5 > K3 > K4$  şeklinde olduğu belirlenmiştir.  $\text{Cu}^{\text{II}}$  ve  $\text{Ni}^{\text{II}}$ 'deki bu değişim, 2+ yükseltgenme basamaklı ilk sıra geçiş metallerinin, yüksek spin komplekslerinin kararlılıklarına göre belirlenen Irving-Williams serisine uymamaktadır. Bu durum, kompleks yapılarının farklı olmalarına atfedilmiştir. Ayrıca,  $K3$  kompleks yapısındaki *HB* etkileşiminin varlığı, bu kompleksin  $K4$  yapısına oranla daha kararlı olmasında etkili olduğu düşünülmektedir.

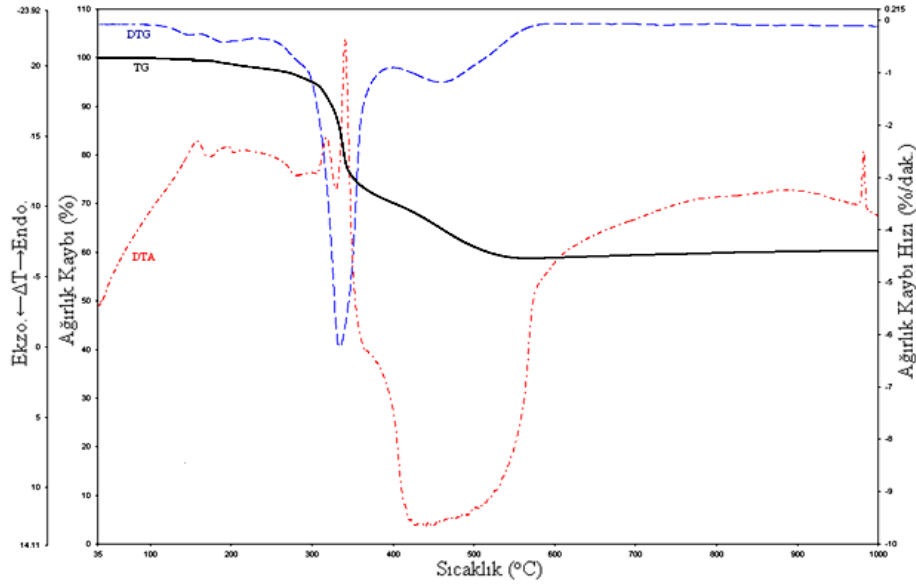
Çizelge 4.6. [Ag(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> ve *bishydeten* ligandı içeren komplekslerin termoanalitik verileri

Kompleks	Basamak	Sıcaklık Aralığı (°C)	DTG <sub>maks</sub> (°C)	Kütle Kaybı, Δm (%)		Toplam Kütle Kaybı, Δm (%)		Ayrılan Grup
				Bul.	Hes.	Bul.	Hes.	
[Ni( <i>bishydeten</i> ) <sub>2</sub> Ag(CN) <sub>2</sub> ][Ag(CN) <sub>2</sub> ].H <sub>2</sub> O (K3) MA:692,92 C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> N <sub>8</sub> O <sub>5</sub> Ag <sub>2</sub> Ni	1	35-129	76	7,08		7,08		
	2	129-258	241	11,84	45,37	18,92	45,37	H <sub>2</sub> O+2 <i>bishydeten</i>
	3	258-650	297	25,79		44,51		
	4	650-964	784	14,95	15,42	59,66	60,79	4CN
[Cu( <i>bishydeten</i> ) <sub>2</sub> Ag <sub>2</sub> (CN) <sub>4</sub> ] (K4) MA:679,76 C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> N <sub>8</sub> O <sub>4</sub> Ag <sub>2</sub> Cu	1	103-169	147	6,45		6,45		
	2	169-284	262	17,64	47,43	24,09	47,43	2 <i>bishydeten</i> +CN
	3	284-459	317	24,11		48,20		
	4	459-795	518	5,69		53,89		
	5	795-928	893	2,04	11,48	55,93	58,91	3CN
	6	928-1140	1086	2,29		58,22		
[Cd( <i>bishydeten</i> ) <sub>0,5</sub> ] <sub>2</sub> [Ag(CN) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> .3H <sub>2</sub> O (K5) MA:1066,68 C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> N <sub>10</sub> O <sub>5</sub> Ag <sub>4</sub> Cd <sub>2</sub>	1	35-144	62	2,76	3,37	2,76	3,37	
	2	144-315	254	11,04		13,80		3H <sub>2</sub> O+ <i>bishydeten</i>
	3	315-590	406	9,42	20,46	23,22	23,83	+2CN
	4	590-910	735	15,41	14,64	38,63	38,47	6CN
	5	910-1177	989	17,18	16,86	55,81	55,33	1,6Cd



Şekil 4.27. *N-bishydeten*'in termik analiz eğrileri

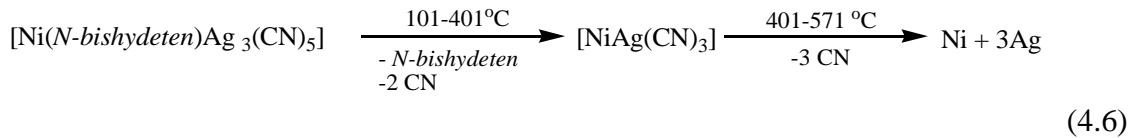
*N-bishydeten*'in termik analiz eğrilerinden 145-245 °C sıcaklık aralığında tek bir basamakta ortamdan uzaklaştığı gözlemlenmiştir. *DTA* eğrisine bakıldığında bu basamakta gerçekleşen ısıl davranışın endotermik bir olay olduğu anlaşılmaktadır. *DTG* eğrisi kullanılarak % 99,39'luk bir kütle kaybının gerçekleştiği bu basamakta maksimum kütle kaybının 233 °C'de olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.27.).

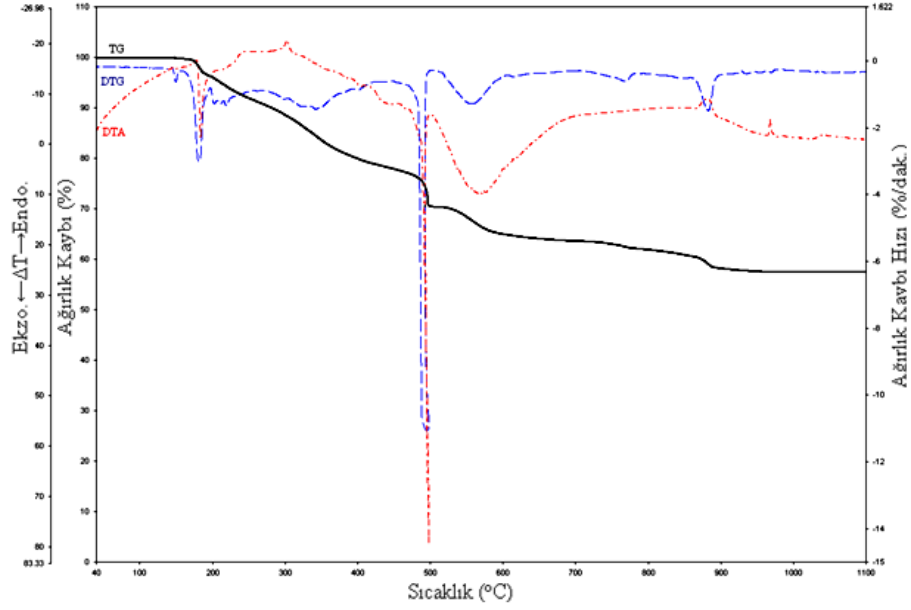


Şekil 4.28.  $[\text{Ni}(\text{N-bishydeten})\text{Ag}_3(\text{CN})_5]$  (**K6**) kompleksinin termik analiz eğrileri

**K6** kompleksine ait termik analiz eğrileri Şekil 4.28.'de verilmiştir. Eğriler incelendiğinde 101 °C' ye kadar termik kararlılığını koruduğu gözlemlenmektedir. İki basamakta bozunduğu görülen kompleksin 101 - 401 °C aralığındaki ilk basamakta, % 30,31' lik bir kütle kaybına karşılık gelen *N-bishydeten* ligandı ve iki siyanido yapıdan ayrılmaktadır (Bul.= % 29,65). *DTG* eğrisinde 462 °C' de maksimum bir değere sahip olan ikinci basamakta kalan üç siyanido uzaklaşmıştır (Hes.=% 11,81; Bul.=% 11,89). Yapılan hesaplamalar, analiz sonucunda kalan kütle için  $\text{Ni}+3\text{Ag}$  metalik karışımına karşılık geldiğini doğrulamaktadır (Hes.=% 57,88; Bul.=% 58,46).

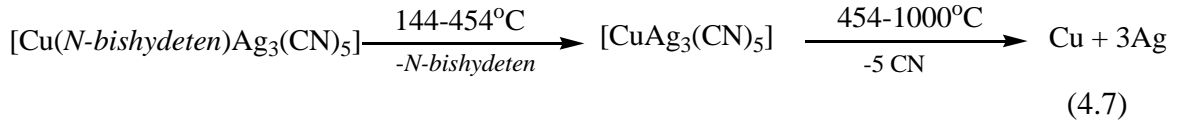
Her bir basamakta gerçekleştiği tahmin edilen ayrışma mekanizması Şema 4.6'da verilmiştir.

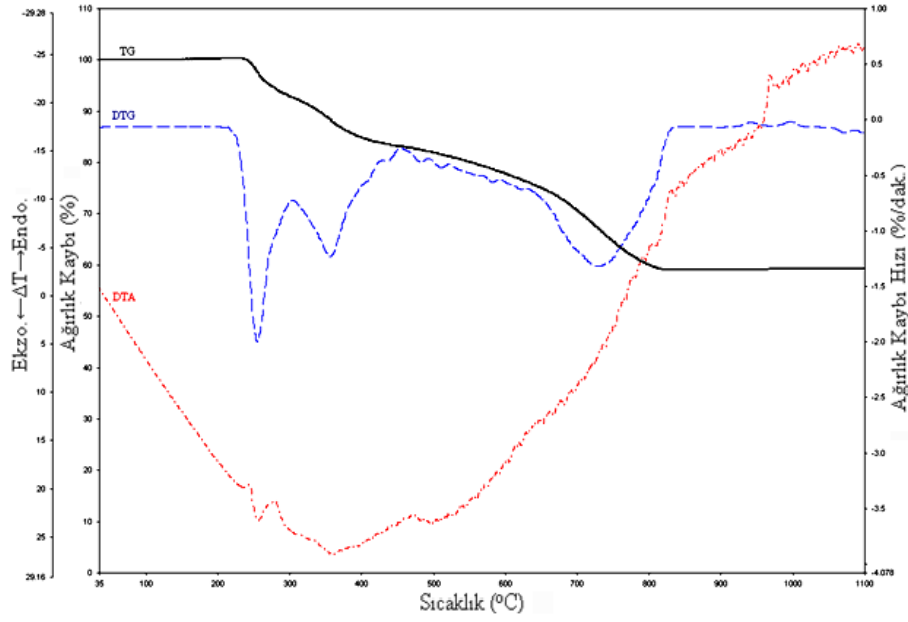




Şekil 4.29. [Cu(*N-bishydeten*)Ag<sub>3</sub>(CN)<sub>5</sub>] (**K7**) kompleksinin termik analiz eğrileri

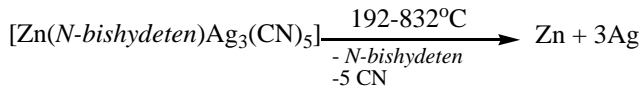
Kompleksin termik analiz eğrileri incelendiğinde (Şekil 4.29.), termik bozunmanın çok basamaklı bir süreçte gerçekleştiği görülmektedir. 144 °C'ye kadar kararlılığını koruyan kompleks yapısından, *N-bishydeten* ligandı, % 22,27' lik kütle kaybı ile ortandan ayrılmaktadır (Bul.=% 22,16). % 19,55' lik kütle kaybıyla 454-1000 °C aralığındaki üç bozunma basamağında beş siyanidonun yapıdan ayrıldığı anlaşılmıştır (Bul.=% 20,38). Ligandların tamamının uzaklaşmasının ardından, Cu+3Ag karışımına karşılık gelen bir kalıntı ele geçmektedir (Hes.=% 58,18; Bul.=% 57,46). Komplekste sıcaklığa bağlı olarak gözlemlenen termik olaylar Şema 4.7' de özetlenmiştir.



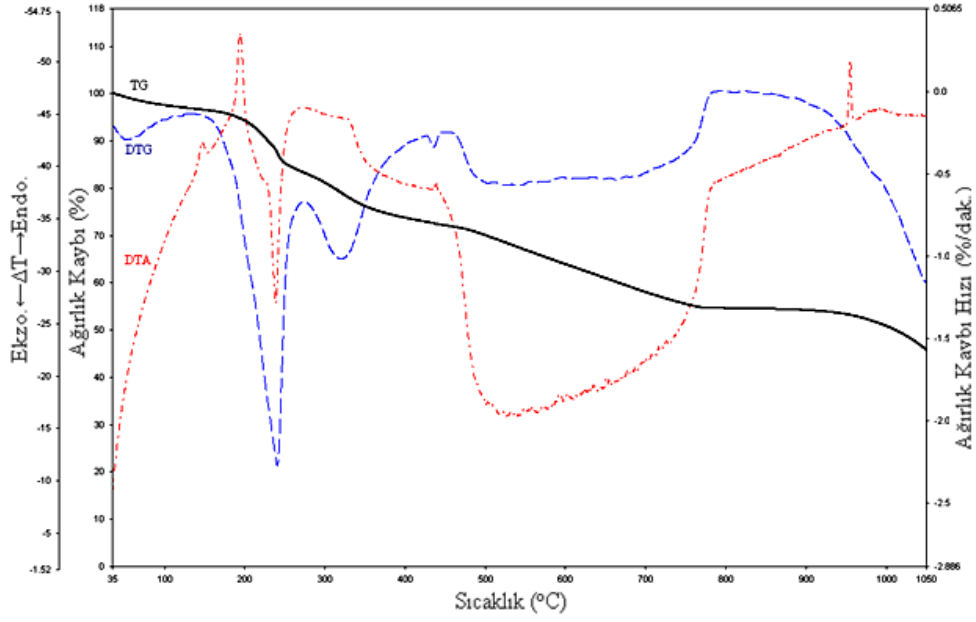


Şekil 4.30.  $[Zn(N-bishydeten)Ag_3(CN)_5]$  (**K8**) kompleksinin termik analiz eğrileri

**K8** kompleksinin artan sıcaklığa karşı sergilediği ısıl davranışı Şekil 4.30.'da verilmiştir. 192 °C'ye kadar termal kararlılığını koruyan **K8**, 192-832 °C aralığında, üç basamaklı bir termik bozunma sergilemektedir. Termik kararlılığı oldukça yüksek olan kompleks, 192-832 °C'de aralığında *N-bishydeten* ve beş siyanidonun tamamını ardı ardına gerçekleşen bozunma basamakları ile kaybetmektedir (Hes.=% 41,88; Bul.=% 41,04). Geriye  $Zn+3Ag$ 'ye karşılık gelen bir kütle kalmaktadır (Hes.=% 58,12; Bul.=% 58,96). Gerçekleşen termik olayların özeti Şema 4.8'de verilmiştir.

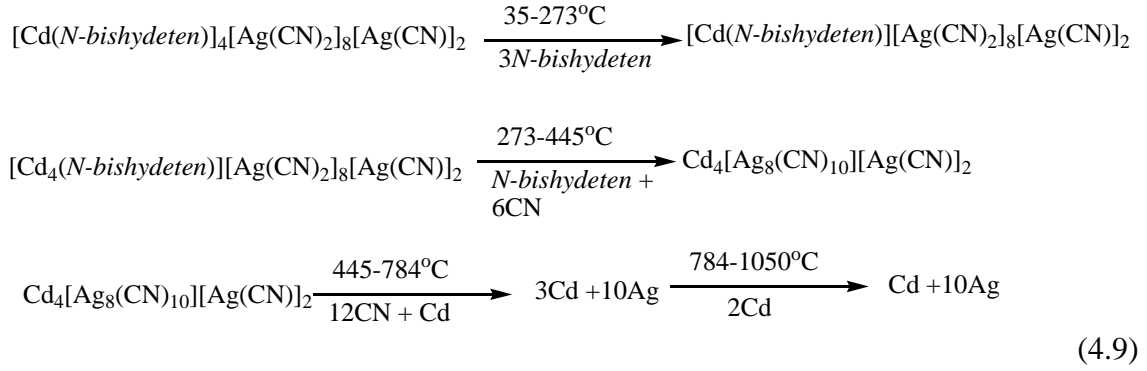


(4.8)



Şekil 4.31.  $[Cd(N-bishydeten)]_4[Ag(CN)_2]_8[Ag(CN)_2]_2$  (**K9**) kompleksinin termik analiz eğrileri

Azot atmosferinde alınan termik analiz eğrileri incelendiğinde, bozunmanın ardı ardına gerçekleşen beş basamaktan meydana geldiği ve analiz basamaklarının tam olarak ayırt edilebilir bozunmalara karşılık gelmediği görülmektedir (Şekil 4.31.). İlk iki basamakta % 16,80' lik kütle kaybına karşılık gelen üç *N-bishydeten* ortamdan uzaklaşmaktadır (Hes.=% 17,17). Üçüncü basamakta % 11,06' lık kütle kaybı ile son *N-bishydeten* ve altı siyanido eş zamanlı olarak ortamdan ayrılmaktadır (Hes.=% 11,75). Dördüncü basamakta % 17,59 kütle kaybı ile kompleksin yapısında bulunan diğer oniki siyanido ve bir Cd aralıksız olarak yapıdan ayrılmaktadır (Hes.=% 16,40). Son basamakta 784-1050 °C aralığında % 8,78 kütle kaybı ile iki Cd daha yapıdan ayrılarak (Hes.=% 8,68), Cd+10Ag'ye karşılık gelen bir kalıntı ele geçmektedir (Hes.=% 46,00; Bul.=% 45,77). Gerçekleşen termik olayların özeti Şema 4.9'da verilmiştir.

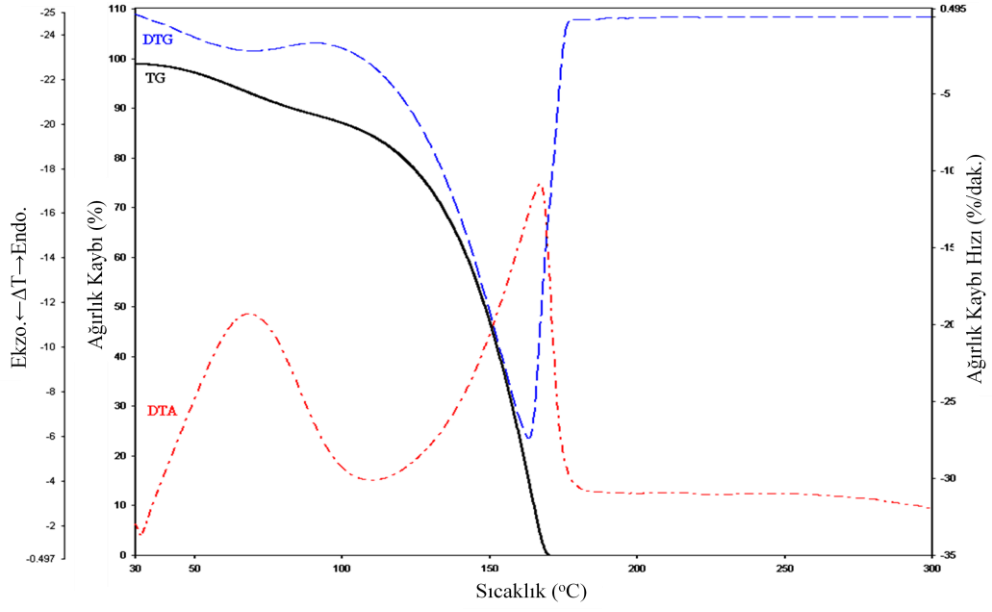


*N-bishydeten* ligandı kullanılan  $\text{Ag}^{\text{I}}$  merkezli komplekslerin termoanalitik verileri Çizelge 4.7.'de verilmiştir.

$[\text{M}(\text{N-bishydeten})_3\text{Ag}(\text{CN})_5]$  ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$ ) genel formüllü komplekslerinin ve **K9** kompleksinin termik analiz eğrilerinin ilk basamaklarına ait  $DTG_{maks}$  değerleri incelendiğinde, komplekslerin ısıl kararlılıklarının  $\text{Ni-Ag} > \text{Zn-Ag} > \text{Cu-Ag} > \text{Cd-Ag}$  sırasında değiştiği görülmektedir. Bu değişim, 2+ yükseltgenme basamaklı ilk sıra geçiş metallerinin, yüksek spin komplekslerinin kararlılıklarına göre belirlenen Irving-Williams serisine uymamaktadır.

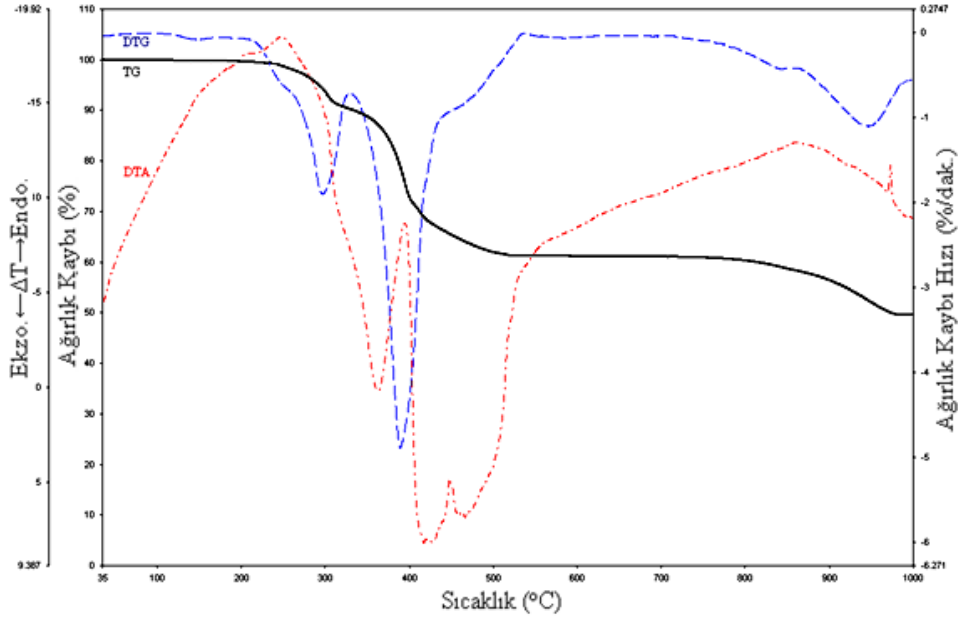
Çizelge 4.7.  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  anyonu ve *N*-bishydeten ligandı içeren komplekslerin termoanalitik verileri

Kompleks	Basamak	Sıcaklık Aralığı (°C)	DTG <sub>maks</sub> (°C)	Kütle Kaybı, Δm (%)		Toplam Kütle Kaybı, Δm (%)		Ayrılan Grup
				Bul.	Hes.	Bul.	Hes.	
[Ni( <i>N</i> -bishydeten)Ag <sub>3</sub> (CN) <sub>5</sub> ] ( <b>K6</b> ) MA:660,59 C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> N <sub>7</sub> O <sub>2</sub> Ag <sub>3</sub> Ni	1	101-401	334	29,65	30,31	29,65	30,31	<i>N</i> -bishydeten + 2CN
	2	401-571	462	11,89	11,81	41,54	42,12	3CN
[Cu( <i>N</i> -bishydeten)Ag <sub>3</sub> (CN) <sub>5</sub> ] ( <b>K7</b> ) MA:665,44 C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> N <sub>7</sub> O <sub>2</sub> Ag <sub>3</sub> Cu	1	144-197	182	3,64	22,27	3,64	22,27	<i>N</i> -bishydeten
	2	197-454	342	18,52		22,16		
	3	454-507	494	7,35	29,51	41,82		
	4	507-634	557	6,09	19,55		35,60	5CN
	5	634-1000	883	6,94	42,54			
[Zn( <i>N</i> -bishydeten)Ag <sub>3</sub> (CN) <sub>5</sub> ] ( <b>K8</b> ) MA:667,29 C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> N <sub>7</sub> O <sub>2</sub> Ag <sub>3</sub> Zn	1	192-297	256	6,96	41,88	6,96	41,88	<i>N</i> -bishydeten + 5CN
	2	297-520	358	11,87		18,83		
	3	520-832	733	22,21		41,04		
[Cd( <i>N</i> -bishydeten)] <sub>4</sub> [Ag(CN) <sub>2</sub> ] <sub>8</sub> [Ag(CN) <sub>2</sub> ] ( <b>K9</b> ) MA:2589,49 C <sub>42</sub> H <sub>64</sub> N <sub>26</sub> O <sub>8</sub> Ag <sub>10</sub> Cd <sub>4</sub>	1	35-135	55	3,29	17,17	3,29	17,17	3 <i>N</i> -bishydeten
	2	135-273	240	13,51		16,80		
	3	273-445	322	11,06	11,75	27,86	28,92	<i>N</i> -bishydeten + 6CN
	4	445-784	542	17,59	16,40	45,45	45,32	12CN + Cd
	5	784-1050	1048	8,78	8,68	54,23	54,00	2Cd



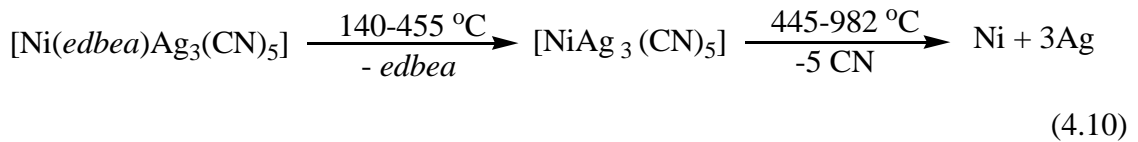
Şekil 4.32. *edbea* ligandının termik analiz eğrileri

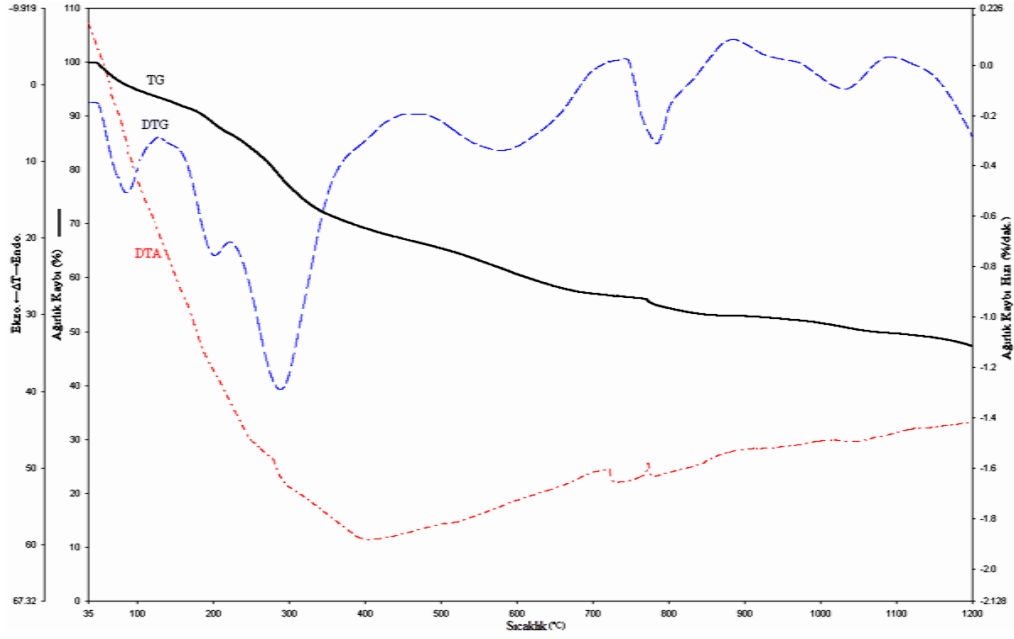
Şekil 4.32.'de termik analiz eğrileri görülen *edbea* ligandı da *bishydeten* ligandına benzer bir termik davranışla, iki basamakta tamamlanan bir bozunmaya uğramaktadır. Termik bozunma 37-203 °C aralığında gerçekleşmekte ve *edbea*'nın tamamı ortamdaki uzaklaşmaktadır. *DTG* eğrisinde 70 °C'de bir maksimuma sahip olan ilk basamakta % 10,24 kütle kaybı gerçekleşirken, ikinci basamakta ise % 89,76'lık kütle 5834,79 j/g entalpiye sahip olan endotermik bir olayla bozunmaktadır.



Şekil 4.33.  $[\text{Ni}(\text{edbea})\text{Ag}_3(\text{CN})_5]$  (**K10**) kompleksinin termik analiz eğrileri

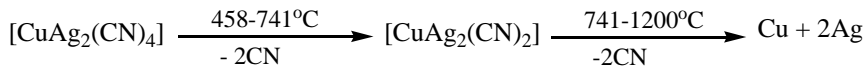
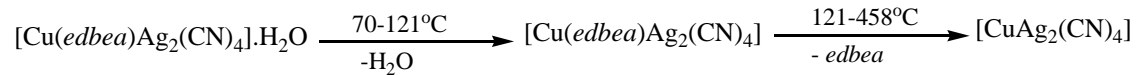
**K10**' un termik bozunması, *DTG* eğrisinden kolaylıkla ayırt edilebilen üç basamakta gerçekleşmektedir (Şekil 4.33.). Termik kararlılığı yüksek olan kompleks  $140\text{ }^\circ\text{C}$ ' de başlayan iki basamaklı bir bozunmayla *edbea* ligandını kaybetmektedir (Hes.=% 22,44; Bul.=% 23,18). Nötral ligandın bozunmasını takip eden üçüncü basamakta, beş siyanidonun tamamı  $952\text{ }^\circ\text{C}$ ' lik  $\text{DTG}_{\text{maks}}$  değerinin eşlik ettiği endotermik bir olayla ortamdan ayrılmaktadır (Hes.=% 19,69; Bul.=% 19,81). Termik bozunmanın sonucunda ortamda % 57,01' lik bir kütleyle karşılık gelen  $\text{Ni}+3\text{Ag}$  ele geçmektedir (Hes.=% 57,87). **K10** kompleksinin termik bozunması Şema 4.10'da özetlenmiştir.



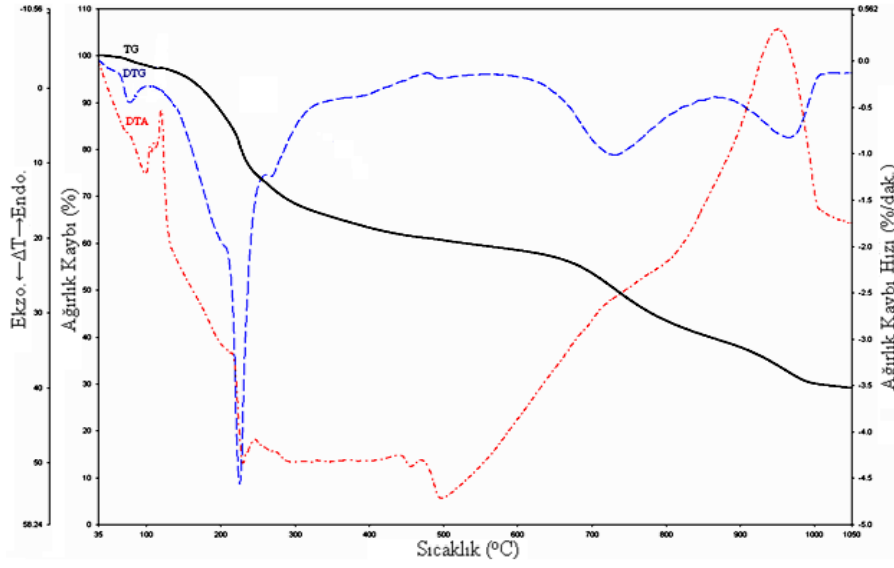


Şekil 4.34. [Cu(edbea)Ag<sub>2</sub>(CN)<sub>4</sub>].H<sub>2</sub>O (*KII*) kompleksinin termik analiz eğrileri

*KII*, 70-1200 °C aralığında altı basamaklı bir termik ayrışma sergilemektedir (Şekil 4.34.). Kompleks, 70-121 °C sıcaklık aralığında ve % 3,18' lik kütle kaybıyla gerçekleşen ilk basamağında yapısındaki örgü suyunu kaybetmektedir (Hes.=% 3,27). Anhidrit hale gelen kompleks, 202 ve 290 °C  $DTG_{maks}$  değerlerine sahip olan ikinci ve üçüncü basamakta gerçekleşen % 26,74' lük kütle kaybı, *edbea* ligandının ayrışmasına karşılık gelmektedir (Hes.=% 26,97). Nötral amin türevi *edbea*' nın uzaklaşmasının hemen ardından dört siyanido ligandının peş peşe uzaklaşması 1200 °C' de tamamlanmaktadır (Hes.=% 18,92; Bul.=% 19,59). Yapılan hesaplamalar analiz sonucunda kalan kütle için Cu+2Ag' e karşılık geldiğini doğrulamaktadır (Hes.=% 50,84; Bul.=% 50,49). Kompleksin termik analiz eğrilerinden yararlanarak tahmin edilen bozunma basamakları aşağıda şematize edilmiştir (4.11).

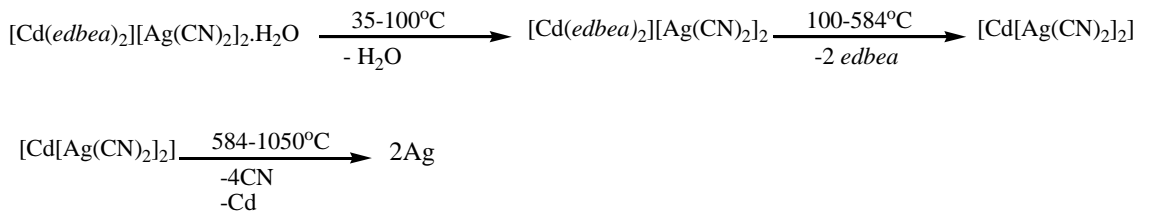


(4.11)

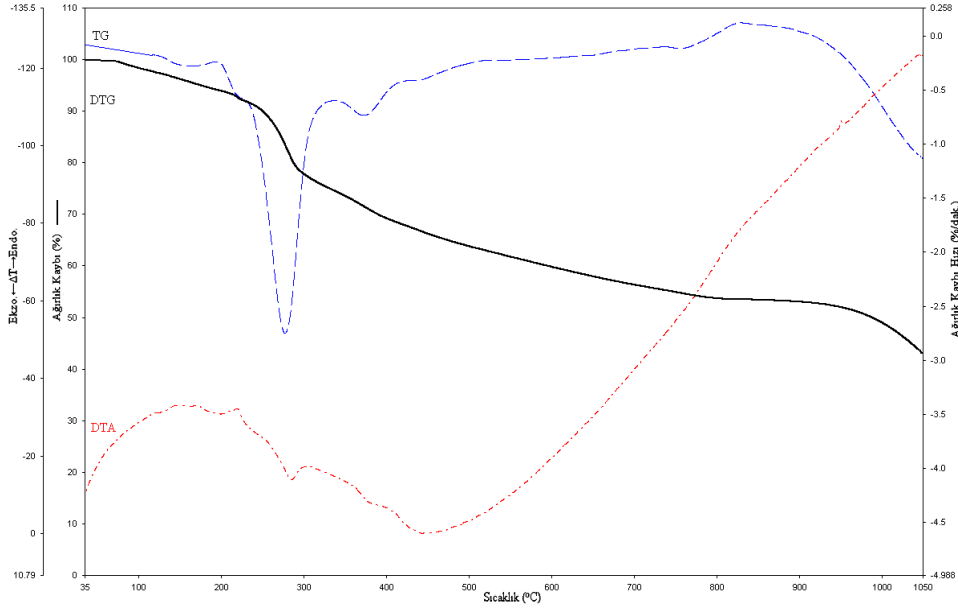


Şekil 4.35.  $[\text{Cd}(\text{edbea})_2][\text{Ag}(\text{CN})_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**K12**) kompleksinin termik analiz eğrileri

Monomerik yapıdaki **K12**' nin termik analiz eğrileri Şekil 4.35.' de verilmiştir. İlk basamakta % 2,69' luk kütle kaybıyla kompleksin yapısında bulunan örgü suyu uzaklaşmaktadır (Hes.=% 2,41). Termik analiz eğrileri incelendiğinde, kompleksin 121 °C' de 27 J/g'lık bir entalpi değeriyle fiziksel bir değişime uğradığı düşünülmektedir. Bu sıcaklıkta kompleksin *TG* eğrisinde herhangi bir kütle kaybının gözlenmemesi ve *DTA* eğrisinin oldukça keskin olması bu durumun erime olabileceği düşünülmektedir. Bu olayı takip eden 228 °C  $DTG_{maks}$ ' lı basamakta, iki *edbea* ligandının ardı ardına gerçekleşen olaylarla uzaklaştıkları görülmektedir (Hes.=% 39,70; Bul.=% 39,08). Bozunmanın üç ve dördüncü basamağında, dört siyanido % 29,93' lük kütle kaybı ile eş zamanlı olarak Cd ile birlikte yapıdan uzaklaşmakta (Hes.=% 29,09) geriye 2Ag' ye karşılık gelen bir kütle kalmaktadır (Hes.=% 28,80; Bul.=% 28,30). Gerçekleşen termik olayların özeti Şema 4.12' de verilmiştir.

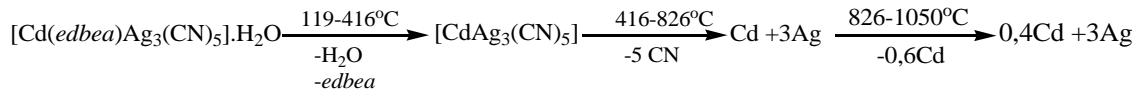


(4.12)



Şekil 4.36.  $[\text{Cd}(\text{edbea})\text{Ag}_3(\text{CN})_5]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**K13**) kompleksinin termik analiz eğrileri

Termik analiz eğrileri incelenen **K13**' ün 119-1050 °C aralığında, beş basamaklı bir termik bozunma sergilemektedir (Şekil 4.36.). Elementel analiz sonucuna bağlı olarak kompleksin yapısında olduğu tahmin edilen su molekülünün, 119 °C' den itibaren yapıdan ayrılmaya başlamaktadır. Örgü suyunun bu sıcaklıkta uzaklaşmış olması, molekül içi *HB* etkileşimine katılması neticesinde artan kararlılığına bağlanabilir. Örgü suyu ve *edbea*, ardı ardına gerçekleşen % 22,95' lik bir kütle kaybıyla yapıdan uzaklaşmaktadır (Hes.=% 22,69). Üçüncü ve dördüncü basamakta % 17,08' lik kütle kaybı ile beş siyanido uzaklaşmıştır (Hes.=% 17,76). Beşinci basamakta % 10,20' lik kütle kaybı ile kompleksteki Cd' un % 60' ı yapıdan uzaklaşarak (Hes.=% 9,21), geriye % 40 Cd ile 3Ag'ye karşılık gelen bir kütle kaldığı tahmin edilmektedir (Hes.=% 50,34; Bul.=% 49,77). Gerçekleşen termik olayların özeti Şema 4.13'de verilmiştir.



(4.13)

*Edbea* ligandı kullanılan  $\text{Ag}^{\text{I}}$  komplekslerin termoanalitik verileri Çizelge 4.8.'de verilmiştir.

*Edbea* yardımcı ligantıyla sentezlenen  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  içerikli komplekslerin termik analiz eğrilerinin hidrat kaybından sonraki ilk basamaklarına ait  $DTG_{maks}$  değerleri incelendiğinde, **K10** > **K13** > **K12** > **K11** şeklinde değişen bir termik kararlılık sıralamasıyla karşılaşıldı.

Çizelge 4.8.  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  ve *edbea* ligandı içeren komplekslerin termoanalitik verileri

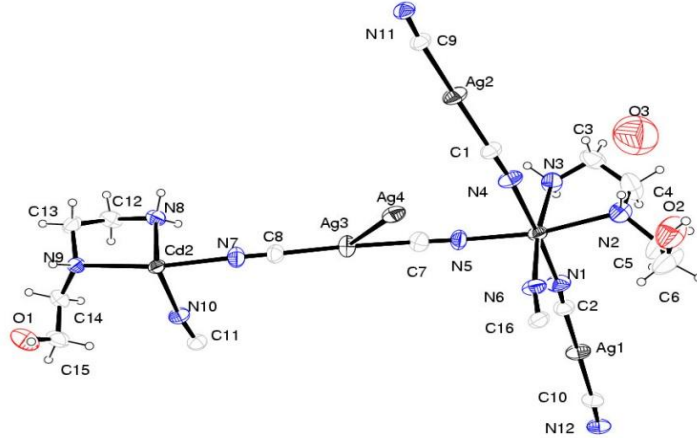
Kompleks	Basamak	Sıcaklık Aralığı (°C)	DTG <sub>maks</sub> (°C)	Kütle Kaybı, Δm (%)		Toplam Kütle Kaybı, Δm (%)		Ayrılan Grup
				Bul.	Hes.	Bul.	Hes.	
$[\text{Ni}(\text{edbea})\text{Ag}_3(\text{CN})_5]$ ( <b>K10</b> ) MA:660,59 $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_7\text{O}_2\text{Ag}_3\text{Ni}$	1	140-338	305	8,33	22,44	8,33	22,44	<i>edbea</i>
	2	338-455	397	14,85		23,18		
	3	455-982	952	19,81	19,69	42,99	42,13	
$[\text{Cu}(\text{edbea})\text{Ag}_2(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ( <b>K11</b> ) MA:549,57 $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{O}_3\text{Ag}_2\text{Cu}$	1	70-121	93	3,18	3,27	3,18	3,27	$\text{H}_2\text{O}$
	2	121-222	202	7,09	26,97	10,27	30,24	<i>edbea</i>
	3	222-458	290	19,65		29,92		
	4	458-741	579	10,46	9,46	40,38	39,70	2CN
	5	741-891	784	3,53	9,46	43,91	49,16	2CN
	6	892-1200	1032	5,60		49,51		
$[\text{Cd}(\text{edbea})_2][\text{Ag}(\text{CN})_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ( <b>K12</b> ) MA:746,65 $\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{N}_8\text{O}_5\text{Ag}_2\text{Cd}$	1	35-100	81	2,69	2,41	2,69	2,41	$\text{H}_2\text{O}$
	2	100-584	228	39,08	39,70	41,77	42,11	<i>2edbea</i>
	3	584-885	734	19,30	29,09	61,07	71,20	4CN+Cd
	4	885-1050	969	10,63		71,70		
$[\text{Cd}(\text{edbea})\text{Ag}_3(\text{CN})_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ( <b>K13</b> ) MA:732,32 $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}_7\text{O}_3\text{Ag}_3\text{Cd}$	1	119-198	156	3,57	22,69	3,57	22,69	$\text{H}_2\text{O} + \text{edbea}$
	2	198-338	280	19,38		22,95		
	3	338-416	378	5,33	17,76	28,28	28,03	5CN
	4	416-826	598	11,75		40,03	38,96	
	5	826-1050	1050	10,20	9,21	50,23	49,66	

#### 4.5. X-ışınları tek kristal çalışmaları

Bu bölümde, uygun kristalleri elde edilen  $\{[\text{Cd}_2(\text{hydeten})_2\text{Ag}_4(\text{CN})_8]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**K2**),  $\{[\text{Cd}(\text{bishydeten})_{0.5}]_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**K5**),  $\{[\text{Cd}(\text{N-bishydeten})]_4[\text{Ag}(\text{CN})_2]_8[\text{Ag}(\text{CN})]_2\}_n$  (**K9**) ve  $[\text{Cd}(\text{edbea})_2][\text{Ag}(\text{CN})_2]_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**K12**) komplekslerinin tek kristal yapıları açıklandı. Analiz sonucunda bu komplekslerin üç tanesinin polimerik, bir tanesinin de anyon-kation tuz formunda monomerik olduğu görüldü.

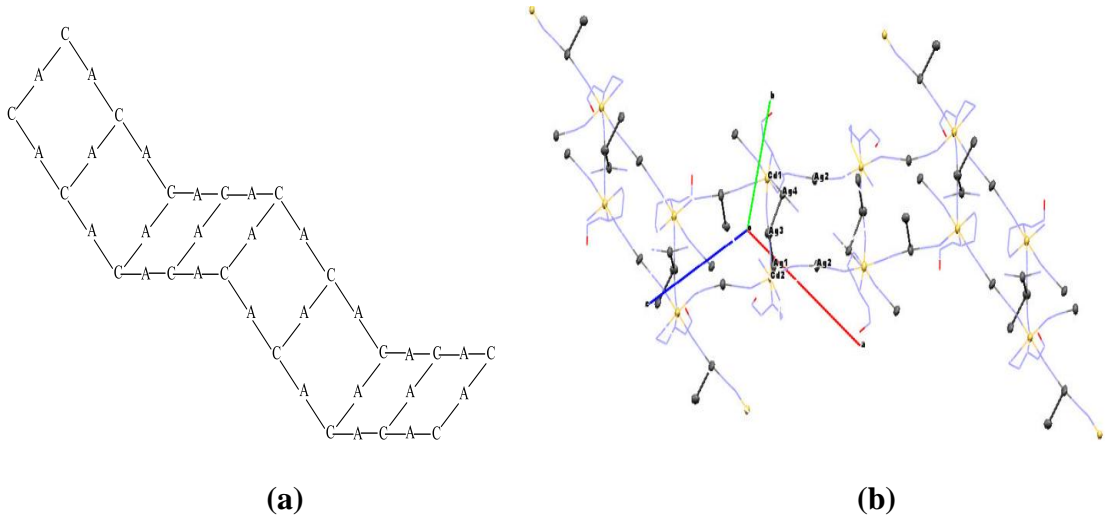
##### 4.5.1. $[\text{Cd}_2(\text{hydeten})_2\text{Ag}_4(\text{CN})_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**K2**) Kompleksinin Kristal Yapısı

Kompleksin X-ışınları analizinde kullanılan tek kristalleri, yavaş buharlaştırma yöntemiyle elde edilmiştir. Bu uygun tek kristallerden alınan verilerin artırılmasıyla ortaya çıkarılan molekül yapısı incelendiğinde, *hydeten*' in iki *N*- ucunu kullanarak iki dişli ligant olarak davrandığı görülmektedir (Şekil 4.37.).



Şekil 4.37.  $[\text{Cd}_2(\text{hydeten})_2\text{Ag}_4(\text{CN})_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**K2**) kompleksinin ORTEP programıyla elde edilen molekül yapısı

$P2_1/c$  uzay grubunda ve monoklinik sistemde kristallenen polimerik yapının, bir *hydeten* ve dört siyanido ligandıyla oktahedral geometride çevrelenen  $Cd^{II}$  iyonlarının, zincir içi ve zincirler arası köprüler kuran  $[Ag(CN)_2]^-$  birimleriyle birbirine bağlanması neticesinde meydana geldiği belirlendi (Şekil 4.38.). Yapıda, birinde tüm siyanido gruplarının köprü vazifesi gördüğü diğerinde ise ikisinin uç ligant olarak davrandığı, işlevsel olarak birbirinden farklı iki  $[Ag(CN)_2]^-$  bulunmaktadır. Molekülün termal elipsoid çizimlerinden görüldüğü üzere (Şekil 4.37.), su molekülüne ait O3 atomunun termal titreşim parametreleri büyüktür. Bu nedenle  $O(3)H_2$  molekülüne ait H pikleri Fark Fourier (difference fuorier) haritasından bulunamamıştır.



Şekil 4.38.  $[Cd_2(hydeten)_2Ag_4(CN)_8].H_2O$  **K2** kompleksinin (a) 6,4-Merdiven tipini oluşturan anyonik ve katyonik birim dizisi ve (b) Kompleksin 6,4-Merdiven tipi polimerik zincir yapısı

**K2'** de, *hydeten* ve siyanido ligantları sadece sentrosimetrik bir birim değil aynı zamanda 3D 6,4-Merdiven tipi polimerik zincirlerin yapısal düzenlenmesidir. (Şekil 4.38. (b)). Siyanido köprülü komplekslerin zincir yapısı katyonik ve anyonik birimlerin düzenlenmesine göre sınıflandırılabilir. Zincirler 1D sistem içinde komşu bloklara bağlantılı verilen blokların sayısı kullanılarak isimlendirilir. Bu bilgilere dayanılarak, kompleksin zincir yapısı 6,4-Merdiven tip olarak kodlanabilir, çünkü hem  $Ag_6(CN)_{12}^{6-}$  hem de  $Cd_4(hydeten)_4^{8+}$  merdivenin bir ayağını oluşturan birbirine bitişik birimlerin

çevrenmesiyle oluşur. Sonuç olarak, yeni merdiven tip zincirler bu gibi anyon ve katyonların düzenlenmesi ile oluşur (Černák ve ark. 2002). Komplekse ait önemli kristalografik veriler Çizelge 4.9.' da sunulmuştur.

Çizelge 4.9.  $[\text{Cd}_2(\text{hydeten})_2\text{Ag}_4(\text{CN})_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**K2**) kompleksine ait kristalografik veriler

<i>Kristal Bilgileri</i>	
Molekül formül	$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{Ag}_4\text{Cd}_2\text{N}_{12}\text{O}_2$
Formül ağırlığı / F(000)	1072.75/ 2016
Kristal sistemi / uzay grubu	Monoklinik / $P2_1/c$
$a=15.7839(2)$ Å	$\alpha=90^\circ$
$b=12.00020(2)$ Å	$\beta=96.187(10)^\circ$
$c=15.8813(4)$ Å	$\gamma=90^\circ$
Birim hücre hacmi / molekül sayısı	$V=2990.56(11)$ Å <sup>3</sup> / 4
$D_x$ ( $\text{Mg}/\text{m}^3$ ) / $\mu$ ( $\text{mm}^{-1}$ )	2,38 / 4,00
Renk / biçim	renksiz / iğne
Kristal boyutları (mm)	0.1 x 0.2 x 0.3
<i>Veri Toplama</i>	
Rigaku R-Rapid-S Kırınım metre	w/2 $\theta$ taraması
$\theta_{\min} - \theta_{\max}$	2,4 – 26,5°
Soğurma düzeltmesi	multiscan
Ölçülen yansıma sayısı	61284
Bağımsız yansıma sayısı	6074
$h, k, l$ aralığı	$-19 \leq h \leq 19, -14 \leq k \leq 15, -18 \leq l \leq 19$
Geçirgenlik faktörü $T_{\min}, T_{\max}$ (%)	0,398 ve 0,670
$R_{\text{int}}$	0,052
<i>Aritim Parametreleri</i>	
Aritimde kullanılan yansıma sayısı	4916
$[I \geq 2\sigma(I)]$	
Aritılan parametre sayısı	327
$R_1$ ve $wR_2$ değerleri	0,048 ve 0,138
$w=1/[\sigma^2(F_0^2)+(0.0664P)^2 + 7,8415P]$	$P=(F_0^2+2F_c^2)/3$
$S, (\Delta/\sigma)_{\max}$	1,10 ve 0,001
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}$ ( $\text{e}\text{\AA}^{-3}$ )	1,04 ve -0,94

**K2**' de  $\text{Ag}^{\text{I}}$ , iki siyanido ligandının karbon uçlarıyla doğrusal geometriye sahip bir çevre oluşturmaktadır. Kompleksin 2,054-2,082 Å aralığında değişen Ag-C bağ uzunlukları (Çizelge 4.10.),  $[\text{Ni}(\text{en})_2\text{Ag}_3(\text{CN})_5]$  (*en*= etilendiamin) (Wang ve ark., 2006) ve  $[\text{Cu}(\text{en})_2\text{Ag}_2(\text{CN})_4]$  (Černák ve ark., 1998),  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Ag}(\text{CN})_2]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ve  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6][\text{Ag}(\text{CN})_2]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Pham ve ark., 2005),  $[\text{Cu}(\text{pn})_2\text{Ag}_2(\text{CN})_4]$  (*pn*= 1,2-diaminopropan) (Triščíková ve ark., 2004),  $[\text{Cu}^{\text{II}}(4\text{-Mepy})_2\text{Ag}_2(\text{CN})_4]$  ve  $[\text{Cu}^{\text{II}}(4\text{-Mepy})_3\text{Ag}_{2-x}\text{Cu}^{\text{I}}_x(\text{CN})_4]$  (4-Mepy=4-metilpiridin) (Triščíková ve ark., 2003),  $[\text{Ni}(\text{tn})_2\text{Ag}_2(\text{CN})_4]$  ve  $[\text{Cu}(\text{tn})_2\text{Ag}_2(\text{CN})_4]$  (*tn*= 1,3-diaminopropan) (Černák ve ark., 2000),  $[\text{Ag}_5\text{Zn}_2(\text{tres})_2(\text{CN})_9]$  (*tres*=tri(2-aminoetil)amin) (Zhang ve ark., 2006), komplekslerindeki ilgili bağ uzunluklarıyla yakın değerlerdedir. Bu bağ uzunlukları ayrıca bu tezde çalışılan  $\text{Cd}(\text{N-bishydeten})_4[\text{Ag}(\text{CN})_2]_8[\text{Ag}(\text{CN})]_2$  (**K9**) ve  $\text{Cd}(\text{edbea})_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**K12**) komplekslerine karşılık gelen bağ uzunluklarıyla da yaklaşık olarak aynı aralığa düşmektedir. Kompleksin bünyesinde hem uç hem de köprü siyanido grupları bulunmasına rağmen Ag-C bağ mesafelerinde önemli bir farklılık gözlemlenememiştir.

Komplekste arjentofilik etkileşim ( $d^{10}-d^{10}$ ) sonucu 3,136-3,194 Å aralığında değişen Ag...Ag mesafesi  $[\text{Cu}(\text{en})_2\text{Ag}_2(\text{CN})_4]$  (Černák ve ark., 1998),  $[\text{Ni}(\text{tn})_2\text{Ag}_2(\text{CN})_4]$  ve  $[\text{Cu}(\text{tn})_2\text{Ag}_2(\text{CN})_4]$  (*tn*= 1,3-diaminopropan) (Černák ve ark., 2000),  $[\text{Ag}_4\text{Cd}_2(\text{tren})_2(\text{CN})_{6,5}][\text{Ag}(\text{CN})_{1,5}]$  (*tren*=tris(2-aminoetil)amin) (Zhang ve ark. 2002),  $[\text{Cu}(\text{pn})_2\text{Ag}_2(\text{CN})_4]$  (*pn*= 1,2-diaminopropan) (Triščíková ve ark., 2004),  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Ag}(\text{CN})_2]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ve  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6][\text{Ag}(\text{CN})_2]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Pham ve ark., 2005) komplekslerindeki Ag...Ag uzunluklarıyla yakın değerlerdedir. Bu kısa Ag...Ag arjentofilik etkileşimler  $\text{Ag}^{\text{I}}$  bileşiklerinin karakteristiğidir ve kristalin istiflenmesinde katkıda bulunduğu için önemlidir.

Çizelge 4.10.  $[\text{Cd}_2(\text{hydeten})_2\text{Ag}_4(\text{CN})_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**K2**) kompleksine ait önemli bağ uzunlukları ve bağ açıları

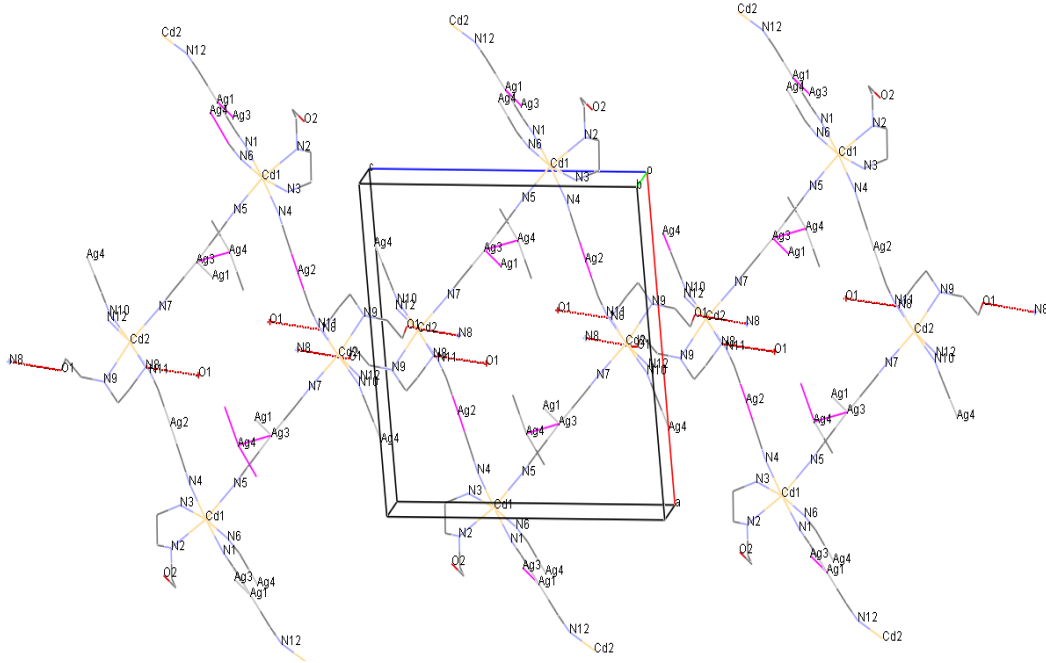
<i>Bağ uzunlukları (Å)</i>			
Ag1-C2	2,058(8)	N2-Cd1	2,431(7)
Ag1-C10	2,060(8)	N3-Cd1	2,306(6)
Ag2-C1	2,086(7)	N4-Cd1	2,372(6)
Ag2-C9	2,068(7)	N5-Cd1	2,341(7)
Ag3-C7	2,080(9)	N6-Cd1	2,275(6)
Ag3-C8	2,071(8)	N7-Cd2	2,300(7)
Ag4-C16 <sup>ii</sup>	2,062(7)	N8-Cd2	2,345(6)
Ag4-C11 <sup>iii</sup>	2,073 (7)	N9-Cd2	2,386(6)
Ag1 <sup>i</sup> -Ag3	3,1964(10)	N10-Cd2	2,363(6)
Ag3-Ag4	3,1365(9)	N11 <sup>vii</sup> -Cd2	2,381(5)
N1-Cd1	2,342(6)	N12 <sup>vi</sup> -Cd2	2,316(6)
<i>Bağ açıları (°)</i>			
Ag1-C2-N1	176,4(8)	N1-Cd1-N2	93,1(3)
Ag1-C10-N12	176,7(8)	N1-Cd1-N4	176,2(3)
Ag2-C1-N4	178,2(8)	N1-Cd1-N5	90,5(3)
Ag2-C9-N11	175,1(7)	N3-Cd1-N1	90,8(3)
Ag3-C7-N5	172,1(8)	N3-Cd1-N2	75,0(2)
Ag3-C8-N7	178,9(8)	N3-Cd1-N4	88,1(3)
Ag4 <sup>v</sup> -C11-N10	178,7(7)	N3-Cd1-N5	93,5(3)
Ag4 <sup>ii</sup> -C16-N6	172,2(7)	N4-Cd1-N2	90,1(3)
C2-Ag1-C10	171,3(3)	N5-Cd1-N2	168,0(2)
C11 <sup>iii</sup> -Ag4-C16 <sup>ii</sup>	164,0(3)	N5-Cd1-N4	85,9(3)
C7-Ag3-C8	174,6(3)	N6-Cd1-N1	87,1(3)
C1-Ag2-C9	173,1(3)	N6-Cd1-N2	97,2(3)
Ag3 <sup>i</sup> -Ag1-C2	103,6(2)	N6-Cd1-N3	171,8(3)
Ag3 <sup>i</sup> -Ag1-C10	85,0(2)	N6-Cd1-N4	94,6(2)
Ag3-Ag4-C11 <sup>iii</sup>	82,2(2)	N6-Cd1-N5	94,4(3)
Ag3-Ag4-C16 <sup>ii</sup>	100,1(2)	N7-Cd2-N8	94,7(2)
Ag4-Ag3-C7	69,0(2)	N7-Cd2-N9	170,6(2)
Ag4-Ag3-C8	107,2(2)	N7-Cd2-N10	88,0(2)
Ag1 <sup>i</sup> -Ag3-C7	79,0(2)	N7-Cd2-N11 <sup>vii</sup>	92,6(2)
Ag1 <sup>i</sup> -Ag3-C8	106,4(2)	N7-Cd2-N12 <sup>vi</sup>	94,0(3)
Ag1 <sup>i</sup> -Ag3-Ag4	126,28(3)	N8-Cd2-N9	76,3(2)
C2-N1-Cd1	173,7(8)	N8-Cd2-N10	89,1(2)
C4-N2 -Cd1	105,4(6)	N8-Cd2-N11 <sup>vii</sup>	92,4(2)
C5-N2-Cd1	123,4(7)	N10-Cd2-N9	94,6(2)
C3-N3-Cd1	109,7(5)	N10-Cd2-N11 <sup>vii</sup>	178,3(2)
C1-N4-Cd1	163,6(7)	N11-Cd2-N9	85,1(2)
C7-N5-Cd1	162,5(7)	N12 <sup>vi</sup> -Cd2-N8	169,6(2)
C16-N6-Cd1	163,2(7)	N12 <sup>vi</sup> -Cd2-N9	95,2(2)
C11-N10-Cd2	158,2(6)	N12 <sup>vi</sup> -Cd2-N10	85,5(2)
C10-N12-Cd2 <sup>iv</sup>	155,7(7)	N12 <sup>vi</sup> -Cd2-N11 <sup>vii</sup>	92,9(2)

(i)  $-x+2, -y+2, -z$ ; (ii)  $-x+2, -y+1, -z$ ; (iii)  $x, -y+3/2, z+1/2$ ; (iv)  $-x+2, y+1/2, -z-1/2$ ; (v)  $x, -y+3/2, z-1/2$ ; (vi)  $-x+2, y-1/2, -z-1/2$ ; (vii)  $-x+1, -y+1, -z$ .

Černák ve arkadaşları (2002), siyanido köprülü komplekslerde M-C≡N açısının hemen hemen düzlemsel olduğunu veya kristal paketlenme kuvvetlerinden dolayı düzlemsellikten küçük miktarda saptığını belirtmiştir. Diğer yandan, köprü konumundaki siyanido ligandının diğer metalle yaptığı C≡N-M' açısı 120°' den 180°' ye kadar farklı değerler alabilmektedir. Bu durum Vahrenkamp (1997) tarafından, M-C(≡N) bağında önemli rol oynayan π-etkileşiminin, M'-N(≡C) bağı için önemsiz olması ile açıklanmıştır. Bu bilgiler ışığında, C-Ag-C ve N-C-Ag bağ açıları incelendiğinde, literatürle uyumlu olarak, [Ag(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> anyonunun doğrusal geometriye yakın olduğu ancak Ag-C-N açılarında küçük miktarda olan doğrusallıktan sapmanın C-N-Cd açılarında arttığı söylenebilir.

Komplekste Cd<sup>II</sup> iyonu, dört siyanido azotu ve *hydeten* ligandının iki azotu ile oktahedral geometride çevrelenmiştir. Bu geometride, *hydeten* ve iki siyanido ligandı ekvatoryal düzlemi oluştururken, eksen konumlarına da iki siyanido yerleşmiştir. Cd<sup>II</sup> iyonunun bu ligantların verici atomlarıyla kurduğu koordine bağ uzunlukları, bu tezde **K9** ve **K12** komplekslerindeki ilgili bağ uzunluklarıyla da yine uyum içindedir. Bahsedilen koordine bağlardan en uzun olanın, *hydeten* ligandına ait azotu N(2) ile Cd<sup>II</sup> arasında meydana geldiği görülmektedir. Bu duruma *hydeten* ligandının serbest ucundan kaynaklanan sterik etkinin neden olduğu tahmin edilmektedir. Ayrıca ekvatoryal kuşaktaki Cd-N(2)'nin metilen gruplarının oluşturduğu gerilimden dolayı nispeten zayıf bağ olduğu görülmektedir. Aynı gerilimden dolayı ekvatoryal kuşakta daha az sterik engele maruz kalmasının Cd-N(6) bağına oktahedrali oluşturan diğer bağlara nispeten daha kuvvetli kıldığı düşünülmektedir. Komplekste ligantların N- verici uçlarının Cd<sup>II</sup>'ye koordinasyonu sonucunda oluşan Cd-N mesafeleri, literatürde karşılaşılan [Cd(*hydeten*)<sub>2</sub>Ni(CN)<sub>4</sub>] (*hydeten*= N-(2-hidroksietil-etilendiamin)) (Karadağ ve ark., 2004), [Cd(*hydeten*)<sub>2</sub>Pd(CN)<sub>4</sub>] (Karadağ ve ark., 2007), [Cd(*sac*)<sub>2</sub>(*HydEt-en*)<sub>2</sub>] (*HydEt-en*= N-(2-hidroksietil-etilendiamin)) (Yılmaz ve ark., 2007), [Cd (*hydeten*)<sub>2</sub>Pt(CN)<sub>4</sub>] (Karadağ ve ark., 2008) komplekslerinin ilgili bağ uzunlukları yaklaşık olarak aynı aralıktadır. Bağ açılarına gelindiğinde, N(1)-Cd-N(4) açısı hemen hemen doğrusal; C(1)-N(4)-Cd ve C(7)-N(5)-Cd bağ açılarının sırasıyla 163,7 ve 162,6° olması, Černák ve arkadaşlarının (2002) tahminlerini doğrular şekilde ilgili siyanido gruplarında önemli bir bükülme olduğuna işaret etmektedir. Ekvatoryal kuşaktaki metilen gruplarının oluşturduğu gerilimden dolayı N(2)-Cd-N(3) açısı ideal 90°'lik değerden küçük olarak

karşımıza çıkarken, N(2)-Cd-N(1) ve N(3)-Cd-N(5) açılarının ise daha büyük olduğu görülmektedir (Çizelge 4.10.).



Şekil 4.39.  $[Cd_2(hydeten)_2Ag_4(CN)_8].H_2O$  ( $K_2$ ) kompleksinin Mercury programlarıyla elde edilen birim hücre yapısı

Kompleksin Şekil 4.39.' da verilen birim hücre yapısından, *hydeten*' in verici atomları arasında *HB* etkileşimlerinin olduğu görülmektedir. Bu *HB*' ler zincirler arasındaki etkileşimi artırarak kompleksin kararlılığına katkıda bulunmaktadır. İlave olarak bu zayıf etkileşimler kompleksin üç boyutlu hale gelmesini de sağlamaktadır. Çizelge 4.11.' de gösterilen *HB* verileri incelendiğinde O(2)-H(2)...N(5)<sup>ii</sup> arasında gerçekleşen *HB*'nin diğerlerine göre daha kuvvetli olduğu görülmektedir.

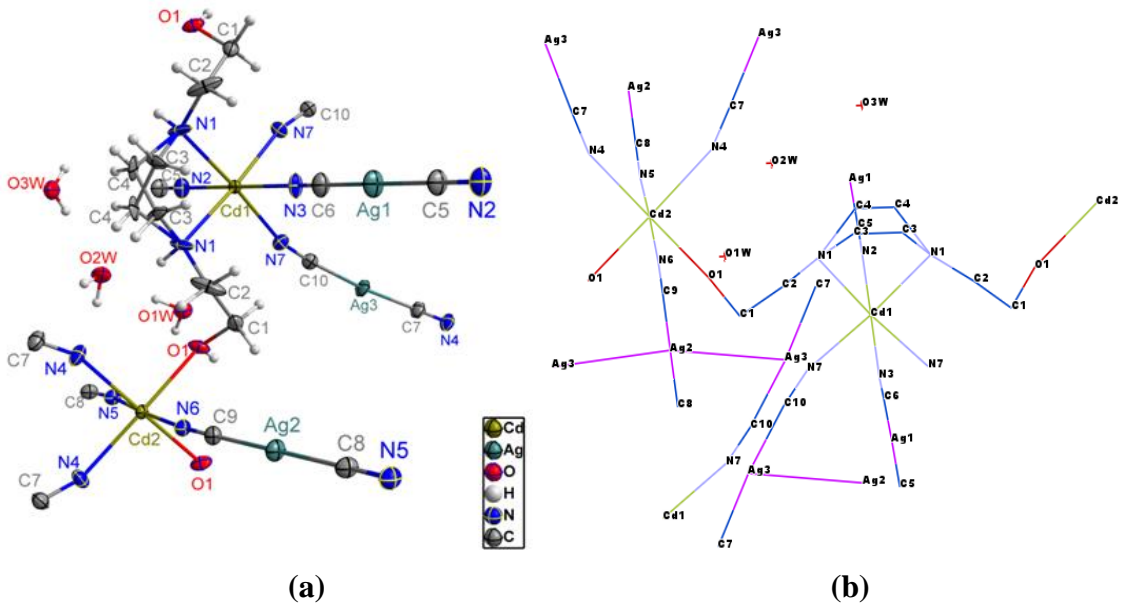
Çizelge 4.11.  $[\text{Cd}_2(\text{hydetyen})_2\text{Ag}_4(\text{CN})_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**K2**) kompleksine ait hidrojen bağı verileri (Å, °)

$D-H\cdots A$	$d(D-H)$	$d(H\cdots A)$	$d(D\cdots A)$	$\angle(DHA)$	Simetri kodları*
$\text{O}(1)-\text{H}(1)\cdots\text{N}(12)^{\text{i}}$	0,76	2,54	3,218(4)	149	$1-x,-y,-z$
$\text{O}(2)-\text{H}(2)\cdots\text{N}(5)^{\text{ii}}$	1,00	2,62	3,435(4)	137	$-x+2,+y-1/2,-z+1/2$
$\text{N}(2)-\text{H}(2\text{A})\cdots\text{O}(2)$	0,91	2,51	2,906(5)	106	
$\text{N}(3)-\text{H}(3\text{B})\cdots\text{O}(2)^{\text{iii}}$	0,90	2,28	3,078(4)	148	$-x,1/2+y,1/2-z$
$\text{N}(8)-\text{H}(8\text{A})\cdots\text{O}(1)^{\text{iv}}$	0,90	2,19	3,024(5)	153	$x,1/2-y,-1/2+z$
$\text{N}(9)-\text{H}(9\text{A})\cdots\text{O}(1)$	1,02	2,51	2,905(4)	102	

\* Simetri ilişkili eşdeğer atomları bulmak için kullanılan simetri dönüşümleri

#### 4.5.2. $[\text{Cd}(\text{bishydeten})_{0,5}]_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**K5**) Kompleksinin Kristal Yapısı

**K5**' in, oda sıcaklığında bekletilen çözeltisinden elde edilen uygun kristallerden toplanan veriler kullanılarak Şekil 4.40.' da verilen yapı elde edilmiştir. Literatür bilgileri ışığında, bu tarz disiyanidogümüş içeren polimerik bir yapıya ilk kez rastlanmıştır. Bu yönüyle, kompleksin siyanido polimerik yapılar arasında önemli bir yerinin olacağı düşünülmektedir.



Şekil 4.40.  $[\text{Cd}(\text{bishydeten})_{0,5}]_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**K5**) kompleksinin (a) ORTEP ve (b) Mercury programıyla elde edilen molekül yapısı

**K5'** in yapısında iki farklı türde köprü oluşumu göze çarpmaktadır. Bunlardan ilki, Cd<sup>II</sup> ve Ag<sup>I</sup> iyonları arasında oluşan zincir içi siyano köprüleri, diğeri ise *bishydeten* tarafından Cd<sup>II</sup> merkezleri arasında “*asma köprüye*” benzer bir tarzda oluşan ve yapıya hem ilginçlik hem de kararlılık kazandıran ikincil köprülerdir. Benzer bir bağlanma *bishydeten*'in {HO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH} yapı izomeri olan *edbea*'nın {NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>} [Cu(μ-*edbea*)( μ-CN)<sub>2</sub>Ni(CN)<sub>2</sub>].H<sub>2</sub>O kompleksinde de görülmüştür (Şenocak ve ark. 2010). İkincil köprü oluşumunda *bishydeten*, Cd1'e *N*- ve *N'*- uçlarıyla koordine olurken, *O*- ve *O'*- aynı zincir üzerindeki komşu Cd2'ye de bağlanarak polimerik zincirde dimerik bir birimin oluşmasına sebep olmaktadır (Şekil 4.40.(a)). Analiz sonucunda kompleksle ilgili olarak elde edilen bazı kristallografik veriler Çizelge 4. 12.'de verilmiştir.

Çizelge 4.12. [Cd(*bishydeten*)<sub>0,5</sub>]<sub>2</sub>[Ag(CN)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>.3H<sub>2</sub>O (**K5**) kompleksine ait bazı kristallografik veriler

<i>Kristal Bilgileri</i>	
Molekül formül	C <sub>14</sub> H <sub>25</sub> Ag <sub>4</sub> Cd <sub>2</sub> N <sub>10</sub> O <sub>7</sub>
Formül ağırlığı / F(000)	1101.72/ 1038
Kristal sistemi / uzay grubu	Monoklinik / P <sub>2</sub> <sub>1</sub> /m
<i>a</i> =10.9482 (7) Å	<i>α</i> =90°
<i>b</i> =11.7177 (7) Å	<i>β</i> =97.126 (2)°
<i>c</i> =11.9192 (7) Å	<i>γ</i> =90°
Birim hücre hacmi / molekül sayısı	V=1517.28 (16) Å <sup>3</sup> / 2
D <sub>x</sub> (Mg/m <sup>3</sup> ) / μ (mm <sup>-1</sup> )	2.411/ 3.95
Renk / biçim	renksiz / iğne
Kristal boyutları (mm)	0.23 x0.10 x0.08
<i>Veri Toplama</i>	
Rigaku R-Rapid-S Kırınım metre	w/2θ taraması
θ <sub>min</sub> - θ <sub>max</sub>	1.7°–28.4°
Soğurma düzeltmesi	multiscan
Ölçülen yansıma sayısı	25491
Bağımsız yansıma sayısı	3904
<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i> aralığı	-14≤ <i>h</i> ≤14, -15≤ <i>k</i> ≤15, -15≤ <i>l</i> ≤15
Geçirgenlik faktörü T <sub>min</sub> , T <sub>max</sub> (%)	0.463ve 0.743
R <sub>int</sub>	0.036

Çizelge 4.12. (Devam)  $[\text{Cd}(\text{bishydeten})_{0.5}]_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**K5**) kompleksine ait bazı kristallografik veriler

<i>Aritım Parametreleri</i>	
Aritımda kullanılan yansıma sayısı	3833
$[I \geq 2\sigma(I)]$	
Aritılan parametre sayısı	226
$R_1$ ve $wR_2$ değerleri	0.045 ve 0.136
$w=1/[\sigma^2(F_0^2)+(0.0527P)^2 + 34.0546P]$	$P=(F_0^2+2F_c^2)/3$
S, $(\Delta/\sigma)_{\max}$	1.07 ve 0,001
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}$ ( $\text{e}\text{\AA}^{-3}$ )	2.94 ve $-1.86$

**K5**' in Cd1 merkezi ekvatoryal koordinasyonu, *bishydeten*' in *N* atomları ve köprü siyanido gruplarının *N* atomları, eksen koordinasyonu ise iki köprü siyanidonun *N* atomlarının koordinasyonu ile (Cd1)N6 çevresine sahip oktahedral bir geometriyi oluşturmuştur. Cd2 merkezinin ekvatoryal koordinasyonu, *bishydeten*'in *O* atomları ve köprü siyanido gruplarının *N* atomları, eksen konumu ise iki köprü siyanido *N* atomlarının bağlanması ile (Cd2)O2N4 çevresine sahip oktahedral bir geometriyi oluşturmuştur (Şekil 4.40.(b)).

Çizelge 4.13. incelendiğinde, kompleksin tüm Cd-N bağ uzunlukları (2,269-2,382 Å) göz önüne alındığında **K2**, **K9** ve **K12** komplekslerin bağ uzunlukları ve literatürde sentezlenmiş diğer  $\text{Cd}^{\text{II}}-\text{Ag}^{\text{I}}$  merkezli siyanido köprülü komplekslerin bağ uzunluklarından biraz daha kısa olduğu görülmüştür (Soma ve ark., 1994, 1996). Bu durum, *bishydeten*'nin üstlendiği köprü görevi neticesinde sterik engelin ortadan kalkmasına bağlanabilir. Diğer taraftan, komplekste köprü konumunda bulunan *bishydeten*'e ait C(3) ve C(4) karbonlarının yerleri oluşan aşırı düzensizlikten (disorder) yani aynı enerjiye sahip birden fazla yerde bulunmalarından dolayı tam olarak tespit edilememiştir.

Çizelge 4.13.  $[\text{Cd}(\text{bishydeten})_{0,5}]_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**K5**)'e ait önemli bağ uzunlukları ve bağ açıları

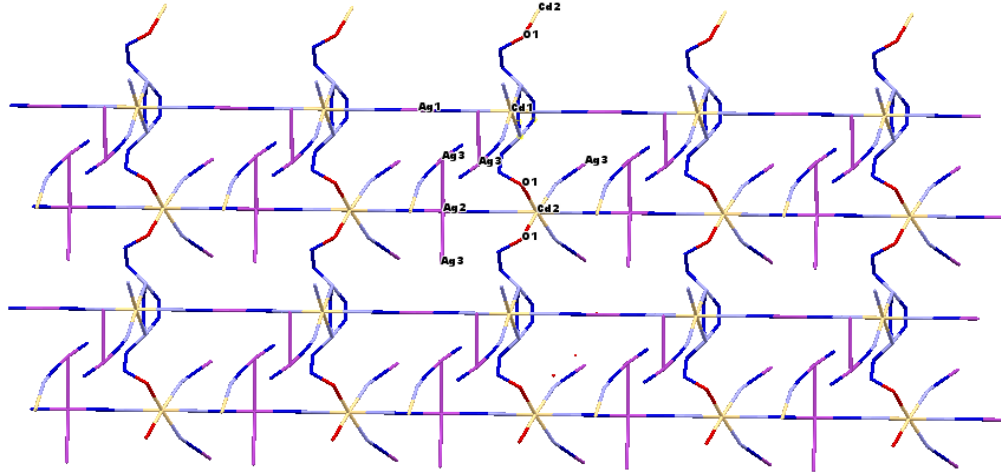
<i>Bağ uzunlukları (Å)</i>			
Ag2- Ag3 <sup>iv</sup>	3,089(4)	Cd1-N2	2,311(5)
Ag1-C5 <sup>iii</sup>	2,033(6)	Cd1-N7 <sup>i</sup>	2,335(3)
Ag1-C6	2,038(6)	Cd1-N3	2,305(5)
Ag2-C8 <sup>iii</sup>	2,078(5)	Cd2-N6	2,269(5)
Ag2-C9	2,061(5)	Cd2-O1 <sup>ii</sup>	2,313(3)
Ag3-C7 <sup>vi</sup>	2,059(4)	Cd2-N4 <sup>ii</sup>	2,311(4)
Ag3-C10	2,049(4)	Cd2-N5	2,328(5)
Cd1-N1 <sup>i</sup>	2,382(4)		
<i>Bağ açıları (°)</i>			
Cd1-N2-C5	176,4	Ag3-C10-N7	174,2
Cd1-N3-C6	167,3	N3-Cd1-N2	178,9
Cd1-N7-C10	165,7	N3-Cd1-N7	90,89
Cd2-N4-C7	158,5	N2-Cd1-N7	88,36
Cd2-N5-C8	163,0	N7-Cd1-N7 <sup>i</sup>	85,23
Cd2-N6-C9	170,2	N3-Cd1-N1 <sup>i</sup>	89,43
C5 <sup>iii</sup> -Ag1-C6	177,3	N7-Cd1-N1 <sup>i</sup>	175,7
C9-Ag2-C8 <sup>iii</sup>	179,6	N3-Cd1-N1	89,43
C10-Ag3-C7 <sup>vi</sup>	173,4	N5-Cd2-O1	87,86
Ag3 <sup>iv</sup> -Ag2-C9	88,68	N6-Cd2-N4	96,90
Ag3-Ag2-C8 <sup>iii</sup>	91,39	N6-Cd2-N5	174,7
Ag3 <sup>iv</sup> -Ag2-Ag3 <sup>v</sup>	161,7	O1-Cd2-N4	92,59
Ag2-C9-N6	177,6	O1-Cd2-N4 <sup>ii</sup>	174,6
Ag1 <sup>vii</sup> -C5-N2	176,7	O1-Cd2-N6	88,29
Ag1-C6-N3	177,9	O1-Cd2-O1	86,23
Ag3 <sup>viii</sup> -C7-N4	178,8	N4-Cd2-N5	86,89
Ag2-C8-N5	179,9	N1-Cd1-N1 <sup>i</sup>	76,83

(i)x, -y+3/2, z; (ii) x, -y+1/2, z; (iii) x+1, y, z; (iv) -x+1, y-1/2, -z+1; (v) -x+1, -y+1, -z+1; (vi) x, y, z-1; (vii) x-1, y, z; (viii) x, y, z+1.

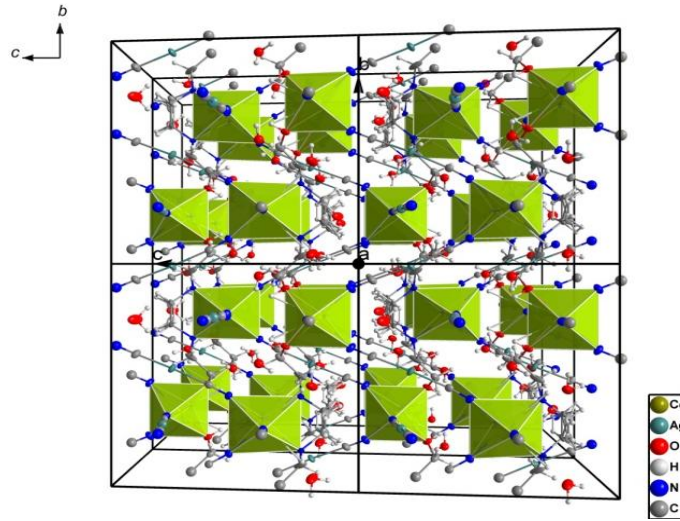
$\text{Cd}^{\text{II}}$  nin koordinasyon çevresindeki açılara bakıldığında, eksen konumlarındaki N(7)-Cd-N(1) açısında doğrusallıktan sapmanın gerçekleştiği göze çarpmaktadır (175,79°). Oktahedralin ekvatoryal konumundaki N-Cd(1)-N açıları önemsiz sapmalar sergilemekte ve yaklaşık olarak ideal 90°'yi korumaktadır. Ancak eksen konumundaki O(1) atomunun bu N atomlarıyla yaptığı açılarda amin türevi ligantın O ve N atomları arasındaki metilen bağlantılarının sebep olduğu sapmalar görülmektedir.

Kompleksin Şekil 4.41.' de gösterilen zincir yapısı incelendiğinde C-N-Cd açılarında bir bükülmenin olduğu görülmektedir. Bu bükülmeye gerek *bishydeten*' in iki  $\text{Cd}^{\text{II}}$  arasında köprü oluşturması gerekse  $\text{Ag}^{\text{I}}$  lerin arasında oluşan etkileşimden dolayı

her iki  $\text{Cd}^{\text{II}}$  oluşturduğu C-N-Cd açısında bükülmelere sebep olduğu düşünülmektedir (Çizelge 4.13.).



(a)



(b)

Şekil 4.41.  $[\text{Cd}(\text{bishydeten})_{0.5}]_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**K5**)'in (a) Mercury programıyla elde edilen zincir yapısı (b) Ortep yapısıyla elde edilen paket yapısı

**K5**' in 2,033-2,078 Å aralığında değişen Ag-C bağ uzunlukları (Çizelge 4.13.), bu tez kapsamında sentezlenen **K2**, **K9**, **K12** ile  $\text{Ni}(\text{en})_2\text{Ag}_3(\text{CN})_5$  ( $\text{en}$ = etilendiamin) (Wang ve ark., 2005) ve  $[\text{Cu}(\text{en})_2\text{Ag}_2(\text{CN})_4]$  (Černák ve ark., 1998),

[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>][Ag(CN)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O ve [Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>][Ag(CN)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O (Pham ve ark., 2005), [Cu(*pn*)<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>(CN)<sub>4</sub>] (*pn*= 1,2-diaminopropan) (Triščíková ve ark., 2004), [Cu<sup>II</sup>(4-Mepy)<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>(CN)<sub>4</sub>] ve [Cu<sup>II</sup>(4-Mepy)<sub>3</sub>Ag<sub>2-x</sub>Cu<sup>I</sup><sub>x</sub>(CN)<sub>4</sub>] (4-Mepy=4-metilpiridin) (Triščíková ve ark., 2003), [Ni(*tn*)<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>(CN)<sub>4</sub>] ve [Cu(*tn*)<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>(CN)<sub>4</sub>] (*tn*= 1,3-diaminopropan) (Černák ve ark., 2000), [Ag<sub>5</sub>Zn<sub>2</sub>(*tres*)<sub>2</sub>(CN)<sub>9</sub>] (*tres*=tri(2-aminoetil)amin) (Zhang ve ark., 2006), kompleksleri ile yakın değerlerdedir. Kompleksteki Ag-C-N bağ açıları beklenin aksine doğrusallıktan sapmanın gerçekleştiği göze çarpmaktadır. Bu sapmanın Ag<sup>I</sup> ler arasındaki etkileşimlerden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Ag<sup>I</sup> bileşiklerinin karakteristiği olan ve kristalin istiflenmesinde katkıda bulunan arjentofilik etkileşim **K5**' de de mevcuttur. Komplekste 3,089 Å'daki Ag...Ag mesafesi, metalik Ag-Ag mesafesine (2,996 Å) daha yakın değerdedir ve bu tezdeki [Cd<sub>2</sub>(*hydeten*)<sub>2</sub>Ag<sub>4</sub>(CN)<sub>8</sub>].H<sub>2</sub>O (**K2**) (3,13-3,19 Å), Cd(N-*bishydeten*)<sub>4</sub>[Ag(CN)<sub>2</sub>]<sub>8</sub>[Ag(CN)]<sub>2</sub> (3,12-3,21 Å) (**K9**) ve [Cd(*edbea*)<sub>2</sub>][Ag(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O (**K12**) (3,112 Å) komplekslerine karşılık gelen bağ uzunluklarına kıyasla daha kısa bir bağ uzunluğuna sahiptir. Ayrıca literatürde bulunan [Cu(*en*)<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>(CN)<sub>4</sub>] (Černák ve ark., 1998), [Ni(*tn*)<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>(CN)<sub>4</sub>] ve [Cu(*tn*)<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>(CN)<sub>4</sub>] (*tn*= 1,3-diaminopropan) (Černák ve ark., 2000), [Ag<sub>4</sub>Cd<sub>2</sub>(*tren*)<sub>2</sub>(CN)<sub>6,5</sub>][Ag(CN)<sub>1,5</sub>] (*tren*=tris(2-aminoetil)amin) (Zhang ve ark. 2002), [Cu(*pn*)<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>(CN)<sub>4</sub>] (*pn*= 1,2-diaminopropan) (Triščíková ve ark., 2004), [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>][Ag(CN)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O ve [Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>][Ag(CN)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O (Pham ve ark., 2005) komplekslerindeki bağ uzunluklarından da daha kısa bağ uzunluğu sergilemiştir.

**K5**' deki yapıda sadece köprü konumunda bulunan [Ag(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> bileşeninin bağ açıları incelendiğinde, C-Ag-C açıları ve N-C-Ag açıları kristal paketlenme kuvvetlerinden dolayı doğrusallıktan çok küçük miktarda sapma göstermiştir (Çizelge 4.13.).

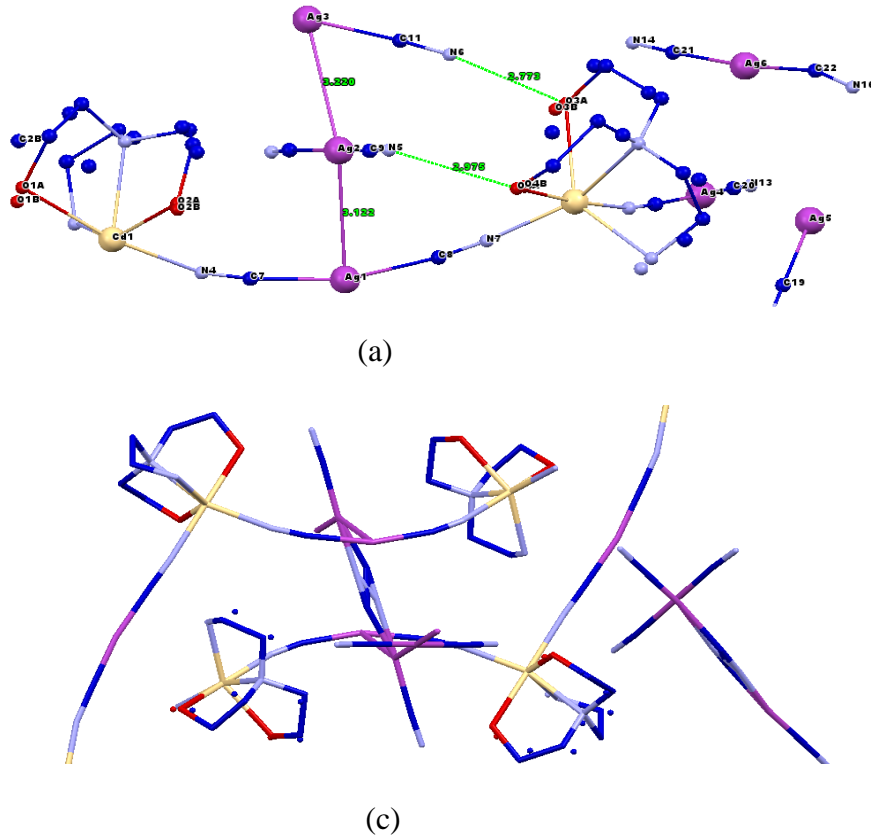
Çizelge 4.14. [Cd(*bishydeten*)<sub>0,5</sub>]<sub>2</sub>[Ag(CN)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>.3H<sub>2</sub>O (**K5**)'e ait hidrojen bağ verileri

<i>D-H...A</i>	<i>d(D-H)</i>	<i>d(H...A)</i>	<i>d(D...A)</i>	<( <i>DHA</i> )
N1-H1C...O2W	0,96(1)	2,35(1)	3,265(7)	160(1)
O1W-H1WB...O2W	0,85(1)	2,10 (1)	2,799(5)	140(1)
O2W-H2WB...N4	0,85(1)	2,56(2)	3,270(5)	141(2)
O3W-H3WA...O2W	0,82(1)	2,15(2)	2,742(4)	127(2)

*K5*' in yapısında bulunan *bishydeten*'in  $NH_2$ - grupları ve  $H_2O$  moleküllerinin kendi arasında *HB* etkileşimleri meydana gelmektedir. Kompleks boyutunda ve kararlılığındaki artış zincirler arasında oluşan bu *HB* ve metalik Ag-Ag mesafesine yakın Ag...Ag etkileşimleriyle gerçekleşmektedir. Bu *HB* etkileşimlerine ait önemli veriler Çizelge 4.14' de verilmiştir.

#### 4.5.3. $[Cd(N-bishydeten)]_4[Ag(CN)_2]_8[Ag(CN)]_2$ (*K9*) Kompleksinin Kristal Yapısı

Monoklinik sistemde ve  $P2_1/c$  uzay grubunda kristallenen kompleksin  $X$ -ışını tek kristal verileri, 293 K' de ve 0,71073 Å dalga boyunda karakteristik  $MoK_{\alpha}$  ışınması kullanılarak toplanmıştır.



Şekil 4.42.  $[Cd(N-bishydeten)]_4[Ag(CN)_2]_8[Ag(CN)]_2$  (*K9*) kompleksinin (a) Mercury programlarıyla elde edilen asimetrik birimi, (b) Kompleksin birim yapısı

Bu komplekse ait verilerin arıtılmasıyla ortaya çıkarılan molekül yapısı incelendiğinde, *N-bishydeten*' in tüm verici (*N*-, *N'*-, *O*-, ve *O'*-) atomlarıyla koordine olarak dört dişli ligand olarak davrandığı gözlemlenmiştir. Bir boyutlu koordinasyon polimerinin, bir *N-bishydeten* ve iki siyanido ligandıyla oktahedral geometride çevrelenen Cd<sup>II</sup> iyonlarının, zincir içi köprüler kuran [Ag(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> yapı bloklarıyla birbirine bağlanması sonucunda meydana geldiği anlaşılmaktadır (Şekil 4.42.). Analiz sonucunda kompleksle ilgili olarak elde edilen önemli kristallografik veriler Çizelge 4.15.' de verilmiştir. Ayrıca, *N-bishydeten*' in CH<sub>2</sub> gruplarındaki C ve H' leri ile iki Ag<sup>I</sup> arasındaki C10 ve N15' lerin yerlerinde aşırı düzensizlik (disorder) söz konusudur yani aynı enerjiye sahip birden fazla yerde buldukları tespit edilememiştir.

Çizelge 4.15. Cd(*N-bishydeten*)<sub>4</sub>[Ag(CN)<sub>2</sub>]<sub>8</sub>[Ag(CN)]<sub>2</sub> (**K9**) kompleksine ait kristallografik veriler

<i>Kristal Bilgileri</i>	
Formül ağırlığı / F(000)	2589.49/ 2448
Kristal sistemi / uzay grubu	Monoklinik / P2 <sub>1</sub> /c
<i>a</i> = 22,4405(4) Å	$\alpha=90^\circ$
<i>b</i> = 7,24325(14) Å	$\beta=128,7976(11)^\circ$
<i>c</i> = 28,4605(5) Å	$\gamma=90^\circ$
Birim hücre hacmi / molekül sayısı	3605,36(11) / 2
D <sub>x</sub> (Mg/m <sup>3</sup> ) / $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	2,385 / 3,862
Renk / biçim	Renksiz / prizma
Kristal boyutları (mm)	0,52 x 0,31 x 0,11
<i>Veri Toplama</i>	
Rigaku R-Rapid-S Kırınım metre	w/2 $\theta$ taraması
$\theta_{\min}$ - $\theta_{\max}$	1,16– 26,81
Soğurma düzeltmesi	İntegrasyon
Ölçülen yansıma sayısı	77429
Bağımsız yansıma sayısı	7673
<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i> aralığı	-28 ≤ <i>h</i> ≤ 28, -9 ≤ <i>k</i> ≤ 9, -35 ≤ <i>l</i> ≤ 36
Geçirgenlik faktörü T <sub>min</sub> , T <sub>max</sub> (%)	0,087, 0,517
R <sub>int</sub>	0,0522

Çizelge 4.15. (Devam)  $\text{Cd}(\text{N-bishydeten})_4[\text{Ag}(\text{CN})_2]_8[\text{Ag}(\text{CN})]_2$  (**K9**) kompleksine ait kristallografik veriler

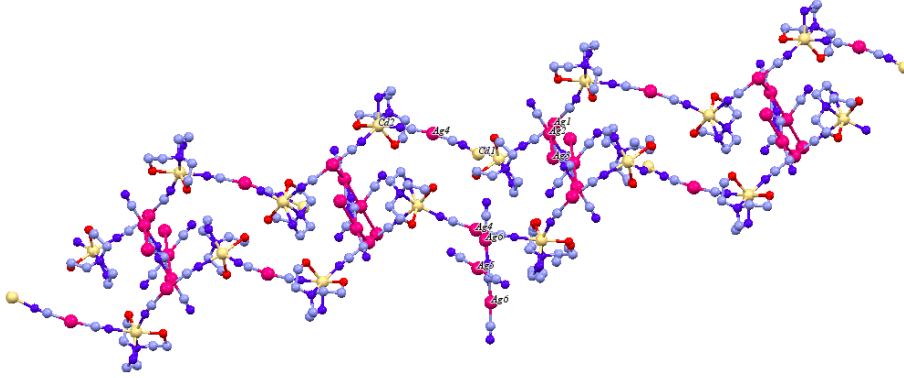
<i>Aritım Parametreleri</i>	
Aritımda kullanılan yansıma sayısı [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	6237
Aritılan parametre sayısı	589
$R_1$ ve $wR_2$ değerleri	0,0341 / 0,0823
$w=1/[\sigma^2(\text{Fo}^2)+(0,0372\text{P})^2+4,5081\text{P}]$	$\text{P}=(\text{Fo}^2+2\text{Fc}^2)/3$
S, $(\Delta/\sigma)_{\text{max}}$	1,039 / 0,001
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ ( $\text{e}\text{\AA}^{-3}$ )	0,939 / -0,820

**K9**'daki  $\text{Ag}^{\text{I}}$ , iki köprü karakterde olan siyanido grubunun karbon uçlarıyla doğrusal geometri bir çevreye sahiptir. **K9**'un 2,002-2,080 Å aralığında değişen Ag-C bağ uzunlukları (Çizelge 4.16.),  $\text{Ni}(\text{en})_2\text{Ag}_3(\text{CN})_5$  ( $\text{en}$ = etilendiamin) (Wang ve ark., 2005) ve  $[\text{Cu}(\text{en})_2\text{Ag}_2(\text{CN})_4]$  (Černák ve ark., 1998),  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Ag}(\text{CN})_2]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ve  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6][\text{Ag}(\text{CN})_2]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Pham ve ark., 2005),  $[\text{Cu}(\text{pn})_2\text{Ag}_2(\text{CN})_4]$  ( $\text{pn}$ = 1,2-diaminopropan) (Triščíková ve ark., 2004),  $[\text{Cu}^{\text{II}}(4\text{-Mepy})_2\text{Ag}_2(\text{CN})_4]$  ve  $[\text{Cu}^{\text{II}}(4\text{-Mepy})_3\text{Ag}_{2-x}\text{Cu}^{\text{I}}_x(\text{CN})_4]$  (4-Mepy=4-metilpiridin) (Triščíková ve ark., 2003),  $[\text{Ni}(\text{tn})_2\text{Ag}_2(\text{CN})_4]$  ve  $[\text{Cu}(\text{tn})_2\text{Ag}_2(\text{CN})_4]$  ( $\text{tn}$ = 1,3-diaminopropan) (Černák ve ark., 2000),  $[\text{Ag}_5\text{Zn}_2(\text{tres})_2(\text{CN})_9]$  ( $\text{tres}$ =tri(2-aminoetil)amin) (Zhang ve ark., 2006), komplekslerindeki ilgili bağ uzunluklarıyla yakın değerlerdedir.

Ayrıca köprü siyanido gruplarının oluşturduğu Ag-C uzunluğu ise, bu tez kapsamında çalışılan,  $[\text{Cd}_2(\text{hydeten})_2\text{Ag}_4(\text{CN})_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**K2**),  $[\text{Cd}(\text{bishydeten})_{0,5}]_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**K5**) ve  $[\text{Cd}(\text{edbea})_2][\text{Ag}(\text{CN})_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**K12**) komplekslerine karşılık gelen bağ uzunluklarıyla da yaklaşık olarak aynı aralığa düşmektedir. Kompleksin bünyesinde hem uç hem de köprü siyanido grupları bulunmasına rağmen Ag-C bağ mesafelerinde önemli bir farklılık gözlemlenememiştir.

**K2** ve **K5**'de olduğu gibi bu komplekste arjentofilik etkileşim ( $d^{10}-d^{10}$ ) etkileşimi mevcuttur. Komplekste arjentofilik etkileşim ( $d^{10}-d^{10}$ ) sonucu 3,121-3,231 Å aralığında değişen Ag...Ag mesafesi  $[\text{Cu}(\text{en})_2\text{Ag}_2(\text{CN})_4]$  (Černák ve ark., 1998),  $[\text{Ni}(\text{tn})_2\text{Ag}_2(\text{CN})_4]$  ve  $[\text{Cu}(\text{tn})_2\text{Ag}_2(\text{CN})_4]$  ( $\text{tn}$ = 1,3-diaminopropan) (Černák ve ark., 2000),  $[\text{Ag}_4\text{Cd}_2(\text{tren})_2(\text{CN})_{6,5}][\text{Ag}(\text{CN})_{1,5}]$  ( $\text{tren}$ =tris(2-aminoetil)amin) (Zhang ve ark.

2002),  $[\text{Cu}(pn)_2\text{Ag}_2(\text{CN})_4]$  ( $pn= 1,2\text{-diaminopropan}$ ) (Triščíková ve ark., 2004),  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Ag}(\text{CN})_2]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ve  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6][\text{Ag}(\text{CN})_2]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Pham ve ark., 2005) komplekslerindeki ve bu tezde sentezlenen  $[\text{Cd}_2(\text{hydeten})_2\text{Ag}_4(\text{CN})_8]$  kompleksin bağ uzunlukları ile yakın değerlerdedir. Bu  $\text{Ag}\dots\text{Ag}$  arjentofilik etkileşimler  $\text{Ag}^{\text{I}}$  bileşiklerinin karakteristiğidir ve kristalin istiflenmesinde katkıda bulunduğu için önemlidir (Şekil 4.43.).



Şekil 4.43.  $[\text{Cd}(\text{N-bishydeten})]_4[\text{Ag}(\text{CN})_2]_8[\text{Ag}(\text{CN})]_2$  (**K9**) kompleksinin Mercury programlarıyla elde edilen zincir yapısı

Siyanido köprülü komplekslerde  $\text{M-C}\equiv\text{N}$  açısının, hemen hemen düzlemsel olduğu veya kristal paketlenme kuvvetlerinden dolayı düzlemsellikten küçük miktarda saptığı ve köprü konumundaki siyanido ligandının diğer metalle yaptığı  $\text{C}\equiv\text{N-M}'$  açısının ise  $120^\circ\text{-}180^\circ$  arasında farklı değerler alabildiği belirtilmişti (Černák ve ark., 2002). Bu durum göz önüne alınarak  $\text{C-Ag-C}$  açıları incelendiğinde  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  bileşenin doğrusal düzlemden bir sapma gösterdiği ancak,  $\text{N-C-Ag}$  açılarının doğrusallığa yakın olduğu gözlemlenmiştir.  $\text{C-N-Cd}$  açılarına gelindiğinde ise  $\text{C7-N4-Cd1}$  açısında ( $165,6^\circ$ ),  $\text{C8-N7-Cd2}$  açısında ( $170,0^\circ$ ) biraz bükülmenin olduğu görülmektedir (Çizelge 4.16.).

Çizelge 4.16.  $[\text{Cd}(\text{N-bishydeten})]_4[\text{Ag}(\text{CN})_2]_8[\text{Ag}(\text{CN})]_2$  (**K9**) kompleksine ait önemli bağ uzunlukları ve bağ açıları

<i>Bağ Uzunlukları (Å)</i>			
Cd1-N13	2,192(4)	Ag1-C8	2.080(5)
Cd1-N2B	2.297(11)	Ag1- Ag2	3.1216(7)
Cd1-N2A	2.308(10)	Ag2-C10	2.01(3)
Cd1-N4	2.312(4)	Ag2-C9	2.062(7)
Cd1-N1	2.341(4)	Ag2-N15	2.13(2)
Cd1-O2A	2.407(11)	Ag2-Ag3	3.2199(5)
Cd1-O1A	2.451(10)	Ag3-C11	2.048(6)
Cd2-N7	2.229(4)	Ag4-C18	2.064(5)
Cd2-N11	2.302(4)	Ag4-C20	2.070(5)
Cd2-O4A	2.314(13)	Ag4-Ag5	3.2313(5)
Cd2-N9A	2.326(10)	Ag5-C19	2.077(6)
Cd2-N8	2.356(4)	Ag6-N16	1.96(3)
Cd2-O3A	2.426(17)	Ag6-C21	2.002(8)
Ag1-C7	2.078(5)	Ag6-C22	2.14(3)
<i>Bağ Açıları (°)</i>			
N13-Cd1-N2B	115.5(7)	N11-Cd2-O4A	175.6(8)
N13-Cd1-N2A	116.2(6)	C7-Ag1-C8	158.4(2)
O2A-Cd1-O1A	91.0(6)	C7-Ag1-Ag2	84.45(14)
N13-Cd1-N4	99.04(17)	C8-Ag1-Ag2	77.48(15)
N2B-Cd1-N4	86.5(9)	C9-Ag2-N15	178.0(5)
N2A-Cd1-N4	86.2(8)	C9-Ag2-C10	166.8(5)
N13-Cd1-N1	157.05(18)	Ag1-Ag2-Ag3	154.189(19)
N2B-Cd1-N1	77.2(6)	C11-Ag3-C11	180.000(3)
N2A-Cd1-N1	76.6(6)	Ag2-Ag3-Ag2	180.0
N4-Cd1-N1	100.84(15)	N11-C18-Ag4	177.4(4)
N13-Cd1-O2B	95.7(7)	N12-C19-Ag5	175.1(5)
N7-Cd2-N8	157.1(18)	N13-C20-Ag4	178.6(6)
N7-Cd2-O3B	98.5(7)	N14-C21-Ag6	177.4(8)
N7-Cd2-N11	96.69(16)	C7- N4-Cd1	165.6(4)
O3B-Cd2-O4A	90.3(15)	C8- N7-Cd2	170.0(4)

Komplekste  $\text{Cd}^{\text{II}}$  merkezinin, eksen konumlarını *N-bishydeten*'in *O* atomu ve köprü siyanido grubunun *N* atomu ile ekvatoryal dört koordinasyonunun ise *N-bishydeten*'in (*O'*, *N* ve *N'*) ve köprü siyanido grubunun *N* atomlarıyla doldurulmasıyla  $\text{CdN}_4\text{O}_2$  şeklinde oktahedral bir çevreye sahip olduğu anlaşılmıştır.

Çizelge 4.16. incelendiğinde,  $\text{Cd}^{\text{II}}$ 'nin koordinasyon çevresindeki önemli bağ uzunluklarına bakıldığında Cd-N bağ uzunluğu (2,192-2,356 Å), benzer yapıdaki Cd-N bağı [ $\text{Cd}(\text{hydeten})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ ] (2,3198-2,3905 Å) kompleksindeki (Karadağ ve ark., 2004) ve [ $\text{Cd}(\text{teta})\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2$ ].2H<sub>2</sub>O (2,299-2,405 Å) (Kürkçüoğlu ve ark., 2008) kompleksindeki bağ uzunluklarıyla yakın değerlerde olduğu görülmüştür. Ayrıca, söz konusu bağ uzunlukları bu tez kapsamında hazırlanan **K2** ve **K12** komplekslerindeki Cd-N bağ uzunluklarıyla da uyum içindedir. Bu durum, *N-bishydeten* ligandının tüm verici atomlarıyla  $\text{Cd}^{\text{II}}$  merkezin çevresini kuşatmasına ve bu ligandın sterik engele neden olabilecek serbest grubunun bulunmamasından kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir.  $\text{Cd}^{\text{II}}$ -O mesafelerine bakıldığında, oktahedral çevredeki diğer bağlara oranla önemli derecede bir farklılık görülmemektedir.

$\text{Cd}^{\text{II}}$  merkezin bağ açılarına gelindiğinde, eksen konumlardaki atomların oluşturduğu O1A-Cd1-N4 ve O4A-Cd2-N11 bağ açıları *N-bishydeten* ligandının metilen gruplarının oluşturduğu gerilimden dolayı doğrusallıktan bir miktar sapma görülmüştür (169,6° ve 175,6°). Yine bu gerilimden dolayı ekvatoryal düzlemdeki N1-Cd1-N2B ve N8-Cd2-N9A bağ açıları da oldukça büyük bir sapma olduğu anlaşılmaktadır (77,2° ve 71,9°).

X-ışınları tek kristal analizine göre komplekste, Şekil 4.42. (a)' da gösterilen **HB** etkileşimlerinin olduğu görülmektedir. Bu **HB**' ler *N-bishydeten*'in verici atomlarına bağlı hidrojenler ile uç siyanido grupları arasında oluşmakta ve zincirler arasındaki etkileşimi arttırarak kompleksin kararlılığına katkıda bulunmaktadır. İlaveten bu zayıf etkileşimler kompleksin 3D hale gelmesini de sağlamaktadır.

Çizelge 4.17.  $[\text{Cd}(\text{N-bishydeten})]_4[\text{Ag}(\text{CN})_2]_8[\text{Ag}(\text{CN})]_2$  **K9** kompleksine ait hidrojen bağı verileri (Å, °)

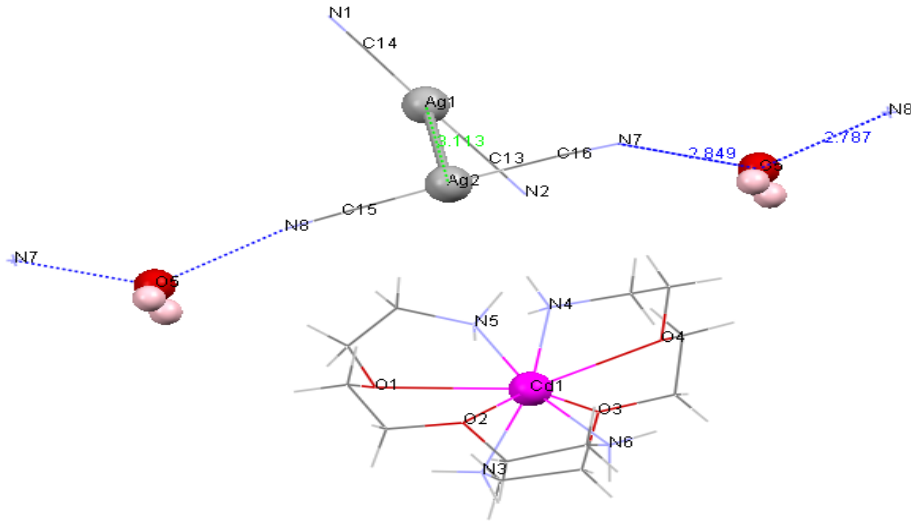
$D-H\cdots A$	$d(D-H)$	$d(H\cdots A)$	$d(D\cdots A)$	$\angle(DHA)$	<i>Simetri kodları*</i>
N(2A)-H(2A) $\cdots$ N(6)	0.90	2.62	3.407	145.87	$-x+1, -y+1, -z+1$
N(2A)-H(2A) $\cdots$ N(14)	0.90	2.15	2.994	155.44	$-x+1, -y+1, -z+1$
O(1A)-H(1A) $\cdots$ N(14)	0.82	2.52	3.130	132.30	$x+1, -y+3/2, z+1/2$
O(2A)-H(2A) $\cdots$ N(12)	0.82	2.07	2.880	168.63	$-x+1, y+1/2, -z+1/2$
N(2B)-H(2B) $\cdots$ N(14)	0.90	2.09	2.970	164.05	$-x+1, -y+1, -z+1$
O(1B)-H(1B) $\cdots$ N(14)	0.82	2.37	2.996	132.96	$x+1, -y+3/2, z+1/2$
O(2B)-H(2B) $\cdots$ N(12)	0.82	2.05	2.820	155.79	$-x+1, y+1/2, -z+1/2$
O(3A)-H(3A) $\cdots$ N(6)	0.82	2.00	2.773	156.27	-
O(4A)-H(4A) $\cdots$ N(5)	0.82	2.16	2.977	171.23	-
N(9A)-H(9A) $\cdots$ N(5)	0.90	2.44	3.243	148.69	$-x+1, y-1/2, -z+1/2$
N(9A)-H(9A) $\cdots$ N(12)	0.90	2.60	3.340	140,07	-
O(3B)-H(3B) $\cdots$ N(6)	0.82	1.87	2.650	156.36	-
O(4B)-H(4B) $\cdots$ N(5) <sup>ii</sup>	0.82	2.27	2.049	157.70	-
N(9B)-H(9B) $\cdots$ N(5)	0.90	2.13	3.021	170,44	$-x+1, y-1/2, -z+1/2$
N(9B)-H(9B) $\cdots$ N(12)	0.90	2.57	3.369	148,07	-

\**Simetri ilişkili eşdeğer atomları bulmak için kullanılan simetri dönüşümleri*

Literatürde N-H $\cdots$ N tipinde zayıf hidrojen bağında en uzun N $\cdots$ N bağı mesafesinin 3,38 Å olduğu belirtilmiştir (Černák ve ark., 2001). Buna göre, sentezlenen bu komplekste H(2A) hidrojen atomu içeren N(2A) $\cdots$ N(6) etkileşimi, literatürde belirtilen değerlerden daha uzun mesafede gerçekleştiği anlaşılmıştır (Çizelge 4.17.).

#### 4.5.4.[Cd(*edbea*)<sub>2</sub>][Ag(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O (*K12*) Kompleksinin Kristal Yapısı (Patent Başvuru No: 2012/08885, Patent Evrak No: 2012-G-257289)

P2<sub>1</sub> uzay grubunda kristallenen *K12* kompleksinin yapısı, X-ışınları tek kristal yöntemi ile aydınlatılmıştır. Şekil 4.44.'de molekül yapısı verilen komplekste, diğer X-ışını tek kristal yapıları aydınlatılan komplekslerden farklı bir davranış sergileyerek anyon-kation tuz yapısında oluşmuştur. Kompleksin yapısı, [Cd(*edbea*)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> kompleks kationları ve [Ag(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> anyonlarından oluşmaktadır. Cd<sup>II</sup> iyonu, iki mol *edbea* ligandının dört azot ve dört oksijen atomlarıyla koordine olarak nadir görülen sekiz koordinasyonlu geometrik yapı oluşturmuştur. Nötral *edbea* ligandının dört dişli ligand olarak davrandığı görülmüştür. Ag<sup>I</sup> iyonları iki siyanido ligandıyla ve iki gümüş atomu arasındaki arjentofilik etkileşimle "T şekli" geometriye sahip olduğu görülmektedir. Elde edilen önemli kristalografik veriler Çizelge 4.18.'de verilmiştir.



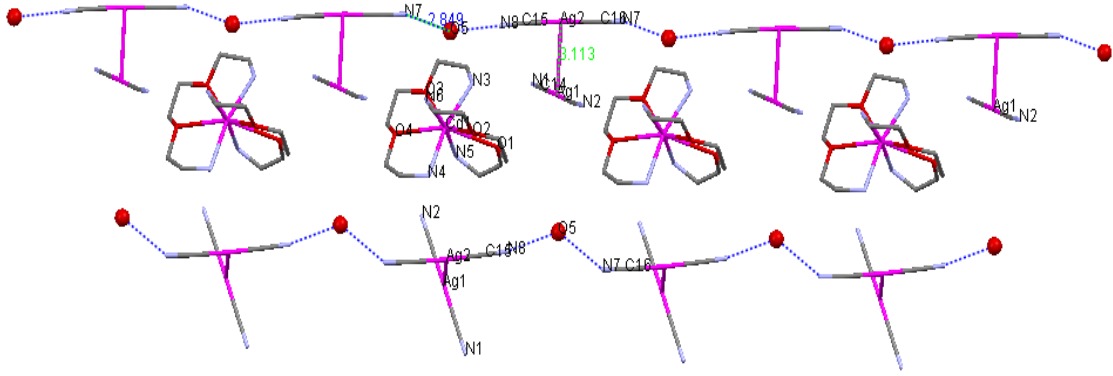
Şekil 4.44. [Cd(*edbea*)<sub>2</sub>][Ag(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O (*K12*) kompleksinin Mercury programıyla elde edilen molekül yapısı

Çizelge 4.18.  $[\text{Cd}(\text{edbea})_2][\text{Ag}(\text{CN})_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**K12**) kompleksine ait kristalografik veriler

<i>Kristal Bilgileri</i>	
Molekül formül	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{Ag}_2\text{CdN}_8\text{O}_5$
Formül ağırlığı / F(000)	746,65 / 736
Kristal sistemi / uzay grubu	Monoklinik / $\text{P2}_1$
$a=9.243(5)$ Å	$\alpha=90^\circ$
$b=15.059(5)$ Å	$\beta=111,367(5)^\circ$
$c=10.416(5)$ Å	$\gamma=90^\circ$
Birim hücre hacmi / molekül sayısı	$V=1350.2(11)$ Å <sup>3</sup> / 2
$D_x$ ( $\text{Mg}/\text{m}^3$ ) / $\mu$ ( $\text{mm}^{-1}$ )	1,837 / 2,26
Renk / biçim	renksiz / iğne
Kristal boyutları (mm)	0,1 x 0,2 x 0,3
<i>Veri Toplama</i>	
Rigaku R-Rapid-S Kırınım metre	w/2 $\theta$ taraması
$\theta_{\min} - \theta_{\max}$	2,4 - 26,4°
Soğurma düzeltmesi	multiscan
Ölçülen yansıma sayısı	28586
Bağımsız yansıma sayısı	5510
$h, k, l$ aralığı	$-11 \leq h \leq 11, -18 \leq k \leq 18, -13 \leq l \leq 13$
$R_{\text{int}}$	0,056
<i>Aritim Parametreleri</i>	
Aritimde kullanılan yansıma sayısı	5510
$[I \geq 2\sigma(I)]$	
Aritılan parametre sayısı	289
$R_1$ ve $wR_2$ değerleri	0,0340 ve 0,0639
$w=1/[\sigma^2(\text{F}_o^2) + (0.\text{P})^2 + 0.8685\text{P}]$	$\text{P}=(\text{F}_o^2+2\text{F}_c^2)/3$
$S, (\Delta/\sigma)_{\max}$	1,06 ve 0,001
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}$ ( $\text{e}\text{\AA}^{-3}$ )	0,34 ve -0,50

**K12'** nin yapısı incelendiğinde,  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  kısmında Ag-C bağ uzunlukları (2,037-2,049 Å) disiyanidogümüş kompleksleri için literatürde belirtilen köprü ve uç Ag-C bağ uzunluklarından (2,050-2,084 Å) daha kısadır (Wang ve ark., 2005; Černák ve ark., 1998; Pham ve ark., 2005; Triščíková ve ark., 2004). Ayrıca C-Ag-C bağ

açılarındaki bükülmenin gümüş atomları arasındaki arjentofilik etkileşimden kaynaklanabileceği düşünülmektedir (Şekil 4.45.).



Şekil 4.45. [Cd(*edbea*)<sub>2</sub>][Ag(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O kompleksinin Mercury programıyla elde edilen zincir yapısı

Komplekste  $d^{10}$ - $d^{10}$  etkileşim sonucu 3,112 Å da görülen Ag...Ag mesafesi, bu tezde [Cd<sub>2</sub>(*hydeten*)<sub>2</sub>Ag<sub>4</sub>(CN)<sub>8</sub>] (**K2**) (3,13-3,19 Å) ve Cd(*N-bishydeten*)]<sub>4</sub>[Ag(CN)<sub>2</sub>]<sub>8</sub>[Ag(CN)]<sub>2</sub> (**K9**) (3,12-3,21 Å) komplekslerinde karşılık gelen bağ uzunluklarıyla da yaklaşık olarak aynı aralığa düşmektedir. Ayrıca literatürde bulunan [Cu(*en*)<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>(CN)<sub>4</sub>] (Černák ve ark., 1998), [Ni(*tn*)<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>(CN)<sub>4</sub>] ve [Cu(*tn*)<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>(CN)<sub>4</sub>] (*tn*= 1,3-diaminopropan) (Černák ve ark., 2000), [Ag<sub>4</sub>Cd<sub>2</sub>(*tren*)<sub>2</sub>(CN)<sub>6,5</sub>][Ag(CN)<sub>1,5</sub>] (*tren*=tris(2-aminoetil)amin) (Zhang ve ark. 2002), [Cu(*pn*)<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>(CN)<sub>4</sub>] (*pn*= 1,2-diaminopropan) (Triščíková ve ark., 2004), [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>][Ag(CN)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O ve [Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>][Ag(CN)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O (Pham ve ark., 2005) komplekslerindeki ilgili bağ uzunluklarıyla yakın değerlerdedir (Çizelge 4.19.).

Çizelge 4.19.  $[\text{Cd}(\text{edbea})_2][\text{Ag}(\text{CN})_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**K12**) kompleksine ait önemli bağ uzunlukları ve bağ açıları

<i>Bağ uzunlukları (Å)</i>			
Cd1 - N3	2,335(5)	Ag1 - C14	2,049(8)
Cd1 - N5	2,340(5)	Ag1 - Ag2	3,112(13)
Cd1 - N6	2,355(5)	Ag2 - C16	2,047(9)
Cd1 - N4	2,361(5)	Ag2 - C15	2,037(9)
Cd1 - O1	2,775(7)	C15 - N8	1,123(9)
Cd1 - O2	2,584(4)	N2 - C13	1,135(9)
Cd1 - O3	2,580(4)	N7 - C16	1,141(10)
Cd1 - O4	2,622(4)	N1 - C14	1,111(9)
Ag1 - C13	2,043(9)		
<i>Bağ açıları (°)</i>			
N3 - Cd1 - N5	94,8(2)	N3 - Cd1 - O4	127,71(17)
N3 - Cd1 - N6	91,3(2)	N5 - Cd1 - O4	90,36(17)
N5 - Cd1 - N6	168,83(19)	N6 - Cd1 - O4	78,51(16)
N3 - Cd1 - N4	164,02(19)	N4 - Cd1 - O4	68,17(16)
N5 - Cd1 - N4	86,12(19)	O3 - Cd1 - O4	61,97(14)
N6 - Cd1 - N4	90,53(19)	O2 - Cd1 - O4	132,90(14)
N3 - Cd1 - O3	68,62(18)	C13 - Ag1 - C14	178,5(3)
N5 - Cd1 - O3	77,32(18)	C13 - Ag1 - Ag2	89,2(2)
N6 - Cd1 - O3	96,36(18)	C14 - Ag1 - Ag2	92,0(2)
N4 - Cd1 - O3	126,90(17)	C15 - Ag2 - C16	175,9(4)
N3 - Cd1 - O2	86,34(18)	C16 - Ag2 - Ag1	91,5(3)
N5 - Cd1 - O2	121,60(17)	C15 - Ag2 - Ag1	86,2(2)
N6 - Cd1 - O2	68,05(16)	N1 - C1 - Ag1	179,1(8)
N4 - Cd1 - O2	79,65(16)	N7 - C16 - Ag2	176,8(9)
O3 - Cd1 - O2	150,57(16)	N2 - C13 - Ag1	175,1(8)

Monoklinik sistemde kristallenen **K12**' de, zincir içi köprü görevi gören su molekülü, bir örgü suyu olmayıp disiyanidogümüşler arasında kovalent bağ uzunluğuna daha yakın orta şiddette bir *HB* ile bağlandığı görülmektedir. Bu komplekste herbiri dört dişli davranan iki nötral amin türevi ligandın  $\text{Cd}^{\text{II}}$  iyonununa bağlanması sonucu oluşan sekiz koordinasyonlu  $[\text{Cd}(\text{edbea})_2]^+$  kompleks katyonları, disiyanidogümüş zincirleri arasındaki boşluklarda yer aldığı görülmektedir.

Komplekste; Cd1-N3, Cd1-N4, Cd1-N5, Cd1-N6, Cd1-O1, Cd1-O2, Cd1-O3 ve Cd1-O4 koordinasyonlarına ait bağ uzunlukları sırasıyla 2,335(5), 2,361(5), 2,340(5), 2,355(5) 2,775(7), 2,584(9), 2,581(6) ve 2,622(6) Å' dur. Normal bir kovalent bağ uzunluğunu dikkate alarak bu değerlere baktığımızda N-uçlarıyla bağlanmanın makul, O-uçlarıyla bağlanmanın ise normal bir kovalent bağ mesafesine göre daha uzun olduğu görülmektedir. Farklı düzlemlerdeki *edbea*'nın oluşturduğu N3-Cd1-N4 [164,02(19)°] ile N5-Cd1-N6 [168,83(19)°] ve O4-Cd1-O1 [153,1(3)°] ile O2-Cd1-O3 [150,6(3)°] bağ açıları yapının ideallikten saptığını öngörmektedir.

Cd iyonunun sekiz koordinasyonlu benzer yapılarında Karadağ ve arkadaşları tarafından sentezlenen [Cd(*edbea*)<sub>2</sub>][Pd(CN)<sub>4</sub>], [Cd(*edbea*)<sub>2</sub>][Ni(CN)<sub>4</sub>].2H<sub>2</sub>O, [Cd(*edbea*)<sub>2</sub>](*sac*)<sub>2</sub> ve [Cd(*N-bishydeten*)<sub>2</sub>][Ni(CN)<sub>4</sub>] kompleksleridir. Son komplekste *edbea* ligandı ile aynı kapalı formüle sahip *N,N*-bis(2-hidroksietil)etilendiamin *N-bishydeten* ligandı kullanılmıştır. Bu komplekslerin katyon kısmında bulunan Cd-O ve Cd-N bağ uzunlukları, Cd-Ag kompleksindeki ilgili bağ uzunluklarıyla uyum içinde olduğu söylenebilir.

Burdett ve ark. (1978) tarafından sekiz koordinasyonlu yapılarla ilgili; dodekahedron (*D*<sub>2d</sub>), ikikepli üçgenprizma (*C*<sub>2v</sub>), kare antiprizma (*D*<sub>4d</sub>), kübik (*O*<sub>h</sub>), hegzagonal çiftprimit (*D*<sub>6h</sub>), kare prizma (*D*<sub>4h</sub>), ikikepli üçgenantiprizma (*D*<sub>3d</sub>) ve çiftkepli üçgenprizma (*D*<sub>3h</sub>) olan mümkün tüm geometriler tanımlanmıştır. Sekiz koordinasyonlu metal merkezlerin geometrisini belirlemek için farklı yöntemler kullanılmaktadır. İlk olarak, Muettterties ve Wright (1967), dodekahedral, kare antiprizma ve ikikepli üçgenprizmanın, sekiz koordinasyonlu yapılar için önerilebilecek düşük enerjili geometriler olduğunu rapor etmiştir. Daha sonraları Haigh (1995), düşük enerjili dodekahedral, kare antiprizma ve ikikepli üçgenprizma yapıları birbirinden ayırt etmek için basit bir ölçüt geliştirmiştir. Bu kritere göre, merkez atomun koordinasyon çevresinde bulunan 28 L-M-L' açısından sırasıyla 16., 17. ve 18. en küçük açılar seçilir ve küçükten büyüğe tekrar sıralanır. Eğer 16. ve 17. en düşük L-M-L' açıları arasındaki fark 20°'den fazla ise geometri kare antiprizmadır. 17. ve 18., L-M-L' açıları arasındaki fark büyükse ikikepli üçgenprizma geometriden bahsedilebilir. Üç köşeli dodekahedral geometrinin oluştuğunu söyleyebilmek için ise her üç açı birbirine yakın olmalıdır. Söz konusu komplekste, Cd1 katyonun koordinasyon çevresindeki 16., 17. ve 18. en düşük

L-Cd1-L' açıları 90,9; 95,5 ve 163,5° olarak tespit edilmiştir. Bu açı değerleri ve Haigh'in önerdiği kıstasa göre, Cd1' nin  $[Cd(edbea)_2]^{2+}$  kompleks iyon yapısında 17. ve 18., L-M-L' açıları arasındaki fark büyük olduğu için ikikepli üçgenprizma geometride olduğu söylenebilir. Sekiz koordinasyonlu yapılarda geometri tayini için kullanılan bir diğer yöntem de *matlab* kodlarını kullanan Xu ve arkadaşları (2000) tarafından önerilmiştir. Bu yöntemde geometri, hesaplanan  $S$  değerine göre tayin edilir.

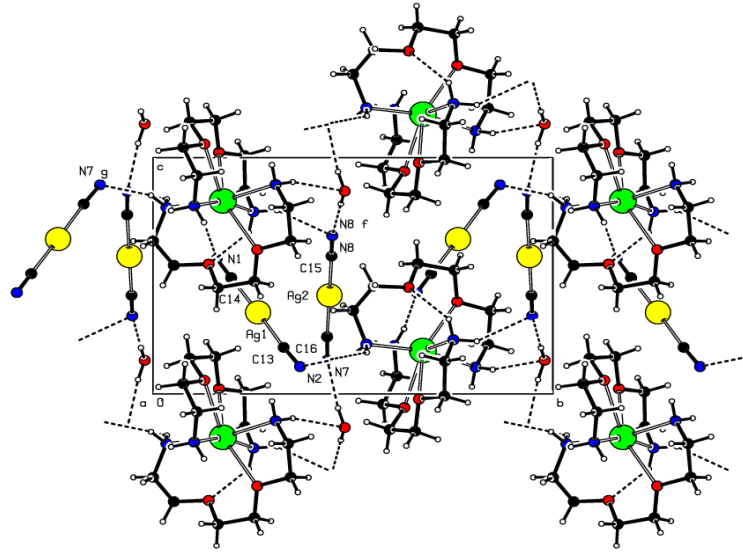
$$S = \min \left[ \frac{1}{m} \sqrt{\sum_{i=1}^m (\delta_i - \theta_i)^2} \right] \quad (4.1)$$

Eşitlik 4.1' de verilen formülde  $m$ , çokyüzlünün kenar sayısı;  $\delta$ , komşu yüzeylerin normalleri arasındaki açı, ve  $\theta$ , çok yüzlü şeklin karşılık gelen aynı açısının ideal değerini temsil etmektedir. En küçük  $S$  değeri koordinasyon geometrisini tanımlamaya en uygun olandır. Şekil ölçümü hesaplaması için kullanılan atomik koordinatlar Çizelge 4.20.' de verilmiştir.

Cd1 için; üçgen dodekahedral ( $D_{2d}$ ), ikikepli üçgenprizma ( $C_{2v}$ ) ve kare antiprizma ( $D_{4d}$ ) geometri  $S(^{\circ})$  değerleri sırasıyla 48,0749°; 46,981° ve 50,1348°'dir. Bu sonuçlara göre;  $[Cd1(edbea)_2]^{2+}$  geometrisinin,  $S(^{\circ})$  değeri en küçük olan ikikepli üçgenprizma yapısında olduğu, dolayısıyla da Haigh'in kriterine göre bulunan sonuçla uyumlu olduğu anlaşılmaktadır.

Çizelge 4.20.  $[Cd(edbea)_2][Ag(CN)_2]_2 \cdot H_2O$  (**KI2**) kompleksine ait atomik koordinatlar

Atom	x	y	z
Cd1-O1	-0,0122(11)	0,3604(8)	0,5494(7)
Cd1-O2	0,2113(6)	0,2395(7)	0,6103(5)
Cd1-O3	0,0960(6)	0,3350(8)	1,0222(5)
Cd1-O4	0,3913(6)	0,3718(7)	1,0574(5)
Cd1-N3	-0,0449(7)	0,2485(8)	0,7702(8)
Cd1-N4	0,4062(7)	0,3972(7)	0,7947(6)
Cd1-N5	0,0743(8)	0,4674(7)	0,7915(7)
Cd1-N6	0,3319(8)	0,1928(7)	0,8878(7)



Şekil 4.46.  $[\text{Cd}(\text{edbea})_2][\text{Ag}(\text{CN})_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  kompleksinin birim hücre yapısı ve *HB* gösterimi

Çizelge 4.21.'de verildiği gibi *edbea*' ya ait  $\text{NH}_2$  ve  $\text{CH}_2$  hidrojenleri ile  $\text{H}_2\text{O}$  molekülünün O atomu arasında ve ayrıca  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  anyonlarındaki N ve  $\text{H}_2\text{O}$  molekülü arasındada zincirler arası *HB* olduğu görülmektedir. Aynı zamanda bu etkileşimler tabakalı yapının oluşmasında da etkilidir. Bu komplekste kristal paketlenme,  $d^{10}-d^{10}$  etkileşiminin yanı sıra zincir içi ve zincirler arası *HB* ile gerçekleşmiştir.

Çizelge 4.21.  $[\text{Cd}(\text{edbea})_2][\text{Ag}(\text{CN})_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  kompleksinde bulunan H bağları (Å, °)

$D-H \cdots A$	$d(D-H)$	$d(H \cdots A)$	$d(D \cdots A)$	$\angle(DHA)$	Simetri kodları*
N(3)-H(3C) ..N(8)	0,90	2,54	3,236(14)	135	$-1+x, y, z$
N(3)-H(3D) ..O(1)	0,90	2,43	2,965(10)	118	
N(4)-H(4D) ..N(1)	0,90	2,27	3,135(10)	162	
N(5)-H(5C) ..N(7)	0,90	2,49	3,240(12)	141	$-x, y-1/2, 1-z$
N(5)-H(5D) ..N(2)	0,90	2,29	3,133(13)	157	$-x+1, -1/2+y, -z+1$
O(5)-H(5E) ..N(7)	0,85	2,02	2,8682	172	$x, y, z+1$
O(5)-H(5F) ..N(8)	0,86	1,95	2,8024	175	$-1+x, y, z$
N(6)-H(6D) ..O(5)	0,90	2,32	2,1828	160	-

\*Simetri ilişkili eşdeğer atomları bulmak için kullanılan simetri dönüşümle

#### 4.6. Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) İncelemeleri

*EPR* tekniği, atom ya da molekülde bulunan eşleşmemiş elektron spininin, elektromanyetik ışına ile etkileşmesi neticesinde yön değiştirilmesi esasına dayanır. Bu sebeple *EPR* ile incelenecek olan atom ya da molekülün paramanyetik özellik göstermesi gereklidir.

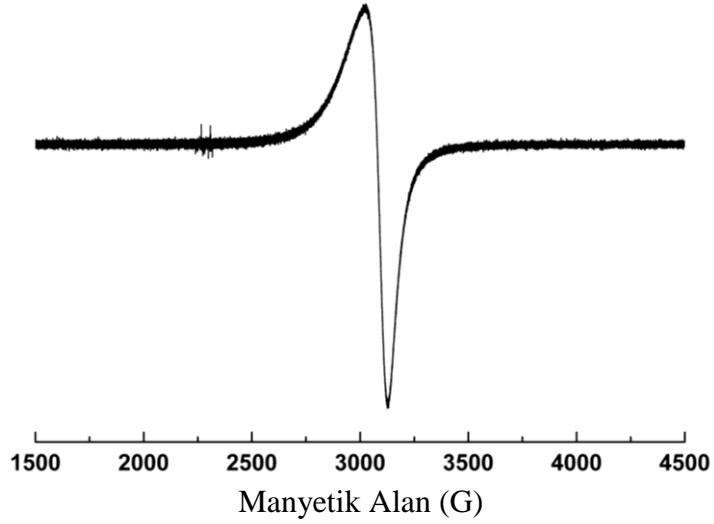
Oktahedral geometride bulunan ikincil metal iyonlarından,  $\text{Ni}^{\text{II}}$  ( $d^8$ ) ve  $\text{Cu}^{\text{II}}$  ( $d^9$ ) paramanyetik;  $\text{Zn}^{\text{II}}$  ( $d^{10}$ ) ve  $\text{Cd}^{\text{II}}$  ( $d^{10}$ ) diyamanyetik yapıdadır. Bu sebeple elde edilen komplekslerden, sadece oktahedral geometrili  $\text{Ni}^{\text{II}}$  ve  $\text{Cu}^{\text{II}}$  iyonu bulunduranların *EPR* spektrumları incelenebilmektedir. Ancak  $\text{Ni}^{\text{II}}$  iyonlarının oda sıcaklığında durulma zamanlarının çok kısa olmasından dolayı *EPR* sinyali gözlenememiş ve bu sebeple sadece  $\text{Cu}^{\text{II}}$  iyonu bulunduran komplekslerin *EPR* spektrumları incelenebilmiştir.

**K4**, **K7** ve **K11**'in oda sıcaklığında alınan toz *EPR* spektrumları Şekil 4.47, Şekil 4.48 ve Şekil 4.49'da gösterilmiştir.

Bu spektrumlarda paralel ve dik iki bileşen gözlemlenmiştir. Spektrumlardaki paralel ve dik pikler; dışarıdan uygulanan *DA* (Doğrusal Akım) manyetik alanının, paramanyetik merkezin çevresindeki kristal alanın simetri eksenine paralel ve dik olmasına karşılık gelir. Aşırı spin fazlalığı spin-değiş-tokuş ve spin-orbital etkileşimlerinin artmasına, bu da çizgi genişliğinin büyümesine yol açmaktadır. Bu durum, spektrumlarda yakın çizgilerin birbirine karışmasına, üst üste binmesine dolayısıyla da tek bir çizgiye hapsolmesine sebep olur. Bu faktörlerin hepsi çizgilerin çözünürlüğünü azalttığı için komplekslerin *EPR*'lerinde aşırı ince yapı yarılmaları gözlemlenememiştir.

#### 4.6.1. [Cu(bishydeten)<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>(CN)<sub>4</sub>] (K4) Kompleksinin EPR İncelemesi

Şekil 4.47, [Cu(bishydeten)<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>(CN)<sub>4</sub>] kompleksinin oda sıcaklığında alınan EPR spektrumunu göstermektedir.

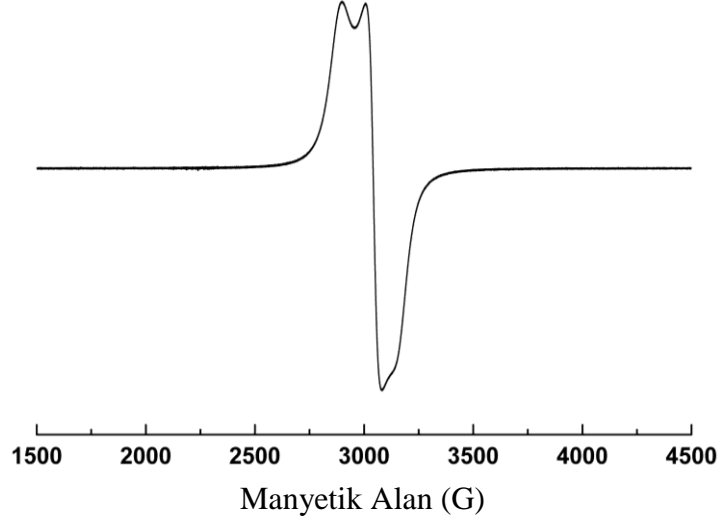


Şekil 4.47. K4'ün oda sıcaklığında alınan toz EPR spektrumu

K4'ün toz EPR spektrumdan  $g_{//}=2,124$ ,  $g_{\perp}=2.049$ 'dur. Spektroskopik yarıлма faktörü ya da Landé  $g$ -faktörü olarak adlandırılan bu değerler, dışarıdan uygulanan manyetik alan ile etkin manyetik alan arasındaki farkın bir göstergesi olarak ifade edilir ve paramanyetik merkezin çevresi ve elektronik yapısı hakkında bilgi verir. Bu  $g$  parametreleri, paramanyetik merkezin koordinasyon çevresinin eksensel simetriye sahip olduğuna işaret etmektedir. Cu<sup>II</sup> iyonlarına ( $S=1/2$ ,  $I=3/2$ ) ait spektrumdan elde edilen bu değerler  $g_{//}>g_{\perp}>g_e$  (serbest bir elektron için  $g$  değeri,  $g_e = 2,0023$ ) şeklinde bir sıralamaya sahiptir. Bu sıralamadan, Cu<sup>II</sup> iyonlarının  $z$  eksenini boyunca tetragonal uzamaya maruz kalmış oktahedral merkezlere ( $D_{4h}$ ) yerleştiği ve paramanyetik elektronun temel halinin  $d_{x^2-y^2}$  ( $^2B_{1g}$ ) olduğu sonucu çıkarılabilir (Dudley ve Hathaway, 1970; Mauro ve Domiciano, 1999; Yerli ve ark., 2003, 2006).

#### 4.6.2. [Cu(*N-bishydeten*)Ag<sub>3</sub>(CN)<sub>5</sub>] (*K7*) Kompleksinin *EPR* İncelemesi

[Cu(*N-bishydeten*)Ag<sub>3</sub>(CN)<sub>5</sub>] (*K7*)'nin oda sıcaklığında alınan *EPR* spektrumu Şekil 4.48.'de verilmiştir.

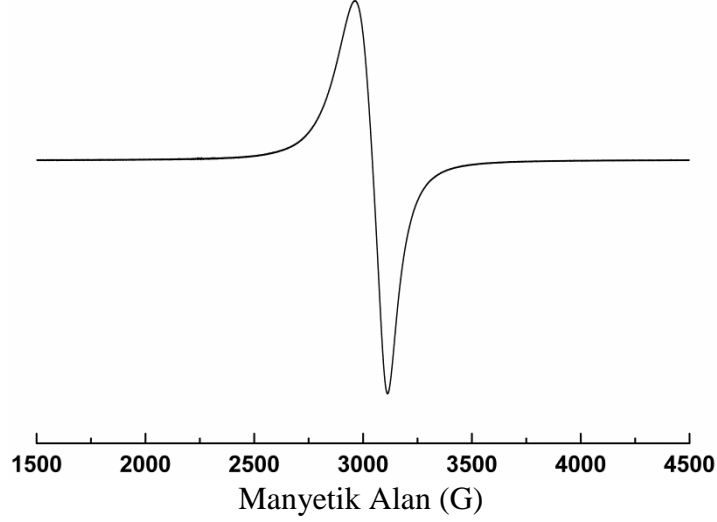


Şekil 4.48. *K7*'nin oda sıcaklığında alınan toz *EPR* spektrumu

Bu maddenin *EPR* spektrumunda da  $g_{\parallel}=2,210$ ,  $g_{\perp}=2.095$  esas eksen değerlerine sahiptir.  $g$ 'nin paralel ve dik iki değere sahip olması, paramanyetik merkezin koordinasyon çevresinin eksensel simetriye sahip olduğuna işaret etmektedir.  $g$  bileşenlerinin gözlemlendiği spektrumda yine spin değiş-tokuş ve spin-orbital etkileşimlerinden kaynaklanan çizgi genişlemesinden dolayı, aşırıince yapı yarılmaması görülememektedir. Cu<sup>II</sup> iyonlarına ( $S=1/2$ ,  $I=3/2$ ) ait spektrumdan elde edilen bu değerler  $g_{\parallel} > g_{\perp} > g_e$  (serbest bir elektron için  $g$  değeri,  $g_e = 2,0023$ ) şeklinde bir sıralamaya sahiptir. Bu sıralamadan, Cu<sup>II</sup> iyonlarının  $z$  eksenini boyunca tetragonal uzamaya maruz kalmış oktahedral merkezlere ( $D_{4h}$ ) yerleştiği ve paramanyetik elektronun temel halinin  $d_{x^2-y^2}$  ( $^2B_{1g}$ ) olduğu sonucu çıkarılabilir.

#### 4.6.3. [Cu(edbea)Ag<sub>2</sub>(CN)<sub>4</sub>] (K11) Kompleksinin EPR İncelemesi

K11' in EPR spektrumu Şekil 4.49.' da gösterilmiştir.



Şekil 4.49. K11' in oda sıcaklığında alınan toz EPR spektrumu

Oda sıcaklığında elde edilen spektrumda  $g_{\parallel}=2,164$ ,  $g_{\perp}=2.060$  esas eksen değerlerine sahiptir. Bu  $g$  parametreleri paramanyetik merkezin koordinasyon çevresinin eksensel simetriye sahip olduğuna işaret etmektedir. Cu<sup>II</sup> iyonlarına ( $S=1/2$ ,  $I=3/2$ ) ait spektrumdan elde edilen bu değerler  $g_{\parallel}>g_{\perp}>g_e$  (serbest bir elektron için  $g$  değeri,  $g_e=2,0023$ ) şeklinde bir sıralamaya sahiptir. Bu sıralamadan, Cu<sup>II</sup> iyonlarının  $z$  ekseni boyunca tetragonal uzamaya maruz kalmış oktahedral merkezlere ( $D_{4h}$ ) yerleştiği ve paramanyetik elektronun temel halinin  $d_{x^2-y^2}$  ( $^2B_{1g}$ ) olduğu sonucu çıkarılabilir.

#### 4.7. Manyetik Duyarlılık Ölçümleri

*ID* mıknatısların ve çoğu siyanido köprülü komplekslerin manyetik özelliklerini incelemek için, değişim eşleşmesi ve kristal alan anizotropisinin büyüklüğü ve işaretinin belirlenmesi amacıyla faydalanılan spesifik ısı, manyetizasyon ve duyarlılık ölçümleri kullanılabilir. Daha detaylı bilgi ise *EPR*, Nükleer Manyetik Rezonans (*NMR*) ve Esnek Olmayan Nötron Saçılması teknikleri ile elde edilebilmektedir.

Siyanido kompleksleri, yapı taşlarının manyetik özelliklerine göre dört gruba ayrılabilir:

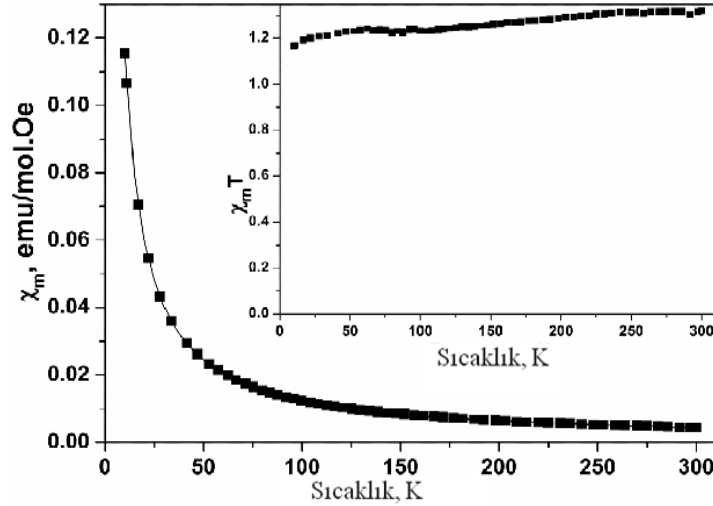
- i. Tuğlanın merkez atomu (M) paramanyetik ve siyanido kompleks anyonunun (harç) merkez atomu (M') diyamanyetikdir.
- ii. M diyamanyetik, M' paramanyetikdir.
- iii. Her iki merkez atom paramanyetikdir.
- iv. Her iki merkez atom diyamanyetikdir.

(i) ve (ii) durumlarında sırasıyla  $-N\equiv C-M'-C\equiv N-$  ve  $-C\equiv N-M-N\equiv C-$  formunda köprü oluşumu gerçekleşir ve paramanyetik merkezler beş atomik köprü üzerinden bağlanır. Bu sebeple de bu tip komplekslerde düşük değişim eşleşme sabiti (*J*) beklenir.

Tez çalışması kapsamında hazırlanan kompleksler (i) ve (iv) tipinde olup, bunlardan (i) tipi olanların manyetik duyarlılıklarının incelenmesi planlanmıştır. Manyetik özellikleri incelenen kompleksler;  $[Ni(hydeten)_2Ag(CN)_2][Ag(CN)_2].H_2O$  (**K1**),  $[Ni(bishydeten)_2Ag(CN)_2][Ag(CN)_2].H_2O$  (**K3**),  $[Cu(bishydeten)_2Ag_2(CN)_4]$  (**K4**),  $[Ni(N-bishydeten)_3][Ag(CN)_2]_2$  (**K6**),  $[Cu(N-bishydeten)Ag_3(CN)_5]$  (**K7**),  $[Ni(edbea)Ag_3(CN)_5]$  (**K10**) ve  $[Cu(edbea)Ag_2(CN)_4]$  (**K11**)'dir.

#### 4.7.1. $[\text{Ni}(\text{hydeten})_2\text{Ag}(\text{CN})_2][\text{Ag}(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (*KI*) Kompleksinin Manyetik İncelemesi

$KI$ ' in molar manyetik duyarlılığın ( $\chi_m$ ) ve  $\chi_m \cdot T$ 'nin sıcaklığa bağlılığı Şekil 4.50.' de gösterilmiştir.

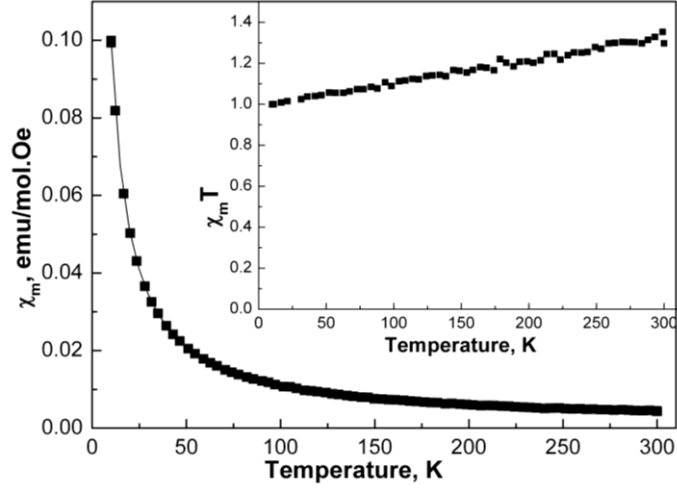


Şekil 4.50. *KI* için molar manyetik duyarlılığın ( $\chi_m$ ) sıcaklığa bağlılığı (*Düz çizgi Curie-Weiss kanununa uyumu göstermektedir. İçteki grafik:  $\chi_m \cdot T$ 'nin sıcaklığa bağlılığı*)

$\chi_m$ ' in sıcaklıkla değişimi,  $\alpha + C/(T-\theta)$  ( $C$ , Curie sabiti;  $\theta$ , Weiss sabiti) eşitliğine uymaktadır (Earney ve ark., 1971). Söz konusu eşitlik kullanılarak  $C=1.21857 \pm 0.00025$  emuK/mol.Oe,  $\alpha=0.00033 \pm 0.000002$  emu/mol.Oe ve  $\theta= -0.484 \pm 0.002$  K olarak belirlenmiştir. Etkin manyetik momentin ( $\mu_{eff}$ ) değeri ise  $\mu_{eff}=2,83(C)^{1/2}$  eşitliği kullanılarak 3,125 Bohr magneton ( $\mu_B$ ) olarak bulunmuştur. 10-300 K aralığında elde edilen bu ortalama değer, uyarılmış halden gelen spin açısız monentumunun spin-orbital etkileşim yoluyla karışmasından dolayı tek spin değerinin oldukça üzerindedir (Hathaway ve Billing, 1970). Bu değere dayanılarak, yapıda 10 K sıcaklık altında çok zayıf bir antiferromanyetik etkileşim olduğu ve böyle bir manyetik davranış, zincir içi ve zincirler arası *CN* köprüleri ve *HB* etkileşimleri vasıtasıyla gerçekleşen manyetik etkileşimden kaynaklanabileceği söylenebilir.

#### 4.7.2. [Ni(bishydeten)<sub>2</sub>Ag(CN)<sub>2</sub>][Ag(CN)<sub>2</sub>].H<sub>2</sub>O (K3) Kompleksinin Manyetik İncelemesi

Şekil 4.51.' de K3 kompleksinin molar manyetik duyarlılığının ( $\chi_m$ ) ve  $\chi_m \cdot T$ ' nin sıcaklığa bağlılığı verilmiştir.



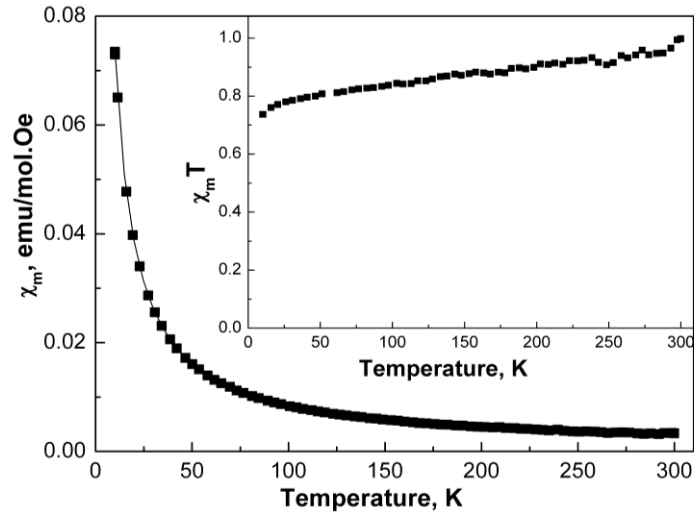
Şekil 4.51. K3 kompleksi için molar manyetik duyarlılığın ( $\chi_m$ ) sıcaklığa bağlılığı (Düz çizgi Curie-Weiss kanununa uyumu göstermektedir. İçteki grafik: grafik:  $\chi_m \cdot T$ 'nin sıcaklığa bağlılığı)

Bu komplek de  $\chi_m$ ' in sıcaklıkla değişimi,  $\alpha + C/(T - \theta)$  eşitliğine uymaktadır. Bu maddede  $\alpha$ , sıcaklıktan bağımsız paramanyetizm (TIP) görülmektedir. Bu uyum işleminden,  $C=0.993 \pm 0,0002$  emuK/mol.Oe;  $\alpha=0,0011 \pm 0,000002$  emu/mol.Oe ve  $\theta=-0,05 \pm 0,002$  K olarak belirlenmiştir. Etkin manyetik momentin ( $\mu_{eff}$ ) değeri ise  $\mu_{eff}=2,83(C)^{1/2}$  eşitliği kullanılarak 2,825 Bohr magneton ( $\mu_B$ ) olarak bulunmuştur.

#### 4.7.3. [Cu(bishydeten)<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>(CN)<sub>4</sub>] (K4) Kompleksinin Manyetik İncelemesi

K4 kompleksinin molar manyetik duyarlılığının ( $\chi_m$ ) ve  $\chi_m.T$ 'nin sıcaklıkla değişimi verilmiştir (Şekil 4.52.).

Bu kompleks için de,  $\chi_m$ 'in değişken sıcaklığa bağlılığı K3'de olduğu gibi  $\alpha + C/(T - \theta)$  eşitliğine uymaktadır ve sıcaklıktan bağımsız paramanyetizim ( $\alpha$ , TIP) görülmektedir. Bu eşitlik kullanılarak,  $C=0,787\pm0,0001$  emuK/mol.Oe;  $\alpha=0,00059\pm0,000001$  emu/mol.Oe ve  $\theta=-0,78\pm0,002$  K değerleri elde edilmiştir. TIP,  $d$  elektronlarının orbital momentlerinden dolayı temel halin uyarılmış halle çiftlenmesinden veya metaldeki serbest elektronların manyetik dipollerinin uygulanan manyetik alana paralel olarak yönlenme eğilimi ile ilişkilendirilen Pauli paramanyetizminden kaynaklanmaktadır.



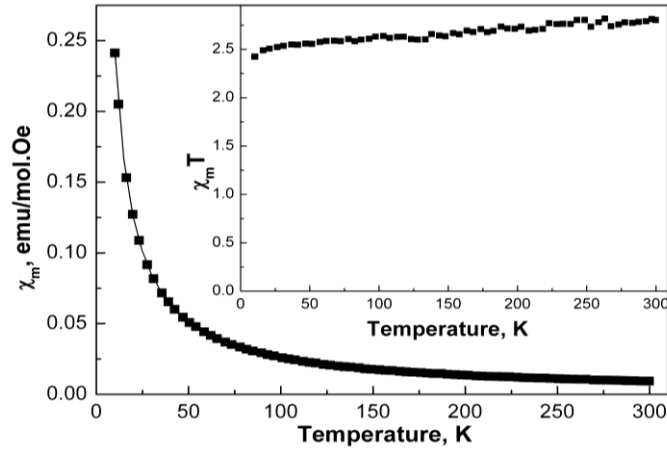
Şekil 4.52. K4 kompleksi için molar manyetik duyarlığın ( $\chi_m$ ) sıcaklığa bağlılığı (Düz çizgi Curie-Weiss kanununa uyumu göstermektedir. İçteki grafik:  $\chi_m.T$ 'nin sıcaklığa bağlılığı)

Etkin manyetik momentin ( $\mu_{eff}$ ) değeri ise  $\mu_{eff}=2,83(C)^{1/2}$  eşitliği kullanılarak 2,51 Bohr magneton ( $\mu_B$ ) olarak bulunmuştur. Bu değer tek spin değerinin üstünde çıkmasının sebebi, spin-orbital çiftlenimi yoluyla uyarılmış durumun taban duruma karışmasıdır. Şekil 4.52.'ün içteki grafiğinde 10 K sıcaklık altında aşağıya doğru olan

bükülmenin gözlemlenmesi yapıda çok zayıf bir antiferromanyetik etkileşim olduğu ve böyle bir manyetik davranış, zincir içi ve zincirler arası *CN* köprüleri ve *HB* etkileşimleri vasıtasıyla gerçekleşen manyetik etkileşimden kaynaklanabilmektedir.

#### 4.7.4. $[\text{Ni}(\text{N-bishydeten})_3][\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$ (**K6**) Kompleksinin Manyetik İncelemesi

Kompleksin molar manyetik duyarlılığının ( $\chi_m$ ) ve  $\chi_m \cdot T$ 'nin sıcaklığa bağlılığı gösteren grafikler Şekil 4.53.' de verilmektedir.



Şekil 4.53. **K6** kompleksi için molar manyetik duyarlılığın ( $\chi_m$ ) sıcaklığa bağlılığı (*Düz çizgi Curie-Weiss kanununa uyumu göstermektedir. İçteki grafik:  $\chi_m \cdot T$ 'nin sıcaklığa bağlılığı*)

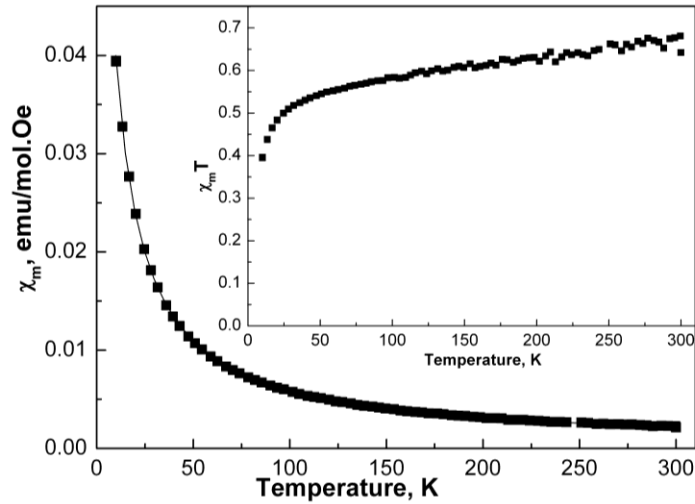
$\chi_m$ ' in sıcaklığa bağlılığı,  $\alpha + C/(T - \theta)$  eşitliği ile uymaktadır. Bu maddede diğerlerinde olduğu gibi sıcaklıktan bağımsız paramanyetizm ( $\alpha$ ) görülmektedir. Bu eşitlik kullanılarak,  $C=2,56 \pm 0,0005$  emuK/mol.Oe;  $\alpha=0,00077 \pm 0,000004$  emu/mol.Oe ve  $\theta=-0,6 \pm 0,002$  K olarak belirlenirken,  $\mu_{eff}=2,83(C)^{1/2}$  eşitliğinin kullanılmasıyla da  $\mu_{eff}$  için 4,52 değeri hesaplanmıştır.

Bu kompleks için elde edilen  $\mu_{eff}$  değeri, uyarılmış halden gelen spin-orbital açısal momentumunun spin-orbital etkileşim yoluyla karışmasından dolayı tek spin değerinin üzerinde görülmektedir. Bu değerlere dayanılarak kompleksin 10 K sıcaklık

altında çok zayıf bir antiferromanyetik etkileşim gösterdiği söylenebilir. Bu manyetik etkileşimin, zincir içi ve zincirler arası *CN* köprüleri ve *HB*' lerden kaynaklandığı düşünülmektedir.

#### 4.7.5. [Cu(*N*-bishydeten)Ag<sub>3</sub>(CN)<sub>5</sub>] (*K7*) Kompleksinin Manyetik İncelemesi

Şekil 4.54.'de, *K7* kompleksi için sıcaklığa karşı molar manyetik duyarlık ( $\chi_m$ ) ve  $\chi_m \cdot T$  grafikleri verilmiştir.



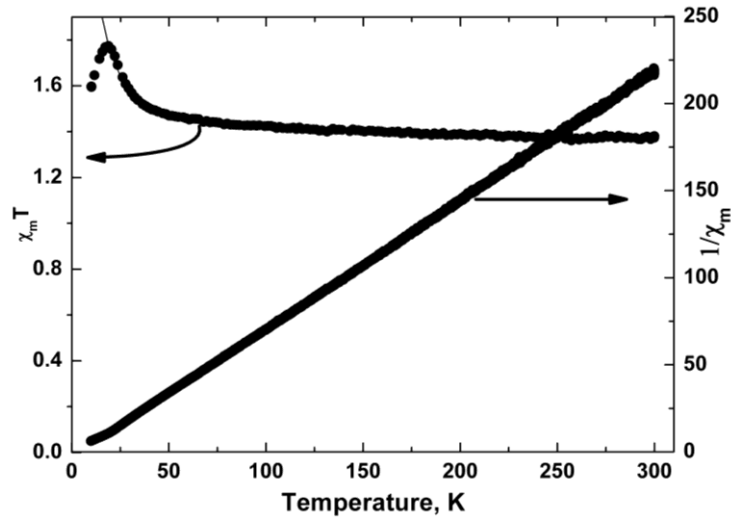
Şekil 4.54. *K7* kompleksi için molar manyetik duyarlığın ( $\chi_m$ ) sıcaklığa bağlılığı (*Düz çizgi Curie-Weiss kanununa uyumu göstermektedir. İçteki grafik:  $\chi_m \cdot T$ 'nin sıcaklığa bağlılığı*)

*K6* kompleksinde olduğu gibi  $\chi_m$ ' in değişken sıcaklığa bağlılığı,  $\alpha + C/(T - \theta)$  eşitliği ile uymaktadır. Bu eşitlik kullanılarak,  $C=0,588 \pm 0,0003$  emuK/mol.Oe;  $\alpha=0,0027 \pm 0,000003$  emu/mol.Oe ve  $\theta=-4,9 \pm 0,009$  K olarak belirlenirken,  $\mu_{eff}=2,83(C)^{1/2}$  eşitliğinin kullanılmasıyla da  $\mu_{eff}$  için 2,17 değeri hesaplanmıştır. TIP, *d* elektronlarının orbital momentlerinden dolayı temel halin uyarılmış halle çiftlenmesinden veya metaldeki serbest elektronların manyetik dipollerinin uygulanan manyetik alana paralel olarak yönelme eğilimi ile ilişkilendirilen Pauli paramanyetizminden kaynaklanmaktadır.

10-300 K aralığında ortalama olarak elde edilen  $\mu_{eff}$  değerinin de diğer komplekslerle aynı sebeplerden dolayı tek spin değerinin üzerinde görünmektedir (Hathaway ve Billing, 1970). Bu değer yorumlanmasıyla, yapıda zincir içi ve zincirler arası *CN* köprüleri ve *HB* etkileşimleri vasıtasıyla düşük sıcaklıklarda gerçekleşen zayıf bir antiferromanyetik etkileşim olduğu söylenebilir.

#### 4.7.6. [Ni(*edbea*)Ag<sub>3</sub>(CN)<sub>5</sub>] (*K10*) Kompleksinin Manyetik İncelemesi

*K10* kompleksinin molar manyetik duyarlığı ( $\chi_m$ ) ve  $\chi_m T$  nin sıcaklıkla değişimini gösteren grafikler Şekil 4.55.' de verilmiştir.



Şekil 4.55. *K10* kompleksi için molar manyetik duyarlığın ( $\chi_m$ ) ve  $1/\chi_m$ 'in sıcaklığa bağlılığı

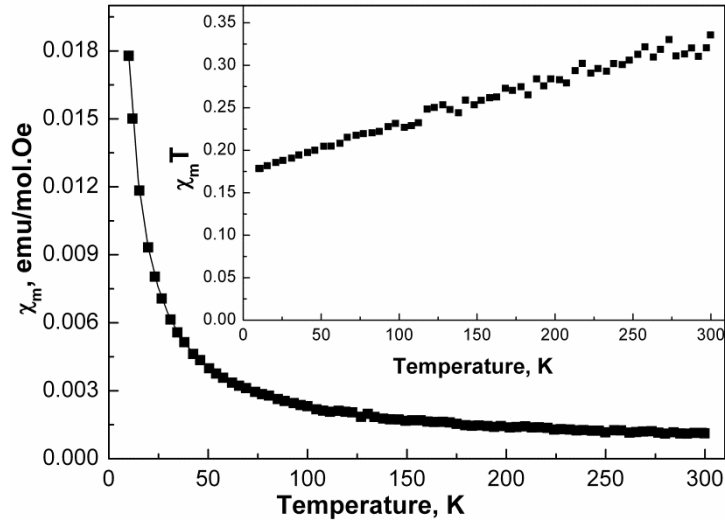
$\chi_m T$  nin değeri, sıcaklık azaldıkça sürekli olarak artar ve 20 K' de bir maksimuma ulaşır, daha sonra sıcaklığın düşmesiyle hızlı bir şekilde azalır.  $\chi_m T$ 'nin artışı molekül içi ferromanyetik etkileşimin varlığına, 20 K' den sonra  $\chi_m T$  değerinin düşüşü ise, moleküllerarası antiferromanyetik bir etkileşimin varlığına atfedilebilir. 20 K üzerindeki manyetik veri,  $C/(T-\theta)$  (Curie-Weiss eşitliği) eşitliğine uymaktadır. Bu eşitliğe göre elde edilen  $C=1.354\pm 0,0002$  emuK/mol.Oe ve  $\theta=4.397\pm 0,008$  K değerleri

en uygun parametrelerdir. Ayrıca, bu kompleksin etkin manyetik momentini  $\mu_{eff}$ , 3,29 Bohr Magneton olarak hesaplanmıştır.

#### 4.7.7. [Cu(edbea)Ag<sub>2</sub>(CN)<sub>4</sub>] (K11) Kompleksinin Manyetik İncelemesi

Şekil 4.56.' da verilen eğriler **K11**'in molar manyetik duyarlılığının ( $\chi_m$ ) ve  $\chi_m \cdot T$  in sıcaklığa bağlılığını göstermektedir.

$\chi_m$ 'in artan sıcaklıkla değişimini ifade eden  $\alpha + C/(T - \theta)$  eşitliği kullanılarak  $C=0,175 \pm 0,0001$  emuK/mol.Oe;  $\alpha=0,00054 \pm 0,000001$  emu/mol.Oe ve  $\theta= -0,16 \pm 0,006$  K sonuçları elde edilmiştir. **K11**'in etkin manyetik momentini  $\mu_{eff}$ , 1,18 Bohr Magneton olarak hesaplanmıştır. Bu değere dayanarak **K11**'in subnormal (normalin altında) bir manyetik moment gösterdiği söylenebilir.



Şekil 4.56. **K11** kompleksi için molar manyetik duyarlılığın ( $\chi_m$ ) sıcaklığa bağlılığı (Düz çizgi Curie Weiss kanununa uyumluluğu gösterir. İçteki grafik:  $\chi_m \cdot T$ 'nin sıcaklığa bağlılığı)

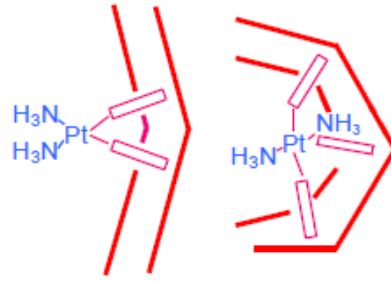
#### 4.8. Antikanserojen Çalışma

Bu bölümde, sentezlenen komplekslerden suda ve *DMSO* da çözünen  $[\text{Ni}(\text{hydeten})_2\text{Ag}(\text{CN})_2][\text{Ag}(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**K1**),  $[\text{Cd}_2(\text{hydeten})_2\text{Ag}_4(\text{CN})_8]$  (**K2**),  $[\text{Cu}(\text{bishydeten})_2\text{Ag}_2(\text{CN})_4]$  (**K4**),  $[\text{Zn}(\text{N-bishydeten})\text{Ag}_3(\text{CN})_5]$  (**K8**),  $[\text{Cu}(\text{edbea})\text{Ag}_2(\text{CN})_4]$  (**K11**) ve  $[\text{Cd}(\text{edbea})_2][\text{Ag}(\text{CN})_2]_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**K12**) komplekslerinin Hela (İnsan Rahim Kanser Hücreleri), HT-29 (İnsan Kolon Tümör Hücreleri) ve C6 (Sıçan Beyin Tümör Hücreleri) üzerindeki antikanser etkileri incelendi. Analiz sonuçlarına göre bu komplekslerin antiproliferatif özellik sergiledikleri, dolayısıyla da antikanser madde olarak kullanılma potansiyellerinin olduğu tespit edildi.

Antikanser ilaç araştırmaları sağlık alanında yapılan çalışmaların başında gelmekte ve bu alanda milyonlarca dolar harcanmaktadır. Hasta sayısının ve kanser çeşidinin çok fazla olması ilaç şirketleri için yüksek kar anlamına geldiğinden bu alanda kullanılacak aday ilaçların maddi değeri çok yüksektir. Antikanser ilaçlar bitkisel veya hayvansal kaynaklardan veya doğrudan kimyasal sentez yoluyla üretilmektedir. Yapılan araştırmalarda çok sayıda antikanser aktivitesi olan doğal ve sentetik moleküller bulunmuş, ancak bunlardan sadece bazıları günümüzde kanser kemoterapisinde kullanılmaktadır. Antikanser aktivitesi olan birçok doğal ve sentetik moleküller, kanser hücreleri yanında normal hücrelere sitotoksik olmaları veya diğer tehlikeli yan etkileri nedeniyle kullanılamamaktadır. Bu nedenle anti kanser potansiyeli olan ilaçların; hem kanser hücreleri üzerinde etkili olması hem de normal hücrelere zararının az olması istenir. Dolayısıyla hem antikanserojen aktivitesi yüksek hem de sitotoksitesi düşük ilaçların geliştirilmesi kanser tedavisi açısından önem arz etmektedir. Kanser tedavisi pazarının 5-10 milyar dolar civarında bir değeri olduğu göz önüne alındığında, etkili anti kanser ilaçları; onları geliştiren araştırmacılara, kurumlarına ve ülke ekonomisine büyük katkı sağlayacak potansiyele sahiptir. Bu nedenle bu konuda çok sayıda araştırma yapılmakta, yapılmaya da devam etmektedir.

Kanser tedavisi amacıyla birçok modern anti kanser ilaçları geliştirilmiş olmasına rağmen, birçok kanser tipi için kesin olarak tedavi edici ürün geliştirilmesi henüz mümkün olmamıştır. Bu nedenle kanser tedavisinde kullanılacak anti kanser ilaçların geliştirilmesine yönelik araştırmalar günümüzde de halen devam etmektedir. *Cis*-platin gibi koordinasyon bileşikler de anti kanser potansiyeli olabilecek bileşikler

grubunda yer almaktadır. *Cis*-platin gibi bazı bileşiklerin hücrenin kritik proteinlerine ve DNA ya bağlanma özellikleri bulunmaktadır (Şekil 4.57.). Bu gibi bileşikler verici uçlarının bir kısmı ya da tamamını kullanarak kararlı DNA veya hücre proteinleriyle şelat kompleksler oluşturabildikleri ve hücre proliferasyonunu bloke ettikleri düşünülmektedir. Bu özellikleriyle hücredeki DNA ve proteinlerin konformasyonunu bozarak hücrede replikasyon, transkripsiyon ve translasyon gibi hayati mekanizmaları durdurma veya yavaşlatma potansiyelleri dolayısıyla bu tür bileşikler günümüzde antikanser ajan olarak kullanılmaktadır.



Şekil 4.57. *Cis*-platin' in DNA omurgasında meydana getirdiği bükülme

Daha önce yapılan çalışmalarda platin elektrotlarda oluşan *cis*-platin nedeniyle *E.coli* bakterisinin elektrik alanda bölünmediği ve sürekli uzayarak büyüdüğü, sonra yapılan çalışmalarla da antikanser aktivitesi gösterdiği tespit edilmiş. Bir koordinasyon bileşiği olarak *cis*-platinin anti kanser özelliği, metal-temelli antitümör ajanlara karşı ilgiyi oldukça arttırmış ve günümüzde bu tür yapılar kanser tedavisinde önemli bir yer almaya başlamıştır (Kelland, 2007, Zhang, 2003, Wong, 1999). *Cis*-platin' in anti kanser aktivitesi, bileşiğin DNA sarmalına çapraz bağlanarak DNA omurgasında bir eğriliğin oluşmasına neden olmakla, bu sayede de kontrolsüz büyüyen kanser hücrelerinin büyümesinin durdurulmasına bağlanmıştır (Gielen, 2005, Chaney, 2005). Ayrıca, *cis*-platinin SH gruplarınca zengin hızlı DNA tamiri yapan proteinlerle glutasyon ve metalotiyonin gibi proteinlerin SH gruplarından da bağlanabildiği, bu proteinlerin yüksek konsantrasyonlarda olduğu durumlarda ise *cis*-platin'in etkisinin azaldığı tespit edilmiştir (Skauge, 2006, Dabrowiak, 2009, Gielen, 2005).

Son yıllarda platin içermeyen metal-temelli anti kanser ilaç araştırmalarında çok hızlı gelişmeler olmuştur (Ronconi, 2007, Meggers, 2007, Bruijninx, 2008, Ott, 2007).

Metal komplekslerin bazılarının potansiyel anti kanser ajan olma özelliği 1980'lerde araştırılmaya başlanmış ve platin dışında altın gibi metaller de ilgi çekmeye başlamıştır (Tiekink, 2008, Kostonova, 2006, Wang, 2008, McKeage, 2002, Isaba, 2011). Diğer yandan organotin(IV) (Gielen, 2005), Ag<sup>I</sup> ve diğer bazı metal merkezli komplekslerin de anti kanser aktivitesine sahip oldukları artık bilinmektedir (Tiekink, 2002). Ayrıca, gümüş ve onun bazı bileşenlerinin antimikrobiyal ve antiviral ajan olarak kullanılmalarına yönelik çalışmalar rapor edilmiştir (Raper, 1996, Zartilas, 2009). Ayrıca, Ag içerikli [Ag<sub>6</sub>(μ<sub>2</sub>-Br)<sub>6</sub>(μ<sub>2</sub>-StpmH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(μ<sub>3</sub>-StpmH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (Zachariadis, 2004) ve {[SnMe<sub>3</sub>(*bpe*)] [Ag(CN)<sub>2</sub>] .2H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> (El-din H. Etaiw, 2011) kompleksleri ile yapılan antitümör aktivite test çalışmaları, bunların antikanser aktivite gösterdiklerini ortaya çıkarmıştır.

Çeşitli kanser tipleri üzerinde anti kanser ve çeşitli enfeksiyonel hastalıklara karşı da antimikrobiyal etkinliği bulunabilecek yeni kemoterapötik ajanların geliştirilmesi son derece önemlidir (Thurston ve ark., 2007; Richard ve ark., 2007). Anti kanser ajanlar klinikte etkili olarak kullanılmakta olup hali hazırda kullanılan en yaygın anti kanser ajanlar DNA ile doğrudan etkileşime girenlerdir. Metal-temelli bu kimyasalların, farklı geometrileri ve farklı reaksiyon kinetikleri göstermeleri dolayısıyla, metal içermeyen kimyasallarla karşılaştırıldığında; modern ilaç tasarımına ve gelişimine büyük bir katkı sağlayacağını göstermektedir.

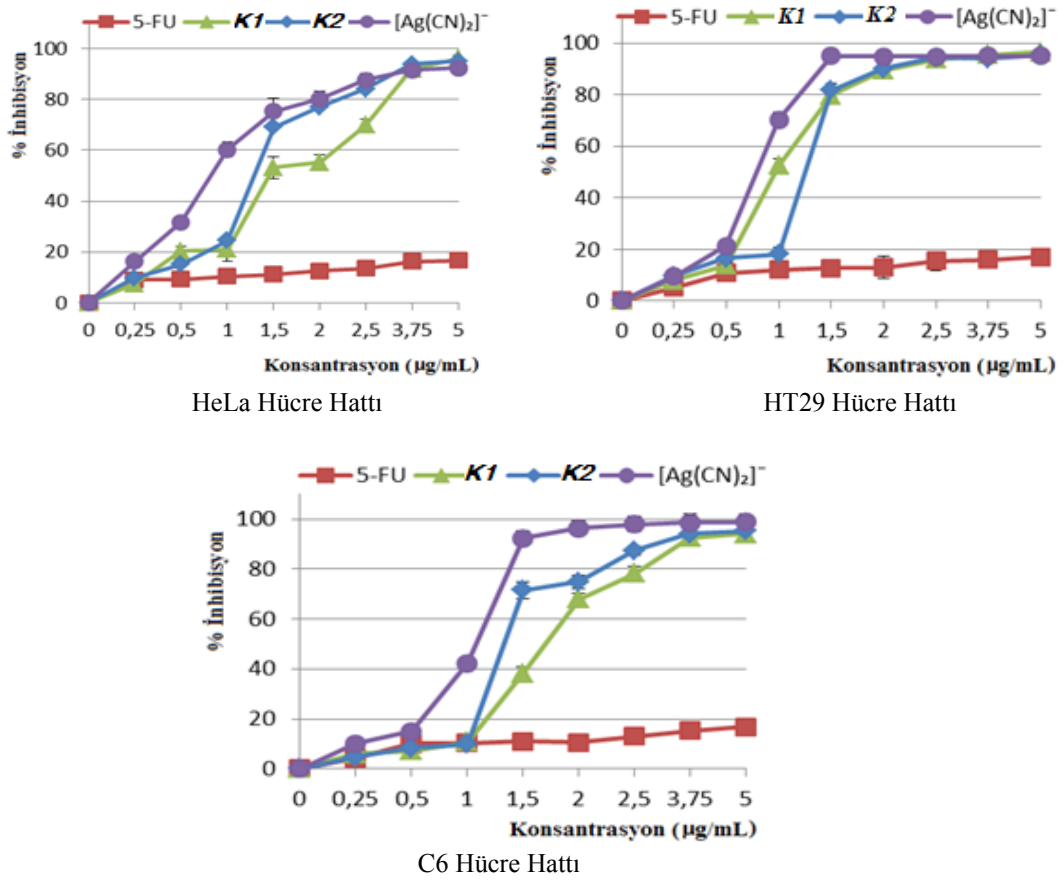
Koordinasyon bileşikleri arasında yer alan siyanido köprülü kompleksler metal-metal veya metal-ligand-metal şeklinde dizilim gösteren bir, iki ya da üç boyutlu makro moleküllerdir. Geçiş metalleri içeren homo- ve heteronükleer siyanido komplekslerin çeşitli bağlanma stilleri ve farklı yapısal özellikleri dolayısıyla; biyoloji, fizik ve malzeme bilimi gibi çok geniş bir alanda uygulamalarına yönelik kullanımları bilinmektedir.

Literatür bilgileri ışığında, homo- ve heteronükleer siyanido komplekslerinin biyolojik aktivitelerine yönelik çalışmalar bulunmamaktadır. Bu boşluğu doldurmak için, tez kapsamında sentezlenen yeni [Ni(*hydeten*)<sub>2</sub>Ag(CN)<sub>2</sub>][Ag(CN)<sub>2</sub>].H<sub>2</sub>O (**K1**), [Cd<sub>2</sub>(*hydeten*)<sub>2</sub>Ag<sub>4</sub>(CN)<sub>8</sub>] (**K2**), [Cu(*bishydeten*)<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>(CN)<sub>4</sub>] (**K4**), [Zn(*N-bishydeten*)Ag<sub>3</sub>(CN)<sub>5</sub>] (**K8**), [Cu(*edbea*)Ag<sub>2</sub>(CN)<sub>4</sub>] (**K11**) ve [Cd(*edbea*)<sub>2</sub>][Ag(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O (**K12**) heteronükleer komplekslerin HeLa, HT-29 ve C6 kanser hücrelerindeki antikanserojen aktiviteleri *in vitro* olarak incelendi. **K1** ve **K2**' nin antikanser aktivitelerine yönelik

sonuçlar aşağıda tartışılmışken, benzer sonuçlar sergilemelerinden dolayı **K4**, **K8**, **K11** ve **K12**' nin antikanser çalışmalarından elde edilen veriler Ekler kısmında (A.1-A.4) gösterilmiştir.

#### 4.8.1. **K1** ve **K2** Komplekslerinin HeLa, HT-29 ve C6 Hücrelerine Karşı Antiproliferatif Aktiviteleri

**K1**, **K2** ve karşılaştırma yapmak için  $[Ag(CN)_2]^-$  ile günümüzde hala antikanser ajan olarak kullanılan 5-fluorourasilin (5-FU) HeLa, HT-29 ve C6 kanser hücrelerinin proliferasyonuna olan etkisi, BrdU Cell Proliferation ELISA yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Deney sonuçları, **K1** ve **K2**' nin HeLa ( $p < 0.05$ ), HT-29 ( $p < 0.05$ ) ve C6 ( $p < 0.05$ ) hücrelerinin çoğalmasını, kontrol bileşik 5-FU' ya göre çok daha fazla inhibe ettiğini göstermiştir (Şekil 4.58.).



Şekil 4.58. **K1**, **K2**,  $[Ag(CN)_2]^-$  ve 5-FU' nun HeLa, HT-29 ve C6 hücrelerine karşı antiproliferatif aktivitesi

ELISA yönteminde, DNA belirginleştirilerek kanser hücrelerinde bir çoğalmanın olup olmadığı hakkında bilgi sahibi olmamızı sağlar. Ortamda hücre çoğalması olursa bu çoğalma ile birlikte DNA sayısında artış gözlenecektir. Bu artış ne kadar az olursa, test maddelerinin kanser hücreleri üzerine etkisinin o kadar çok olduğu, dolayısıyla da hücre çoğalmasının azalması ya da durdurulmasındaki rolünün büyük olacağı anlamına gelmektedir.

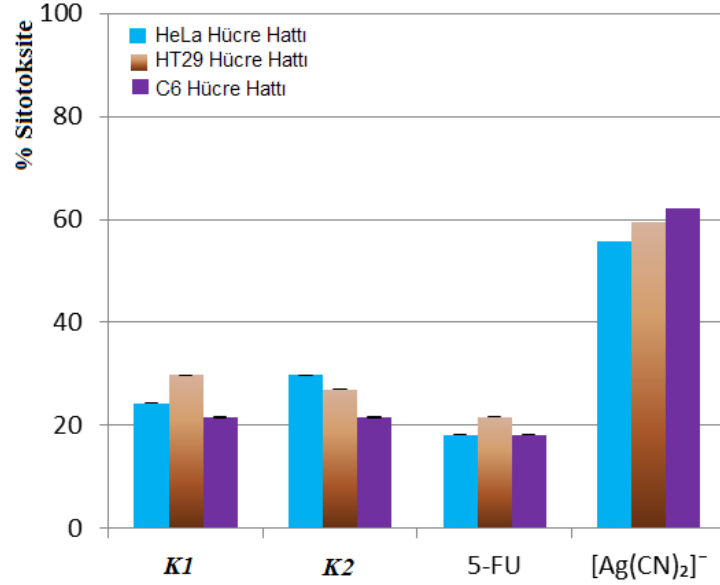
Şekil 4.58. incelendiğinde, **K1** ve **K2'** nin antiproliferatif etkilerinin, kanser tedavisinde kullanılmakta olan 5-FU' dan çok daha yüksek olduğu görülür. Bu etki oldukça ümitverici olmasına rağmen, literatür bilgileri Ag ve Ag içerikli maddelerin böyle bir etkisinin beklenen bir durum olduğuna işaret etmektedir. Bundan dolayı da, **K1** ve **K2'** de gözlemlenen birhayli önemli antiproliferatif etkinin kaynağı, kompleks yapıdaki  $[Ag(CN)_2]^-$  gurubuna ait olduğunu akla getirmektedir. Bunu belirlemek için yapılan çalışmalar (Şekil 4.58.) komplekslerdeki oldukça kaydadeğer antiproliferatif etkinin  $[Ag(CN)_2]^-$  merkezlerden kaynaklandığını ortaya çıkarmıştır. Bu sonuç, komplekslerin antikanser aktivite sergilemelerini değersiz kılması yanında, tezin ilerleyen sayfalarında da görüleceği üzere sitotoksite çalışmalarından ortaya çıkan verilerin yeni siyanido komplekslerin antikanser aktivitelerinin anlamlı ve ümit verici olduğunu göstermektedir. Sonuç olarak, *in vitro* olarak test edilen yeni  $[Ni(hydeten)_2Ag(CN)_2][Ag(CN)_2].H_2O$  (**K1**) ile  $[Cd_2(hydeten)_2Ag_4(CN)_8]$  (**K2**) ve sonuçları Ekler kısmında verilen **K3**, **K4**, **K5** ve **K6'** nin, hala günümüzde antikanser ajan olarak kullanılan 5-FU' dan istatistiksel anlamda daha yüksek antiproliferatif etki gösterdiği, dolayısıyla yüksek antikanser potansiyele sahip olduklarını göstermektedir.

#### 4.8.2. **K1 ve K2' nin, HeLa, HT-29 ve C6 Hücrelerine Karşı Sitotoksik Aktiviteleri**

**K1**, **K2** ve bunların yapılarındaki  $[Ag(CN)_2]^-$  iyonu ile kanser ilacı 5-FU' nun HeLa, HT-29 ve C6 hücreleri üzerine sitotoksik aktiviteleri LDH sitotoksisite deneyi ile karşılaştırmalı olarak test edilmiştir (Şekil 4.59.).

Elde edilen sonuçlar, **K1** ve **K2** ile hemen hemen aynı, hatta biraz fazla antiproliferatif aktiviteye sahip olan  $[Ag(CN)_2]^-$  iyonundan çok daha düşük sitotoksik aktiviteye sahip olduğunu göstermiştir. Bu sonuç, **K1** ve **K2'** nin antikanser aktivite

göstermesinin anlamını ortaya koymakla birlikte,  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  iyonunun bireysel değil de diğer metal içerikli kompleks gruplarına dizayn edilerek oluşturulan yeni yapılarda biyolojik aktivitelerin ortaya çıkmasına önemli katkılar sağladığını göstermektedir.



Şekil 4.59. **K1**, **K2**,  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  ve 5-FU'nun, HT-29, HeLa ve C6 hücreleri üzerine sitotoksik aktiviteleri. Büyüyen hücreler  $\text{IC}_{50}$ , **K1** konsantrasyonları (HeLa için 2.4  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , C6 için 2.3  $\mu\text{g}/\text{mL}$  ve HT-29 için 3.4  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ) ve **K2** konsantrasyonları (HeLa için 2.5  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , C6 için 2.4  $\mu\text{g}/\text{mL}$  ve HT-29 için 3.7  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ) gece boyunca 37°C de inkübe edildi ve sitotoksosite LDH sitotoksosite deneyi ile belirlendi

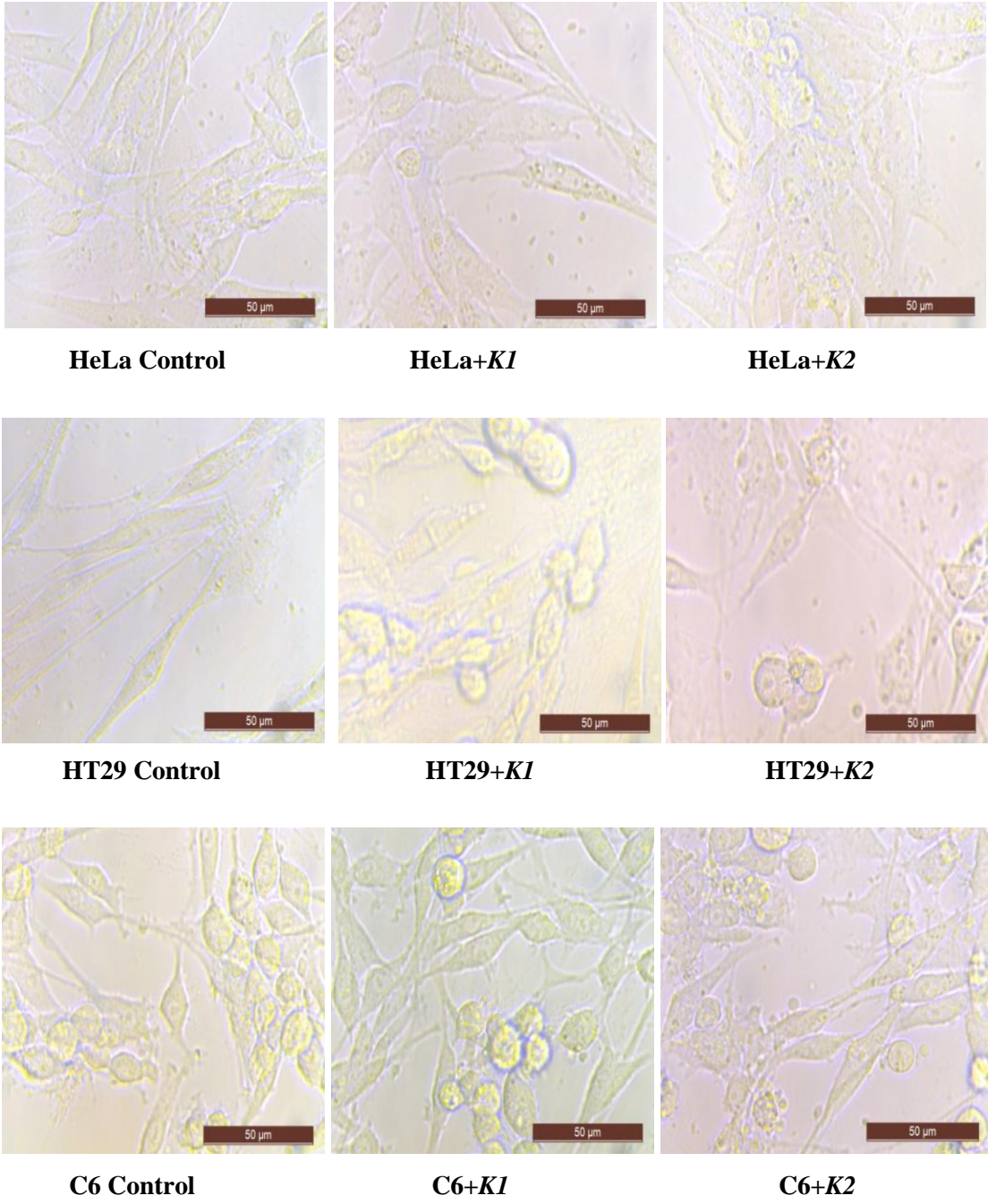
Bu komplekslerin yüksek antiproliferatif aktivitelerine karşılık düşük sitotoksisite kancer tedavisinde kullanılan ilaçlarda aranan önemli bir özelliktir. Bu komplekslerin yüksek antiproliferatif aktivite ve düşük sitotoksite özellikleri, hem kancer hücrelerinin çoğalmasını etkin bir şekilde durdurabilecekleri hem de normal hücrelere çok az toksik etki yapacakları anlamına gelmektedir. Düşük sitotoksisiteye sahip olan bu bileşiklerin, kancer hücrelerine sitostatik etki yaptıklarını yani hücre döngüsünü inhibe ederek hücrelerin çoğalmalarını durdukları sanılmaktadır. Ayrıca bu bileşiklerin sitostatik etkilerinin hücre döngüsüyle ilgili bazı genlerin ekspresyonlarının durdurulması ile gerçekleştiği tahmin edilmekle birlikte, bunların hangi genler olduğu henüz bilinmemektedir. Bununla ilgili çalışmaların *in vivo* olarak yapılması gerekmektedir.

Sonuç olarak, *in vitro* olarak **K1** ve **K2**' nin, test edilen tüm kanser hücre hatlarında, [Ag(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> iyonuna göre çok daha düşük seviyede ve 5-FU ile yaklaşık aynı seviyede sitotoksik aktiviteye sahip olduğunu göstermiştir.

#### 4.8.3. **K1 ve K2' nin HeLa, HT-29 ve C6 Hücre Morfolojileri Üzerine Etkisi**

Kanser hücrelerinde gözlemlenen morfolojik değişiklikler diğer birçok antikanser etkili bileşikte bulunmaktadı. Test maddelerinin hücre morfolojileri üzerine etki şiddeti, hücreye, bileşiklerin dozuna ve uygulama süresine bağlı olarak değişiklik gösterebilmektedir. Bu çalışmada IC<sub>50</sub> konsantrasyonlarda test edilen maddelerin hücrelerde meydana getirdiği morfolojik değişikliklerin tam mekanizması bilinmese de, özellikle hücrelerde yuvarlaklaşma, balonlaşma ve granüllü yapı oluşumu apoptoza giren hücrelerde gözlemlenen değişiklikler olduğundan, test maddelerinin bu hücrelerde apoptoza girdikleri şeklinde yorumlanabilir. Normal hücrelerde görülen programlanmış hücre ölümünün, genetik şifredeki değişiklikler nedeniyle birçok kanser türünde gerçekleşemediği bilinmekte olup, kanser hücresinde apoptozisi ortaya çıkaracak tedavi yöntemlerini bulmak büyük önem taşımaktadır. Genel olarak kemoterapik ilacın kanserli hücrelerde programlı hücre ölümü olarak bilinen apoptozisle sonuçlanan süreci başlatarak öldürdüğü sanılmaktadır (Zang ve ark. 2006).

Bu çalışmada, HeLa, HT-29 ve C6 kanser hücreleri ayrı ayrı **K1** ve **K2** ile muamele edilerek bunların hücre morfolojisi üzerine etkileri gözlemlenerek fotoğraflanmıştır. Bu maddeler hücre tipine göre değişiklik göstermişler ve genel olarak hücre sayıları ve plastik yüzeyden ayrılma oranlarına neden olmakla birlikte hücrelerde yuvarlaklaşma, balonlaşma, granüllü yapılanma veya kümeleşmeye sebep oldukları görülmüştür (Şekil 4.60.). Özellikle bu kompleksler yüksek dozlarda uygulandığında yüksek toksik etkileri dolayısıyla hücrelerin ölümüne sebep olurlar, bu da plastik yüzeyden tamamen ayrılma oranlarına neden olur ki bu istenmeyen bir durumdur. Sonuç olarak, test maddelerin düşük dozlarda kullanılarak hücrelerin morfolojisinde gösterdiği değişiklikler bu bileşiklerin antiproliferatif etkileri ile paralellik göstermektedir.

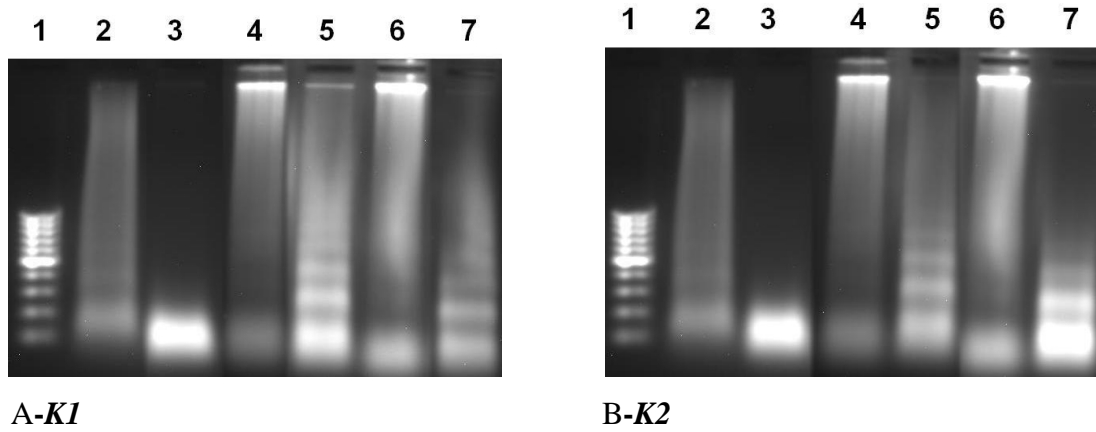


Şekil 4.60. *K1* ve *K2*'nin HeLa, HT-29, ve C6 hücre morfolojileri üzerine etkisi. Hücreler 37°C'de *K1* ve *K2*'nin IC<sub>50</sub> konsantrasyonları ile geceboyunca inkübe edilmiş ve dijital kamera bağlı mikroskopla (Leica IL) görüntülenmiştir.

#### 4.8.4. *K1* ve *K2*' nin Antikanser Etki Mekanizmalarının Belirlenmesi

Bir çok antikanser bileşiğin kanser hücrelerinin çoğalmasını apoptoz mekanizması vasıtasıyla durdukları bilinmektedir. Apoptozisin en önemli özgül yönü, DNA' nın Ca/Mg-bağımlı bir endonükleaz enzimle internükleozomal bölgelerden yaklaşık 180–200 baz çifti veya bunun katları boyutunda DNA parçaları oluşturacak şekilde parçalanmasıdır. Bu durum agaroz jel elektroforezinde merdiven görüntüsü imajının ortaya çıkmasına neden olur. Ama bu durum hücre tipine bağlı olarak değişebilir ya da sadece yaklaşık 50 kilo baz çifti (kbp) boyutunda bir DNA fragmentasyonu da görülebilir.

Bu çalışmada, *K1* ve *K2* antiproliferatif aktivitesi temelinde apoptoz mekanizmasının varlığı DNA bantlaşma (DNA laddering) deneyi ile araştırılmıştır. Bu amaçla, ilgili bileşiklerin IC<sub>50</sub> konsantrasyonları ile muamele edilen HeLa, HT-29 ve C6 hücrelerinden DNA izole edilerek, bu bileşiklerin bu hücredeki apoptotik etkileri hücre DNA' sındaki bantlaşmanın gözlemlenmesi ile belirlenmiş oldu (Şekil 4.61.).



Şekil 4.61. *K1* ve *K2*'nin DNA parçalanması üzerine etkisi. Katlanarak büyüyen HeLa, C6 ve HT-29 hücreleri 37°C'de gece boyunca inkübe edildi, DNA izolasyonu ve DNA parçalanması agaroz jel elektroforezi ile görüntülenmiştir. *K1* ve *K2* DNA parçalanmasına sebep olmuştur (A-*K1*; 1: DNA standardı; 2:HeLa kontrol; 3: HeLa+*K1*; 4:HT-29 kontrol; 5:HT-29+*K1*; 6:C6 Kontrol; 7:C6+*K1*. B-*K2*: 1:DNA standardı; 2:HeLa Kontrol; 3:HeLa+*K2*; 4:HT-29 Kontrol; 5:HT-29+*K2*; 6:C6 Kontrol; 7:C6+*K2*)

Şekil 4.61.' de de görüldüğü gibi komplekslerle muamele edilmemiş kontrol hücrelerden izole edilen DNA ile karşılaştırıldığında, madde uygulanan hücrelerden izole edilen DNA örneklerinde bariz bir bantlaşma görülmüştür. DNA bantlaşma testi sonuçları ile **K1** ve **K2** koordinasyon bileşiklerinin antiproliferatif etkilerini çok büyük olasılıkla apoptozis mekanizmasını uyararak gerçekleştirdiği şeklinde yorumlandı. Bu sonuçlar, bu bileşiklerin antiproliferatif aktivite ve morfolojik etki sonuçlarını açıkça desteklemektedir.

#### 4.9. Antibakteriyel Çalışma

Günümüzde birçok antibakteriyel mücadelede bitkisel kökenli bileşenlerin yanı sıra laboratuvar ortamında sentezlenmiş olan sentetik maddelerde bulunmaktadır. Klasik kemoterapötik ajanlara karşı gelişen dirençli bakteri tür sayısının artması ve özellikle penisiline dirençli bakteri suşlarına (bakteri topluluğu) sıkça rastlanması bu bileşiklerin ve sentetik maddelerin kullanımını yararsız hale getirmektedir. Gelişen teknolojiye antibakteriyel etkiye sahip sentetik maddeler kullanılması, bakterileri inhibe edebildiği için dirençlilik gösteren bakteri türlerini kontrol altına alabilme yeteneğine sahiptirler. Son yıllarda artan hastalıklara karşı sentetik yapıli ilaçların, terapötik maddelerin yetersiz kalması ve yan etkilerinin görülmesi alternatif çözümler aramaya ya da gözlemlenen yan etkilerin nasıl ortadan kaldırılacağı konusunda çalışmaları arttırılmıştır.

Bu bölümde, sentezlenen komplekslerin (**K1-K13**), antibakteriyel çalışmaları incelendi. Çalışmada kullanılmış olan bakterilere karşı koordinasyon bileşiklerinin antibakteriyel aktiviteleri Disk Difüzyon Metoduna göre araştırıldı. Etkisi araştırılan bu koordinasyon bileşiklerinin test mikroorganizmalarına karşı göstermiş oldukları antibakteriyel etkilerinin mikroorganizmalar arasında farklılık gösterdiği belirlenmiştir. Analiz sonucunda bu komplekslerin bakteriler üzerinde en az antibiyotikler kadar etkin olduğu anlaşıldı.

### Mikroorganizmalar

Çalışmada kullanılan mikroorganizmalar Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Biyoloji Bölümü Mikrobiyoloji Laboratuvarı Kültür Koleksiyonundan alınmıştır. Araştırmada kullanılan bakteri türleri standart türlerdir.

#### Bakteriler:

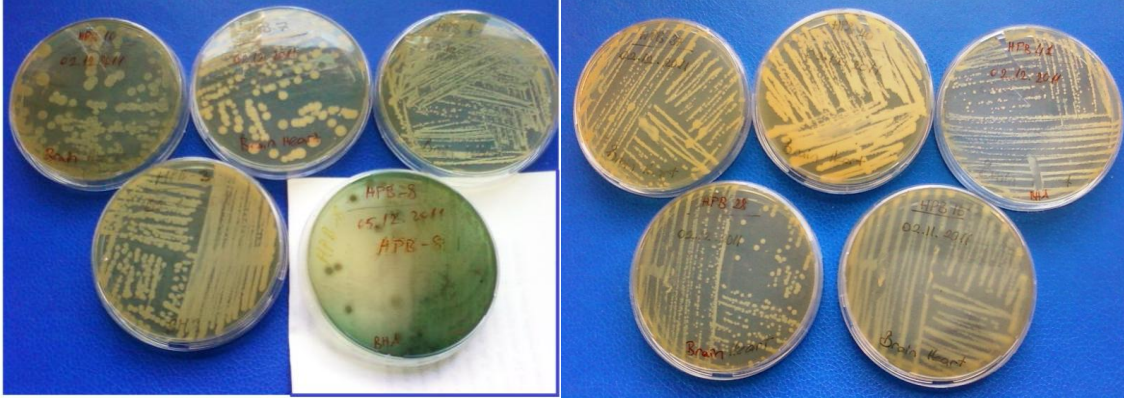
HPB-1	S.Aureus	ATCC 29213
HPB-3	Bacillus Subtilis	ATCC 6633
HPB-8	E.Coli	AÜ Tıp 111
HPB-10	Bacillus Cereus	DSM 4312
HPB-15	Enterobacter Aerogenes	AÜ Tıp 2924
HPB-28	Salmonella Gallinarum	
HPB-37	Pseudomonas Aureginosa	ATCC 27859
HPB-40	Salmonella Enteritidis	ATCC 13076
HPB-41	Streptococcus Pyogerez	ATCC 176

### Besiyerler ve Kimyasallar

Nutrient Agar (NA) ve Brain Heart Agar (BHA) besiyerleri ile metanol, distile su, sulbactam cefoperazona (SCF, antibiyotik) kullanılmıştır.

### Saf Mikroorganizma Kültürleri

Daha önceden hazırlanmış olan BHA besiyerinin bulunduğu petrilere 133µl olacak şekilde 1/10' luk seyreltilmiş bakteri süspansiyonundan inokule edilmiştir. Bu işlemden sonra eküvyonla petrilere bakteriler ekilmiştir (Şekil 4.62.)



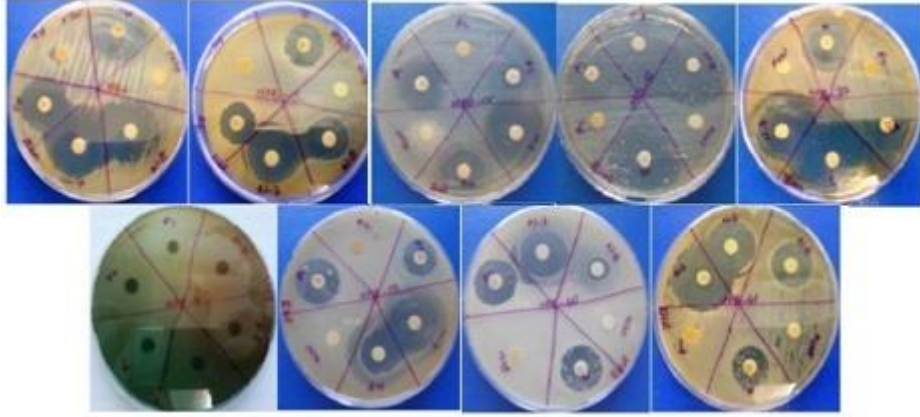
Şekil 4.62. Saf kültürden yetiştirilen bakteriler (HPB:1-3-7-8-10) ve (HPB:15-28-37-40-41)

#### 4.9.1. Bakteriler Üzerinde Oluşan Disk Difüzyon Zonlarının İncelenmesi

Son yıllarda artan hastalıklara karşı sentetik yapılu ilaçların, terapötik maddelerin yetersiz kalması ve yan etkilerinin görülmesi alternatif çözümler aramaya ya da gözlemlenen yan etkilerin nasıl ortadan kaldırılacağı ile ilgili çalışmalar arttırılmıştır. Buradan yola çıkarak  $[Ag(CN)_2]$  içerikli yeni komplekslerin insan vücudunda hastalık yapan bazı gram pozitif ve gram negatif bakteri üzerindeki antibakteriyel etkileri araştırıldı. Disk difüzyon metodu kullanılarak yapılan bu çalışmada, disklere ayrı ayrı olmak üzere birçok madde emdirildi. Bu maddeler kompleks maddeler, pozitif ve negatif kontrollerdir. Pozitif kontrol olarak kullanılan antibiyotik disklerin amacı, antibakteriyel özellikleri incelenecek olan koordinasyon bileşiklerinin oluşturduğu inhibisyon zon ölçümlerini karşılaştırmaktır. Bu yolla, belirli miktarda kullanılan koordinasyon bileşiklerinin etki dereceleri hakkında bilgi sahibi olunabilir. Negatif kontrolün (KCN) kullanım amacı ise, sentezlenen koordinasyon bileşiklerinin yapısında siyanido gruplarının bulunmasıdır. Disklere emdirilen koordinasyon bileşiklerinin oluşturduğu inhibisyon zonları ile kontrol maddesi KCN'nin var sa etki zonlarının karşılaştırılması, KCN'nin ve siyanido komplekslerinin çalışılan bakteriler üzerindeki etkilerini ortaya konması açısından önemli olduğu, dolayısıyla da komplekslerin antibakteriyel testlerinin önemini ne olacağını göstermektedir.

Çok eski çağlardan beri  $Ag^I$  içerikli maddelerin tedavi amaçlı kullanıldığı bilinmektedir. Fakat literatürde  $Ag^I$  içerikli maddelerin antibakteriyel çalışmalarına pek

raslanmamaktadır. Yeni  $[Ag(CN)_2]^-$  içerikli komplekslerin antibakteriyel test sonuçları ilginç ve şaşırtıcıdır.  $[Ni(hydeten)_2Ag(CN)_2][Ag(CN)_2].H_2O$  (**K1**) ve  $[Ni(bishydeten)_2Ag(CN)_2][Ag(CN)_2].H_2O$  (**K3**) koordinasyon bileşiklerinin dokuz farklı hastalık yapıcı bakteri üzerinde gösterdikleri etki zonları Şekil 4.63.' de görülmektedir.



Şekil 4.63. **K1** ve **K3** komplekslerinin bakteriler üzerinde oluşan inhibisyon zonları (HPB: 1-3-8-10-15 28-37-40-41)

Bu maddelerin etki zonlarına bakıldığında **K1** ve **K3**' ün en az kullanılan SCF antibiyotiği kadar etkin olduğu görülmüştür (Çizelge 4.22.). Hatta **K1**' in hem **K3**' e hem de pozitif kontrol olarak kullanılan SCF' ye göre çalışılan bakteriler üzerindeki antibakteriyel aktivitesinin daha fazla olduğu görülmüştür. İlginç bir şekilde **K3** bileşiği HPB-1 ve HPB-28 bakteriler üzerine difüze olurken, bakteriler bileşiğe karşı direnç mekanizmasını değiştirerek küçük koloniler halinde canlılıklarını sürdürdüğü görülmüştür. Ayrıca **K1** ve **K3** bileşikleri HPB-3, HPB-10, HPB-15 ve HPB-37 bakterilerini de kademeli olarak öldürmüştür.  $[Ag(CN)_2]^-$  iyonu içeren bileşiklerin bakteriler üzerindeki etkilerinin  $CN^-$  den kaynaklanıp kaynaklanmadığını anlamak için negatif kontrol olarak KCN çözeltisi de test edilmiştir. Beklenenin aksine KCN bakteriler üzerinde herhangi bir etki göstermemiştir. Bu durum, yeni siyanido komplekslerinin olağanüstü antibakteriyel aktiviteleri üzerinde siyanido gruplarının bir etkisinin olmadığı şeklinde yorumlanabilir.

Tez kapsamında sentezlenen diğer siyanido komplekslerin benzer antibakteriyel aktivite sonuçları ve inhibisyon zon görüntüleri Ekler kısmında (EK B)' de verilmiştir.

Çizelge 4.22. Komplekslerinin bakteriler üzerinde oluşturdıkları disk difüzyon zon çapları (mm)

Bakteriler	Test materyallerinin etki zonları (mm)														
	KCN	SCF	<i>K1</i>	<i>K2</i>	<i>K3</i>	<i>K4</i>	<i>K5</i>	<i>K6</i>	<i>K7</i>	<i>K8</i>	<i>K9</i>	<i>K10</i>	<i>K11</i>	<i>K12</i>	<i>K13</i>
<b>HPB-1</b>	-	22	30	26	29	-	31	18	37	25	30	16	26	31	33
<b>HPB-3</b>	-	19	26	27	18	12	30	14	27	31	34	23	25	30	35
<b>HPB-8</b>	-	21	29	23	25	12	30	19	32	30	29	19	35	29	39
<b>HPB-10</b>	-	30	35	30	31	10	34	20	30	34	36	29	30	28	35
<b>HPB-15</b>	-	31	29	24	25	-	28	15	22	20	25	26	30	27	35
<b>HPB-28</b>	-	30	47	36	40	11	43	17	35	35	37	19	25	35	41
<b>HPB-37</b>	-	15	41	28	32	-	30	-	30	30	30	30	31	27	35
<b>HPB-40</b>	-	22	29	28	23	-	35	18	30	33	36	30	31	35	45
<b>HPB-41</b>	-	20	26	13	20	-	24	15	32	29	26	24	30	30	40

#### 4.9.2. MIC Sonuçları

Bakteriler üzerinde antibiyotik olarak kullanılan maddelerin en önemli özelliği olabildiğince düşük dozlarda bile etkili olmasıdır. Yüksek dozlar zararlı organizmaları yok edebileceği gibi diğer organizmalarında zarar verebilir. Bu istenmeyen durumu ortadan kaldırmak için antibiyotik olarak kullanılacak maddelerin Minimum İnhibisyon Konsantrasyonlarına (MIC) bakılır. MIC deneyi test maddelerinin ne kadar seyreltik konsantrasyonda bakteri üremesini engellediğini gösteren bir deneydir. Sentezini gerçekleştirdiğimiz onüç (**K1-K13**) kompleksin bakteriler üzerindeki kayda değer sonuçlarını disk difüzyon testi ile görmekteyiz.

Komplekslerin MIC değerlerine bakıldığında ise pozitif kontrol olarak kullanılan SCF'ye kıyasla daha seyreltik durumda bile bakteriler üzerinde etkili olduğu görülmektedir (Çizelge 4.23.). Özellikle  $[\text{Cd}(\text{edbea})_2][\text{Ag}(\text{CN})_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**K12**) ve  $[\text{Cd}(\text{edbea})\text{Ag}_3(\text{CN})_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**K13**) (*Patent Başvuru No: 2012/08885, Patent Evrak No: 2012-G-257289*) maddeleri 1/32 ve 1/64'lük seyreltmelerde dahi bakteri çoğalmasını engellemiştir. Bu sonuçlar SCF'nin 1/4 ve 1/16'lık seyreltmelerinin yanında çok iyi sonuçlardır. Onüç kompleksten sadece  $[\text{Cu}(\text{bishydeten})_2\text{Ag}_2(\text{CN})_4]$  (**K4**)'ün MIC değerleri SCF'ye kıyasla düşük çıkmıştır.

Sonuç olarak bu komplekslerle ilgili *in vitro* olarak yapılan antibakteriyel test sonuçları, bunların insan vücudunda hastalık yapan bakteriler üzerinde etkili oldukları ve çok düşük konsantrasyonlarda bile bakteri üremesini engelledikleri, dolayısıyla antibiyotik olarak kullanılma potansiyellerinin mümkün olacağını göstermektedir. Bu kayda değer sonuçlar yanında yapılacak *in vivo* çalışmalar, yeni siyanido komplekslerin antibakteriyel kullanımlarına yönelik öneminin ne olduğu daha kesin olarak açığa çıkarılabilecektir.

Çizelge 4.23. Komplekslerin ve SCF antibiyotiğinin MIC değerleri

<b>Bakteri</b>	<b>Minimum İnhibisyon Konsantrasyonu (1000 µg/mL)</b>											
	<i>K1</i>	<i>K2</i>	<i>K3</i>	<i>K4</i>	<i>K5</i>	<i>K6</i>	<i>K9</i>	<i>K10</i>	<i>K11</i>	<i>K12</i>	<i>K13</i>	<b>Pozitif Kontrol (SCF)</b>
<b>HPB-1</b>	62.50	62.50	250	1000	62.50	62.50	62.50	125	62.50	31.25	15.62	250
<b>HPB-3</b>	62.50	31.25	125	125	15.62	62.50	31.25	250	31.25	31.25	15.62	500
<b>HPB-8</b>	15.62	31.25	250	125	31.25	62.50	31.25	250	31.25	31.25	15.62	250
<b>HPB-10</b>	62.50	62.50	500	250	62.50	62.50	62.50	31.25	125	62.50	31.25	500
<b>HPB-15</b>	31.25	31.25	125	1000	31.25	15.62	125	125	31.25	125	31.25	62.5
<b>HPB-28</b>	31.25	15.62	125	250	15.62	15.62	31.25	125	62.50	62.25	15.62	62.5
<b>HPB-37</b>	62.50	62.50	250	1000	62.50	62.50	62.50	62.50	62.50	62.25	31.25	500
<b>HPB-40</b>	125	15.62	250	1000	15.62	62.50	62.50	62.50	15.62	125	31.25	500
<b>HPB-41</b>	125	62.50	125	1000	62.50	31.25	125	125	62.50	62.25	15.62	250

## 5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

### 5.1. Sonuçlar

Bu çalışmada, *hydeten*, *bishydeten*, *N-bishydeten* ve *edbea* ligantları kullanılarak onüç yeni siyanido kompleksi sentezlendi. Element analizi, termik analiz ve *FT-IR* spektrumu sonuçlarına dayanılarak oluşan komplekslerin çeşitli yapılar sergilediği tahmin edildi. Ayrıca *X-ışını* tek kristal analizi ile **K2**, **K5**, **K9**, **K12** komplekslerin sırasıyla  $[\text{Cd}_2(\text{hydeten})_2\text{Ag}_4(\text{CN})_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cd}(\text{bishydeten})_{0.5}]_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cd}(\text{N-bishydeten})_4][\text{Ag}(\text{CN})_2]_8[\text{Ag}(\text{CN})_2]$  ve  $[\text{Cd}_2(\text{edbea})_2][\text{Ag}(\text{CN})_2]_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 'nun kapalı formülüne sahip olduğu anlaşıldı. Diğer taraftan, element analizi ve termik analiz sonuçlarının birlikte değerlendirilmesiyle  $[\text{Ni}(\text{hydeten})_2\text{Ag}(\text{CN})_2][\text{Ag}(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Ni}(\text{bishydeten})_2\text{Ag}(\text{CN})_2][\text{Ag}(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  ve  $[\text{Cu}(\text{edbea})\text{Ag}_2(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$  komplekslerinin de örgü suları içerdikleri tespit edildi.

Elde edilen  $\text{Cd}^{\text{II}}$  kompleksleri açık havada bırakılması durumunda kararlılıklarını koruyamadıkları,  $\text{Zn}^{\text{II}}$  ve  $\text{Cd}^{\text{II}}$  kompleksleri dışında tüm komplekslerin kendine özgü renklerinin bulunduğu ve su, alkol ve DMSO gibi sık kullanılan çözücülerde komplekslerin çoğunun çözündükleri anlaşıldı.

Komplekslerin genel olarak benzer *FT-IR* spektrumları gösterdikleri belirlendi. Her bir disiyanoarjenat esaslı kompleksinin *FT-IR* spektrumunda, nötral amin türevi ve siyanido ligantlarının karakteristik pikleri konumlarında oluşan kaymalar ve yarımlarla gözlemlendi. Komplekslerin siyanido grupları, köprü siyanido gruplarının varlığı ve sayısına da bağlı olarak  $2177\text{-}2121\text{ cm}^{-1}$  aralığında tek, iki veya üçe yarılmış pikler halinde ortaya çıktı.

Termik analiz çalışmaları, yeni siyanido komplekslerin ayırtedilemeyen ve çok basamaklı ayrışmayla ısıl bozunmaya uğradıklarını ortaya çıkardı. Termal ayrışmada beklendiği üzere; ilk önce varsa yapıdan örgü sularının, daha sonra nötral ligant(lar)ın, arkasından anyonik siyanido gruplarının ayrıştığı ve ısıl bozunmanın sonunda da metallere karşılık gelen bir kalıntının ele geçtiği görüldü. Genel olarak *hydeten*, *bishydeten* ve *edbea* içeren komplekslerin termik kararlılıklarının *N-bishydeten*'li analoglarından daha düşük olduğu ve ligant sayısının artışı, komplekslerin termik kararlılığı üzerinde genelde azaltıcı bir etkiye neden olduğunu ortaya çıkardı.

Her ligant grubundan birer kompleksin X-ışını tek kristal yapıları aydınlatıldı. Komplekslerin tümünün yapısında siyanido köprülerinin ve karakteristik Ag...Ag etkileşimlerinin (arjentofilik etkileşim) varlıkları tespit edildi. Ayrıca, literatür bilgileri ışığında iki veya dört dişli ligant olarak davrandığı kompleksleri bulunan *hydeten*, *bishydeten*, *N-bishydeten* ve *edbea*'nın, bu çalışmada elde edilen komplekslerinde de benzer koordinasyon davranışı sergiledikleri görüldü. Analiz sonucunda;  $[Cd_2(hydeten)_2Ag_4(CN)_8].H_2O$  (**K2**),  $[Cd(bishydeten)_{0.5}]_2[Ag(CN)_2]_4.3H_2O$  (**K5**),  $[Cd(N-bishydeten)]_4[Ag(CN)_2]_8[Ag(CN)]_2$  (**K9**) ve  $[Cd_2(edbea)_2][Ag(CN)_2]_2.H_2O$  (**K12**) bileşimlerindeki komplekslerin farklı yapılarda oldukları ortaya çıktı. Bu komplekslerden (**K2**) göz önüne alındığında, dönüşümlü olarak iki farklı  $[Ag(CN)_2]^-$  birimiyle köprülenen  $Cd^{II}$  iyonlarına koordine olan *hydeten*'in iki dişli (*N*-, *N'*-) davrandığı ortaya çıktı. Ayrıca zincirler arasında meydana gelen siyanido köprülerinin ve arjentofilik etkileşimlerin kompleksde 3D yapının oluşmasını sağladığı görüldü. *bishydeten* kompleksi ise diğer komplekslerden farklı bir bağlanma sergilediği, iki ucuyla (*N*-, *N'*-) ikincil metale koordine olurken, diğer verici (*O*-, *O'*-) uçları ile de iki metal arasında “asma köprü”ye benzer bir bağlanma koordinasyonu oluşturduğu görüldü. Tüm siyanido gruplarının köprü konumunda bulunması ve Ag...Ag etkileşimleri, yapının paketlenmesinde ve kompleks kararlılığında önemli bir etki sağladı. *N-bishydeten* kompleksi incelendiğinde ise, *N-bishydeten*'in dört dişli (*N*-, *N'*-, *O*-, *O'*-) davrandığı, tüm siyanido gruplarının köprü konumunda bulunduğu, yine köprü siyanido grupları ve Ag...Ag etkileşimleri ile 3D ağlarla kararlı bir yapının ortaya çıktığı görüldü. *edbea* içeren kompleksin X-ışını tek kristal yapısı incelendiğinde ise, diğer üç polimerik yapıdan farklı olarak kompleksin monomerik tuz formunda olduğu ortaya çıktı. Bu yapıda, iki *edbea* dört verici ucunu da (*N*-, *N'*-, *O*-, *O'*-) kullanarak  $Cd^{II}$  iyonunda sekiz koordinasyonlu ikikepli üçgenpirizma geometrisinde polihedral katyonik bir yapının oluşması sağlanırken,  $[Ag(CN)_2]^-$  anyonik birimlerle de nötral monomerik bir yapının meydana geldiği görüldü.

Çalışmada sentezlenen tüm komplekslerin X-ışını tek kristal analizi için uygun kristalleri elde edilememiştir. Ancak element analizleri, IR ve termik analiz sonuçları, kristal yapıları aydınlatılan komplekslerin geometrileri ve literatürde yer alan benzer komplekslerin yapıları da gözönünde bulundurularak uygun kristalleri elde edilemeyen komplekslere bazı yapılar önerildi. Örneğin,  $Ni(N-bishydeten)^{2+}$  tuğla birimiyle

sentezlenen kompleksin *IR* spektrumunun  $\text{Cu}(\text{N-bishydeten})^{2+}$  ve  $\text{Zn}(\text{N-bishydeten})^{2+}$  birimlerinin kullanıldığı komplekslerle benzer olduğu gözlemlendi. Bu gözlemlerle, tez kapsamındaki bazı komplekslerin  $[\text{M}(\text{N-bishydeten})\text{Ag}_3(\text{CN})_5]$  (M=  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Zn}^{\text{II}}$ ) kapalı formülüne sahip olacakları öngörülerek element ve termik analiz sonuçlarıyla da bu öngörü desteklendi.

“Tuğla” bileşeninde  $\text{Cu}^{\text{II}}$  iyonları bulunan komplekslerin *EPR* spektrumları alındı. Bu spektrumların incelenmesi neticesinde, tetragonal uzamaya maruz kalmış  $\text{Cu}^{\text{II}}$  iyonlarının oktahedral merkezlere ( $D_{4h}$ ) yerleştiği ve paramanyetik elektronun temel halinin  $d_{x^2-y^2}$  ( $^2B_{1g}$ ) olduğu belirlendi.

Paramanyetik merkez içeren komplekslerin moleküler mıknatıs yapımında kullanılabilirliğinin anlaşılması için 10 ve 300 K’ de manyetik duyarlılık ölçümleri gerçekleştirildi. Bu ölçümler sonucunda, 20 K sıcaklığa kadar  $[\text{Ni}(\text{edbea})\text{Ag}_3(\text{CN})_5]$  kompleksin molekül-içi ferromanyetik etkileşime, 20 K’ den sonra moleküller-arası antiferromanyetik etkileşime uğradığı tespit edildi.  $[\text{Cu}(\text{edbea})\text{Ag}_2(\text{CN})_4]$  kompleksi normalin altında (subnormal) bir manyetik moment özellik ( $\mu_{\text{eff}} = 1,18 \text{ BM}$ ) gösterirken, diğer tüm komplekslerin ise normal manyetik moment değerlerine sahip oldukları görüldü.  $[\text{Ni}(\text{bishydeten})_2\text{Ag}(\text{CN})_2][\text{Ag}(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}(\text{bishydeten})_2\text{Ag}_2(\text{CN})_4]$ ,  $[\text{Ni}(\text{N-bishydeten})_3][\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$  ve  $[\text{Cu}(\text{N-bishydeten})\text{Ag}_3(\text{CN})_5]$  komplekslerinde sıcaklıktan bağımsız paramanyetizm ( $\alpha$ ) gözlemlenirken, diğer komplekslerde böyle bir etkinin varlığı tespit edilmedi.

$[\text{Ni}(\text{hydeten})_2\text{Ag}(\text{CN})_2][\text{Ag}(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cd}_2(\text{hydeten})_2\text{Ag}_4(\text{CN})_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$  ve diğer komplekslerinin HeLa, HT-29 ve C6 hücrelerine karşı antiproliferatif aktivitesinin, kontrol ilacı F-5U’ ya göre daha yüksek olduğu, çok düşük dozlarda ( $1,5 \mu\text{g/ml}$ ) bile etki gösterdiği tespit edildi. İlave olarak, sitetoksik sonuçlar bu komplekslerin sitetoksik aktivitelerinin kemoterapik ajan olan F-5U’ nun sitetosite değerine çok yakın olduğu, sonuç olarak da, bu komplekslerin hem yüksek antiproliferatif aktivite hem de uygun sitetoksik değerleri ile anti kanser ilaç potansiyeline sahip moleküller olabileceğini gösterdi .

*In vitro* çalışmalarla ortaya çıkan antibakteriyel aktivitelerine bakıldığında da, komplekslerin insan vücudunda hastalık yapan bakteriler üzerinde oldukça etkili oldukları Disk Difüzyon ve MIC sonuçları ile ortaya çıktı. Çok seyreltik durumlarda

bile SCF' ye kıyasla bakteri çoğalmasını engelleyen bu kompleksler antibiyotik olarak kullanılma potansiyeline sahip olabilecekleri söylenebilir.

## 5.2. Öneriler

Farklı çözücü karışımları, koşullar ve yöntemler denenerek tez çalışmasında X-ışını tek kristal yapısı aydınlatılmayan komplekslerin uygun kristalleri elde edilmeye çalışılabilir. Ayrıca, toz kristal olarak elde edilen komplekslerin kararlılık sabitleri belirlenerek ligandın metale kaç dişli davrandığı belirlenebilir.

Bu çalışmada kullanılan ligantlar ve 6. periyot geçiş metalleri kullanılarak koordinasyon sayısı daha yüksek kompleksler hazırlanıp, bu komplekslerin kullanım alanları incelenebilir.

Literatürde  $Ag^I$  merkezli komplekslerin lüminesans özellik sergiledikleri bilinmektedir Bu sebeple bu tezde sentezlenen  $[Ag(CN)_2]^-$  içeren komplekslerin lüminesans özellikleri incelenebilir.

Paramanyetik atom bulunduran ( $Ni^{II}$  ve  $Cu^{II}$ ) komplekslerin elektriksel iletkenlikleri ölçülerek iletken ya da yarı iletken özellikleri ortaya konabilir.

Literatür bilgileri ışığında  $[Ag(CN)_2]^-$  içeren siyanido komplekslerin içerme bileşik (inklüzyon ve klatral bileşikler) özellikleri dolayısıyla yeni siyanido komplekslerin; iyon değiştirici, moleküler elek veya gaz depolama materyaller olarak kullanılabilirlikleri araştırılabilir.

*Cis*-platin gibi platin içeren kompleksler ve bunun türevleri antikanser aktivitesi en çok çalışılan komplekslerdir. Platin içermeyen pek çok  $Ag^I$  kompleksinin antikanser aktiviteleri bilinmemektedir. Bu tezde sentezlenen  $[Ag(CN)_2]^-$  içerikli komplekslerin ileri düzey antikanser çalışmaları (*in vivo*) araştırılarak antikanser ilaç potansiyelleri ortaya çıkarılabilir.

Yeni siyanido komplekslerin hastalık yapıcı bakteriler üzerinde *in vivo* olarak ileri düzey antibakteriyel çalışmaları yapılarak bu alanda kullanılan antibiyotiklere alternatif ilaçlar olup olamayacakları tespit edilebilir.

*İn vitro* olarak antikanser ve antibakteriyel özellikleri araştırılan bu komplekslerin insan, hayvan ve bitki patojenlerinde antifungal aktiviteleri araştırılabilir ve bu sayede antifungal olarak potansiyelleri de açığa çıkarılabilir.

## KAYNAKLAR

- Abrahams, B.F., Hoskins, B.F., Robson, R., 1990. A honeycomb form of cadmium cyanide. A new type of 3D arrangement of interconnected rods generating infinite linear channels of large hexagonal cross-section. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 60-61.
- Abu-Shandi, K., Winkler, H., Wu, B., Janiak, C., 2003. Open-framework iron phosphates: Syntheses, structures, sorption studies and oxidation catalysis. *Cryst. Eng. Comm.*, 5, 180-189.
- Akyüz, S., Dempster, A.B. and Morehouse, R.L., 1974. Host guest interaction and the stability of Hofmann-type benzene and aniline clathrates studied by IR spectroscopy. *Spectrochim. Acta*, 30A, 1989-2004.
- Akyüz, S., Dempster, A.B., Morehouse, R.L., Suzuki, S., 1973. An infrared and Raman spectroscopic study of some metal pyridine tetracyanonickelate complexes. *Journal of Molecular Structure*, 17, 105-125.
- Altabef, A.B., Brandán, S.A., Katz, N.E., 1985. Synthesis and spectral properties of a new binuclear iron complex: The ion tetracyano(4-cyanopyridine)ferrate(II)- $\mu$ -cyano-pentacyanoferrate(II). *Polyhedron*, 4, 227-231.
- Alvarez, S., López, C., Bermejo, M.J., 1984. C-N stretching force constants in cyano complexes: General trends for polycyano, mixed-ligand and cyano-bridged complexes. *Transition Met. Chem.*, 9, 123-126.
- Anonim, 2013a, Prussian Blue. [http://en.wikipedia.org/wiki/Prussian\\_blue](http://en.wikipedia.org/wiki/Prussian_blue) (20.09.2013).
- Anonim, 2013b, N-(2-hydroxyethyl)ethylenediamine[2-(2-aminethylamine)-etanol] <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?lang=en>
- Anonim, 2013c, N,N'-Bis(2-hydroxyethyl)ethylenediamine. [http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?lang=en&N4=268879|ALDRICH&N5=SEARCH\\_H\\_CONCAT\\_PNO|BRAND\\_KEY&F=SPEC](http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?lang=en&N4=268879|ALDRICH&N5=SEARCH_H_CONCAT_PNO|BRAND_KEY&F=SPEC). (20.09.2013).
- Anonim, 2013d, N,N-bis(2-hydroxyethyl) ethylenediamine. <http://www.alfa.com/en/GP100W.pgm?DSSTK=032312&rnd=530469895>. (20.09.2013)
- Anonim, 2013e, 2,2'-(Ethylenedioxy)bis(ethylamine). [http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?lang=en&N4=385506|ALDRICH&N5=SEARCH\\_CONCAT\\_PNO|BRAND\\_KEY&F=SPEC](http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?lang=en&N4=385506|ALDRICH&N5=SEARCH_CONCAT_PNO|BRAND_KEY&F=SPEC). (20.09.2013).
- Anonim, 2013f. Single-crystal X-ray Diffraction. [http://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/techniques/SXD.html](http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SXD.html). (20.09.2013).
- Anonim, 2013g. X-ray crystallography. [http://en.wikipedia.org/wiki/X-ray\\_crystallography](http://en.wikipedia.org/wiki/X-ray_crystallography). (20.09.2013).
- Aslan Korkmaz, Ş., 2013. *N,N-bis(2-hidroksietil)etilendiamin* İçeren Tetra- ve Hekzasiyanidometalatlı Yeni Koordinasyon Bileşiklerinin Sentezi, Çeşitli Özellikleri ve Katalitik Uygulamaları. Doktora, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Tokat.
- Aslan Korkmaz, Ş., Karadağ, A., Korkmaz, N., Andaç, Ö., Gürbüz, N., Özdemir, İ., Topkaya R., 2013. *J. Coord. Chem.*, xx, xxx-xxx (Tez makalesi).
- Aslan, Ş., 2008. *N,N-Bis(2-hidroksietil)etilendiaminli Bimetalik Siyanido Komplekslerinin Sentezi, Spektroskopik, Voltametrik ve Termik Özelliklerinin İncelenmesi*. Yüksek Lisans, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Tokat.
- Asseline, U., Chassignol, M., Draus, J., Durand, M., Maurizot, J., 2003. Synthesis and

- Properties of Oligo-2'-deoxyribonucleotides Containing Internucleotidic Phosphoramidate Linkages Modified with Pendant Groups Ending with either Two Amino or Two Hydroxyl Functions. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 11, 3499–3511.
- Batten, S.R., Neville, S.M., Turner, D.R. 2009. *Coordination Polymers Design, Analysis and Application*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK.
- Bellouard, F., Clemente-León, M., Coronado, E., Galán-Mascarós, J.R., Gómez-García, C.J., Romero, F., Dunbar K.R., 2002. Unusual Magnetic Behavior in the Layered Ferromagnet  $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . *Eur. J. Inorg. Chem.*, 7, 1603-1606.
- Bhattacharjee, A., Miyazaki, Y., Nakazawa, Y., Koner, S., Iijima, S., Sorai, M., 2001. Study of the magnetic phase transition in a cyanide-bridged molecule-based material:  $[\text{Mn}(\text{cyclam})][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (cyclam=1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane). *Physica B*, (305), 56-64.
- Bıyık, R., 2006. Değişik Fiziksel Şartlar Altında Yapılan Geçiş Metal İyon Katkılandırımlarının EPR İncelemesi. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Bölümü, Samsun.
- Bronson, R.T., Michaelis, D.J., Lamb, R.D., Hussein, G.A., Farnsworth, P.B., Linford, M.R., Izatt, R.M., Bradshaw, J.S., Savage, P.B., 2005. Efficient Immobilization of a Cadmium Chemosensor in a Thin Film: Generation of a Cadmium Sensor Prototype. *Org. Lett.*, (7), 1105-1108.
- Bruijninx, P.C.A.; Sadler, P.J., 2008. New trends for metal complexes with anticancer activity. *Curr. Opin. Chem. Biol.* (12), 197.
- Burger, N., Hankonyi, V., Smeri, Z., 1989. A new cyano-bridged binuclear complex of pyridine-2-aldoxime with pentacyanoferrate(II) ions. *Inorg. Chim. Acta*, 165, 83-85.
- Černák, J. and Abboud, K.A., 2000.  $\text{Ni}(\text{bipy})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ , a new type of one-dimensional square tetracyano complex. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, (56), 783-785.
- Černák, J. and Abboud, K.A., 2000.  $\text{Ni}(\text{bipy})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ , A new type of one-dimensional square tetracyano complex. *Acta Cryst.*, (C56), 783-785.
- Černák, J., Abboud, K.A., Chomič, J., Meisel, M.W., Orendáč, M., Orendáčová, A., Feher, A., 2000.  $\text{Ni}(\text{tn})_2\text{Ag}_2(\text{CN})_4$  and  $\text{Cu}(\text{tn})_2\text{Ag}_2(\text{CN})_4$  (tn=1,3-diaminopropane) preparation, crystal structure, magnetic and spectral properties *Inorganica Chimica Acta*. (311) 126–132
- Černák, J., Chomič, J., Gravereau, P., Orendáčová, A., Orendáč, M., Kováč, J., Feher, A., Kappenstein, C., 1998. Chain-like crystal structure and magnetic properties of [catena-bis(1,2-diaminoethane)copper(II)- $\mu$ -dicyano-argentate]-dicyanoargentate”, *Inorganica Chimica Acta*, (281), 134-140.
- Černák, J., Gérard, F., Chomič, J., 1993. *catena*-Poly[silver(I)- $\mu$ -(cyano-C:N)-*cis*-bis(2,2'-bipyridine-*N,N'*)copper(II)- $\mu$ -(cyano-N:C)]dicyanoargentate(I) monohydrate. *Acta Crystallogr. (C49)*, 7, 1294-1296.
- Černák, J., Orendáč, M., Potočňák, I., Chomič, J., Orendáčová, A., Skoršepa, J., Feher, A., 2002. Cyanocomplexes with one-dimensional structures: preparations, crystal structures and magnetic properties. *Coord. Chem. Rev.*, (224), 51-66.
- Černák, J., Skoršepa, J., Abboud, K.A., Meisel, M.W., Orendáč, M., Orendáčová, A., Feher, A., 2001. Preparation, crystal structure and magnetic properties of  $\text{Cu}(\text{en})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ . *Inorg. Chim. Acta*, (326), 3-8.
- Chaney, S.G., Campbell, S.L., Bassett, E., 2005. Recognition and processing of

- cisplatin and oxaliplatin DNA adducts, *Crit. Rev. Oncol. Hematol.* (53), 3-11
- Chapman, K.W., Southon, P.D., Weeks, C.L., Kepert, C.J., 2005. Reversible hydrogen gas uptake in nanoporous Prussian Blue analogues. *Chem. Commun.*, 3322-3324.
- Chen, C.-T., Suslick, K.S., 1993. One-dimensional coordination polymers: Applications to material science. *Coord. Chem. Rev.*, (128), 293-322.
- Chen, W., Wang, J.W., Chen, C., Yue, Q., Yuan, H., Chen, J., Wang, S., 2003. Photoluminescent Metal–Organic Polymer Constructed from Trimetallic Clusters and Mixed Carboxylates. *Inorg. Chem.*, (42), 944–946.
- Coronado, E., Gomez-Garcia, C.J., Nuez, A., Romero, F.M., Rusanov, E., Stoeckli-Evans, H., 2002. Ferromagnetism and Chirality in Two-Dimensional Cyanide-Bridged Bimetallic Compounds. *Inorg. Chem.*, (41), 4615-4617.
- Cotton, F.A., Wilkinson, G., Murillo, C., Bochmann, M., 1999. *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th ed. Wiley, New York, USA.
- Çemberci, M., 2005. Kompleks EPR Spektrumlarının Çözümlemesi. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Bölümü, Samsun.
- Dabrowiak, J.C., *Metals in Medicine*, John Wiley & Sons, Ltd., 2009.
- Daniels, T.C., 1973. *Thermal Analysis*. Wiley, New York.
- Datta, A., Hossain, G.M.G., Karan, N.K., Malik, K.M.A., Mitra, S., 2003. A new cyano-bridged Ca(II)–Fe(III) complex containing both molecular square and linear trimetallic species. *Inorganic Chemistry Communications*, (6), 266–269.
- Davies, J.A., Hartley, F.R., Murray, S.G., 1980. Preparation of mononuclear and polynuclear cyano-complexes of palladium(II). *Inorg. Chim. Acta*, (41), 249-251.
- Davies, J.E.D., Dempster, A.B., Suzuki, S, 1974. Clathrate and inclusion compounds-II (I). The raman spectra of Hofmann-type benzene-D<sub>6</sub> clathrates. *Spectrochim. Acta*, 30A, 1183-1192.
- Dong, Y.-B., Jin, G.-X., Smith, M. D., Huang, R.-Q., Tang B., zurLoye, H.-C., 2002. [Ag<sub>2</sub>(C<sub>33</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].0.5C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>: A Luminescent Supramolecular Silver(I) Complex Based on Metal–Carbon and Metal–Heteroatom Interactions. *Inorg. Chem.*, (41), 4909-4914.
- Dows, D.A., Haim, A., Wilmarth, W.K., 1961. Infra-red spectroscopic detection of bridging cyanide groups. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, (21), 33-37.
- Dudley, R.J., Hathaway, B.J., 1970. Single-crystal electronic and electron spin resonance spectra of dichlorobis-(2-methylpyridine)copper(II). *J. Chem. Soc. A*, 2799-2803.
- Earney, J.J., Finn, C.P.B., Najafabadi, B.M., 1971. Van Vleck temperature independent paramagnetism in some rare earth double nitrates. *J. Phys. C: Solid St. Phys.*, (4), 1013-1021.
- Etaiw, S. El-Din H.; Sultan, A.S.; Badr, El-Din A.S., 2011. A novel hydrogen bonded bimetallic supramolecular coordination polymer {[SnMe<sub>3</sub>(bpe)][Ag(CN)<sub>2</sub>] · 2H<sub>2</sub>O} as anticancer drug. *Eur J Med. Chem.*, 46(11), 5370-8.
- Ferbinteanu, M., Tanase, S., Andruh, M., Journaux, Y., Cimpoesu, F., Strenger, I., Rivière, E., 1999. Synthesis, crystal structure and magnetic properties of the cyano-bridged heteropolynuclear complex [{(Cu(dien))<sub>2</sub>Co(CN)<sub>6</sub>}]<sub>n</sub> [Cu(dien)(H<sub>2</sub>O)Co(CN)<sub>6</sub>]<sub>n</sub>.5nH<sub>2</sub>O. *Polyhedron*, (18), 3019-3025.
- Galanski, M., Zimmermann, W., Berger, M., Baumgartner, C., Giester, G., Keppler, B.K., 2002. Carboxylation of 2-Hydroxyethyl-Substituted Tetrachloro(ethane-

- 1,2-diamine)platinum(IV) Complexes-A New Synthetic Approach to Anticancer Platinum Compounds. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 417-421.
- Gielen, M.; Tiekink, E.R.T. 2005. Tin Compounds and Their Therapeutic Potential. *John Wiley & Sony Ltd.*, 421.
- Gou, S., Renz, F., Fukuda, Y., Linert, W., 1999. Cyano-bridged dinuclear iron complexes in different oxidation states. *Inorg. Chim. Acta*, (287), 95-100.
- Groeneman, R.H., MacGillivray, L.R., Atwood, L., 1998. Aromatic inclusion within a neutral cavity-containing rectangular grid. *Chem. Commun.*, 2735-2736.
- Hathaway, B.J. and Billing, D.E., 1970. The electronic properties and stereochemistry of mono-nuclear complexes of the copper(II) ion. *Coord. Chem. Rev.*, (5), 143-207.
- Hazell, A., McKenzie, C.J., Nielsen, L.P., Schindler, S., Weitzer, M., 2002. Mononuclear non-heme iron(III) peroxide complexes: syntheses, characterisation, mass spectrometric and kinetic studies. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 310-317.
- Isaba, A. A.; Nasiruzzaman, S. M.; Monim-ul-Mehbooba, M.; Al-Maythalyona, B.A.; Wazeera, M.M.; Altuwaijrib, S., 2011. Synthesis, characterization and anti proliferative effect of  $[\text{Au}(\text{en})_2]\text{Cl}_3$  and  $[\text{Au}(\text{N-propyl-en})_2]\text{Cl}_3$  on human cancer cell lines. *Spectrochim. Acta, Part A*. (79), 1196.
- Iwamoto, T., 1968.  $\text{Cd}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)\text{M}'(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$  ( $\text{M}' = \text{Ni}, \text{Pd}$ ): A new-type of the clathrates with an etylenediamine-bridged host lattice of three dimensions. *Inorg. Chim. Acta*, (2), 269-272.
- Iwamoto, T., 1996. Past, present and future of the clathrate inclusion compounds built of cyanometallate hosts. *J. Incl. Phenomena*, (24), 61-132.
- Iwamoto, T., Kitazawa, T., Nishikiori, S., Kuroda, R. in: Bernier, P., et al. (Eds.), 1993. *Chemical Physics of Intercalation II*, Plenum Press, 325 p, New York, USA.
- Iwamoto, T., Kiyoki, M., Ohtsu, Y., 1978. The analogs of Hofmann Type Clathrate Formed between Diammine- or Diaminometal(II) tetracyanometallate(II) Host and aromatic guest molecule. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, (51), 488-491
- Iwamoto, T., Nishikiori, S., Kitazawa, T., 1995. Mineralomimetic chemistry of cyanometallates. *Supramol. Chem.*, (6), 179-186.
- Jana, A.D., Saha, R., Ghosh, A.K., Manna, S., Ribas, J., Ray Chaudhuri, N., Mostafa, G., 2009. Role of weak interactions in controlling the topology of coordination polymeric chains in  $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$  bridged Cu(II) complexes: Syntheses, crystal structure and magnetic studies. *Polyhedron*, (28), 3065-3077.
- Janiak, C., 2003. Engineering coordination polymers towards applications. *Dalton Trans.*, 2781-2804.
- Janiak, C., Scharmann, T.G., Hemling, H., Lentz, D., Pickardt, J., 1995. Transition-Metal Complexes with the Novel Poly (1,2,4-triazolyl)borate Ligands  $[\text{H}_n\text{B}(\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_3)_{4-n}]^-$  ( $n = 1$  and  $2$ ): Synthesis and Characterization of Metal Complexes of Dihydrobis(1,2,4-triazolyl)borate as One- or Two-Dimensional Coordination Polymers with Six-Membered Ring Water Substructures and the Structure of Two-Dimensional Liquid and Solid Water As Organized in the Intercalate  $[\text{Ni}\{\text{HB}(\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_3)_3\}_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (X-ray Studies at 293 and 160 K). *Chem. Ber.*, (128), 235-244.
- Janiak, C., Temizdemir, S., Dechert, S., Deck, W., Girgsdies, F., Heinze, J., Kolm, M.J., Scharmann T.G., Zipffel, O.M., 2000. Binary [Hydrotris(indazol-1-

- yl)borato]metal Complexes,  $M(\text{Tp}^{4\text{Bo}})_2^{[1]}$  with  $M = \text{Fe, Co, Ni, Cu, and Zn}$ : Electronic Properties and Solvent-Dependent Framework Structures through  $\text{C-H}\cdots\pi$  Interactions. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1229-1241.
- Jocher, C., Pape, T., Seidel, W. W., Gamez, P., Reedijk, J. and Hahn, F. E., 2005. Catechol Oxidation with Dinuclear Copper Complexes of Aliphatic Tripodal Amino Alcohols. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 4914–4923.
- Jolley, J. N., Yanovsky, A. I., Kelland, L. R., Nolana, K. B., 2001. Synthesis and antitumour activity of platinum(II) and platinum(IV) complexes containing ethylenediamine-derived ligands having alcohol, carboxylic acid and acetate substituents. *Journal of Inorganic Biochemistry*, (83) 91–100.
- Kabak, M., 2004. X-ışınları Kristalografisi. Bıçaklar Kitabevi Fizik Dizisi No:1, 234 s, Ankara.
- Kämper, M., Wagner, M., Weiss, A., 1979. Krypton and Xenon Inclusion Compounds of Complex Metal Cyanides. *Angew. Chem.*, (18), 586-487.
- Kappenstein, C., Ouali, A., Guerin, M., Černák, J., Chomič, J., 1988. Preparation, structure and properties of dicyano silver complexes of the  $M(\text{en})_3\text{Ag}_2(\text{CN})_4$  and  $M(\text{en})_2\text{Ag}_2(\text{CN})_4$  type. *Inorg. Chim. Acta*, (147), 2, 189-197.
- Karabulut, B., Tapramaz, R., Karadağ, A., 2008. EPR and optical absorption studies of  $\text{Cu}^{2+}$  ions in  $[\text{ZnPd}(\text{CN})_4(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2)]$  single crystals. *Appl. Magn. Reson.*, (35), 239-245.
- Karadağ, A. Aslan Korkmaz, Ş., Andaç, Ö., Yerli, Y., Topcu, Y., 2012b. Cyano-complexes and salts with tetracyanonickellate<sup>II</sup> and *N,N*-bis(2-hydroxyethyl)-ethylenediamine: synthesis, IR spectra, magnetic properties, thermal analyses, and crystal structures. *Journal of Coordination Chemistry*, (65), 1685-1699.
- Karadağ, A., 2001. Hoffmann ve Werner-tipi Di ve Trietanolamin Komplekslerinin Sentezi, Yapı, Spektroskopik ve Termik Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Karadağ, A., 2007. Preparation, spectra and thermal properties of two novel cyano-bridged complexes: crystal structure of one-dimensional copper(II)/palladium(II). *Z. Kristallogr.*, (222), 39-45.
- Karadağ, A., Bulut, A., Şenocak, A., Uçar, İ., Büyükgüngör, O., 2007. Preparations, IR spectra and crystal structures cyano-bridges bimetallic complexes of Zinc(II) and Cadmium(II) with tetracyanopalladate(II). *J. Coord. Chem.*, (60), 2035-2044.
- Karadağ, A., Önal, İ., Şenocak, A., Uçar, İ., Bulut, A., Büyükgüngör, O., 2008. Syntheses, IR spectra, thermal properties and crystal structures of novel cyano-bridged polymeric complexes of zinc<sup>II</sup> and cadmium<sup>II</sup> with tetracyanoplatinate<sup>II</sup>. *Polyhedron*, (27), 223-231.
- Karadağ, A., Pasaoglu, H., Kastas, G., Büyükgüngör, O., 2006. Synthesis, IR spectrum, thermal behaviour and crystal structure of a novel one-dimensional cyano-bridged zinc(II)/nickel(II) complex. *Z. Kristallogr.*, (220), 75-83.
- Karadağ, A., Paşaoglu, H., Kaştas, G., Büyükgüngör, O., 2004. Polymeric  $\mu$ -cyanodicyanonickelate(II)- $\mu$ -cyano-trans-bis[N-(2-hydroxyethyl)ethylenediamine] cadmium(II). *Acta Cryst.*, C60, m581-m583.
- Karadağ, A., Şenocak, A., Önal, İ., Yerli, Y., Şahin, E., Başaran, A.C., 2009. Preparation, structural, magnetic and thermal properties of two heterobimetallic cyano-bridged nickel(II)-copper(II)/platinum(II) coordination polymers. *Inorg. Chim. Acta.*, (362), 2299-2304.

- Karadağ, A., Şenocak, A., Yerli, Y., Şahih, E., Topkaya, R., 2012a. Complexes Containing *N*-(2-hydroxyethyl)-ethylenediamine with Tetracyanometallate (II): Synthesis, IR Spectra, Thermal Behavior, Crystal Structure, Magnetic Properties and Catalysis. *J. Inorg. Organomet. Polym.*, (22), 369–378.
- Kasthurirengan, S., Soundararajan, S. 1975. Electron Paramagnetic Resonance of Vanadyl Ion in  $K_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  and  $K_2Mg(SO_4) \cdot 6H_2O$ . *Journal of Magnetic Resonance*, (19), 357-364.
- Kelland, L. 2007. The resurgence of platinum-based cancer chemotherapy. *Nature Rev. Cancer.*, 7(8), 573.
- Keller, S.W. and Lopez, S., 1999. A Two-Dimensional Geomimetic Coordination Polymer Containing Pentagonal Cavities. *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 6306-6307.
- Kitaguchi, H., Nagata, S., Watanabe, T, 1975. Susceptibility and Specific Heat for  $Cu(NH_3)_2 \cdot Ni(CN)_4 \cdot 2C_6H_6$ . *J. Phys. Soc. Jpn.*, (38), 998-1002.
- Kitazawa, T., Nishikiori, S., Kuroda, R., Iwamoto, T., 1994. Clathrate compounds of cadmium cyanide and related hosts with cristobalite-like lattice structures. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1029-1036.
- Knoepfel, D.W. and Shore, S.G., 1996. Unusual One-Dimensional Ladder Structures Containing Divalent Europium and the Tetracyanometallates  $Ni(CN)_4^{2-}$  and  $Pt(CN)_4^{2-}$ . *Inorg. Chem.*, (35), 5328-5334.
- Knoepfel, D.W., Liu, J., Meyers, E.A., Shore, S.G., 1998. Heterometallic One-Dimensional Arrays Containing Cyanide-Bridged Lanthanide(III) and Transition Metals. *Inorg. Chem.*, (37), 4828-4837.
- Kostonova, I. 2006. Ruthenium complexes as anticancer agents. *Anti-Cancer Agents Med. Chem.* (6),19.
- Kou, H.-Z., Zhou, B.C., Gao, S., Liao, D.-Z., Wang, R.-J., 2003. Pendant Macrocyclic Metallic Building Blocks for the Design of Cyano-Bridged Heterometallic Complexes with 1D Chain and 2D Layer Structures. *Inorg. Chem.*, (42), 5604-5611.
- Kumar, R.K. and Goldberg, I., 1998. Supramolecular Assembly of Heterogeneous Multiporphyrin Arrays-Structures of  $[ \{ Zn^{II}(tpp) \}_2(tpyp) ]$  and the Coordination Polymer  $[ \{ [ Mn^{III}(tpp) ]_2(tpyp)(ClO_4)_2 \}_\infty ]$ . *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, (37), 3027-3030.
- Kuroda, R. and Sasaki, Y., 1974. The crystal structure of a Hofmann-type clathrate,  $Mn(NH_3)_2Ni(NC)_4 \cdot 2C_6H_6$ . *Acta Cryst.*, B30, 687-690.
- Kürkçüoğlu, G.S., Hökelek, T., Yeşilel, O.Z., Aksay, S., 2008. Synthesis, IR spectrum, thermal property and crystal structure of cyano-bridged heteronuclear polymeric complex,  $[Cd(teta)Ni(\mu-CN)_2(CN)_2] \cdot 2H_2O$ . *Struct. Chem.*, (19), 493-499.
- Larionova, J., Gross, M., Pilkington, M., Andres, H., Stoeckli-Evans, H., Güdel, H.U., Decurtins, S., 2000. High-Spin Molecules: A Novel Cyano-Bridged MnMo Molecular Cluster with a  $S=51/2$  Ground State and Ferromagnetic Intercluster Ordering at Low Temperatures. *Angew. Chem., Int. Ed.*, (39), 1605-1609.
- Lefebvre, J., 2008. Interplay between structure and properties and dicyanoaurate-based coordination polymers. Ph. D. Diss., Department of Chemistry, Simon Fraser University, Canada.
- Liu, C., 2004. Synthesis and characterization of low dimensional molecular magnetic materials. Ph.D. Diss., Department of Chemistry, University of Florida.
- Ludi, A. and Hügi, R., 1968. Die Elektronen- und Infrarotspektren von Hydraten und

- Clathraten des Nickelcyanids. *Helv. Chim. Acta*, (51), 349-355.
- Machocho, A.K., Win, T., Grinberg, S., Bittner, S., 2003. Reaction of benzoquinones and naphthoquinones with 1,8-diamino-3,6-dioxanonane and with 1,11-diamino-3,6,9-trioxaundecane. *Tetrahedron Lett.*, (44), 5531-5534.
- Madalan, A.M., Avarvari, N. and Andruh, M., 2006. Rational Design of Supramolecular Gridlike Layers and Zigzag Chains through a Unique Interplay of  $d^{10}$ - $d^{10}$  and  $\pi$ - $\pi$  Stacking Interactions. *Crystal Growth*, (6), 1671-1675.
- Madhavaiah, C., Parvez, M., Verma, S., 2004. Catalytic transformations with copper-metalated diglycine conjugates. *Bioorg. Med. Chem.*, (12), 5973-5982.
- Mathey, Y. and Mazieres, C., 1974. Les phases cyanures de nickel(II) hydratés. *Can. J. Chem.*, (52), 3637-3644.
- Mathey, Y., Setton, R., Mazieres, C., 1977. Molecular inclusions in the paraffin layers of the nickel cyanide n-alkylamine systems. *Can. J. Chem.*, (55), 17-20.
- Maurer, J.A., 2003. I. Structure-Function Analysis of the Mechanosensitive Channel of Large Conductance. II. Design of Novel Magnetic Materials using Crystal Engineering. Chapter 6. Ph. D. Diss., California Institute of Technology, Pasadena, California.
- Mauro, E.D., Domiciano, S.M., 1999. Covalent bonding in  $\text{NH}_4\text{Br}:\text{Cu}^{2+}$ . *J. Phys. Chem. Solids*, (60), 1849-1854.
- McKeage, M.J.; Maharaj, L.; 2002. Berners-Price, S.J. Mechanisms of cytotoxicity and antitumor activity of gold(I) phosphine complexes: the possible role of mitochondria. *Coord. Chem. Rev.* (232), 127.
- Meggens, E., 2007. Exploring biologically relevant chemical space with metal complexes. *Curr. Opin. Chem. Biol.* (11) 287.
- Memon, S. and Yilmaz, M., 2001. A complimentary study of calixarene based bifunctional receptors for alkali or transition metal cations and  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  anions. *J. Mol. Struct.*, (595), 101-109.
- Michiels, L.P., Kolks, G., Nesbitt, E.R., Dimauro, P.T., Kirchner, R.M., Waszczak, J.V., 1985. The synthesis and properties of binuclear pentacyanoiron(III)- $\mu$ -cyano-amine tetracyanoiron(III)  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_4[(\text{NC})_5\text{Fe}---\text{NC}---\text{Fe}(\text{CN})_4\text{NH}_3].6\text{H}_2\text{O}$ . *Inorg. Chim. Acta*, 100, 211-218.
- Mukherjee, P.S., Maji, T.K., Mallah, T., Zangrando, E., Randaccio, L., Chaudhuri, N.R., 2001. A novel bimetallic alternating chain: synthesis, crystal structure and magnetic study. *Inorg. Chim. Acta*, (315), 249-253.
- Munakata, M., Wu, L.P., Kuroda-Sowa, T., 1999. Toward the construction of functional solid-state supramolecular metal complexes containing copper(I) and silver(I). *Adv. Inorg. Chem.*, (46), 173-303.
- Munakata, M., Zhong, J.C., Ino, I., 2001. Kuroda-Sowa, T., Maekawa, M., Suenage, Y., Oiji, N., 1-D cyano-bridged heterometallic complexes consisting of 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecanesilver(II) and tetracyanopalladium(II) or tetracyanoplatinum(II), *Inorganica Chimica Acta*, (317), 268-275.
- Murugesan, R., Thamaraiichelvan, A., Sami, P., 1999. Guest-host interactions in Hofmann-Td-type Aniline Clathrates: IR spectral study. *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.*, (34), 235-243.
- Nagata, S., Maruyamauchi, T., Watanabe, T., 1971. Specific Heat of  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$  at Low Temperature. *J. Phys. Soc. Jpn.*, (30), 1054-1058.

- Nakamota, K., 2008. Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds. Wiley Interscience Publication, 484 p, New York, USA.
- Nishikiori, S., Iwamoto, T., Yoshino, Y., 1980. Three-dimensional metal complex structures with ambident propylene-diamine ligands serving as the hosts of the aromatic guest molecules. Hofmann-pn and pn—Td type clathrates. Bull. Chem. Soc. Jpn., (53), 2236-2240.
- Obaya, N., Payrastra, C., Madaule, Y., 2001. Synthesis of new pentacarbon chain streptocyanines (pentamethinium salts). Tetrahedron, (57), 9137-9147.
- Ohba, M., Okawa, H., Fukita, N., Hashimoto, Y., 1997. Bimetallic Magnetic Material  $[\text{Ni}(\text{diamine})_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{X}$  with Two-Dimensional Network Extended by Fe(III)-CN-Ni(II) Linkages. J. Am. Chem. Soc., (119), 1011-1019.
- Omary, M.A., Rawashdeh-Omary, M.A., Diyabalanage, H.V.K., Dias, H.V.R., 2003. Blue Phosphors of Dinuclear and Mononuclear Copper(I) and Silver(I) Complexes of 3,5-Bis(trifluoromethyl)pyrazolate and the Related Bis(pyrazolyl)borate. Inorg. Chem., (42), 8612–8614.
- Orendáč, M., Orendáčová, A., Černák, J., Feher, A., 1995. Magnetic specific heat analysis of  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ : A quasi-two-dimensional heisenberg antiferromagnet. Solid State Commun. (94), 833-835.
- Ölmez, H. ve Yılmaz, V.T., 2004. Anorganik Kimya Temel Kavramlar. Otak Form-Ofset Basım San. ve Tic. A.Ş., 519 s, Samsun.
- Parker, R.J., Spiccia, L., Berry, K.J., Fallon, G.D., Moubaraki, B., Murray, K.S., 2001. Structure and magnetic properties of a high-spin  $\text{Mn}_6^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}$  cluster containing cyano bridges and Mn centres capped by pentadentate ligands. Chem. Commun., 333-334.
- Paşaoğlu, H., Karadağ, A., Tezcan, T., Büyükgüngör, O., 2005.  $[\text{N}-(2\text{-Hydroxyethyl})\text{ethylenediamine}-\kappa^3\text{N,N',O}]\text{-cis-bis(isothiocyanato-}\kappa\text{N)copper(II)}$  Acta Cryst., C61, m93-m94
- Pham, D. M., Rios, D., Olmstead, M. M., Balch A. L., 2005. Assisted self-association of dicyanoaurate,  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ , and dicyanoargentate,  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ , through hydrogen bonding to metal ammonia complexes” Inorganica Chimica Acta, (358), 4261-4269.
- Pilkington, M., Decurtins, S. 2003. Comprehensive Coordination Chemistry II, Vol. 7, 177-229, Switzerland.
- Pors, K., Paniwnyk, Z., Ruparella, K. C., 2004. Tees-Spittle, P. H., Hartley, J. A., Kelland, L. R., and Patterson, L. H., Synthesis and Biological Evaluation of Novel Chloroethylamino anthraquinones with Potent Cytotoxic Activity against Cisplatin-Resistant Tumor Cells. J. Med. Chem., (47), 1856-1859.
- Potočňák, I., Vavra, M., Čižmár, E., Dušek, M., Müller, T., Steinborn, D., 2009. Low-dimensional compounds containing cyano groups. XIX. Crystal structure, spectroscopic, thermal and magnetic properties of  $\{[\text{Cu}(\text{tn})_2]_3[\text{Pt}(\text{CN})_4]_2\}[\text{Pt}(\text{CN})_4]$  ( $\text{tn} = 1,3\text{-diaminopropane}$ ) complex. Inorganica Chimica Acta, (362), 4152–4157.
- Potočňák, I., Vavra, M., Čižmár, E., Tibenská, K., Orendáčová, A., Steinborn, D., Wagner, C., Dušek, M., Fejfarová, K., Schmidt, H., Müller, T., Orendáč, M., Feher, A., 2006. Low-dimensional compounds containing cyano groups. XIV. Crystal structure, spectroscopic, thermal and magnetic properties of  $[\text{CuL}_2][\text{Pt}(\text{CN})_4]$  complexes ( $L = \text{ethylenediamine}$  or  $N,N\text{-dimethylethylenediamine}$ ). Journal of Solid State Chemistry, (179), 1965–1976.

- Powell, H.M. and Rayner, J.H., 1949. Clathrate Compound Formed by Benzene with an Ammonia–Nickel Cyanide Complex. *Nature*, (163), 566-567.
- Pyykkö, P. 1997. Strong Closed-Shell Interactions in Inorganic Chemistry, *Chem. Rev.* 97, 597-636.
- Rao, K.V.S., Sastry, M.D., Venkateswarlu, P., 1968. Electron Paramagnetic Resonance Studies of VO<sup>2+</sup> Doped in KAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O and NH<sub>4</sub>Al(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·24H<sub>2</sub>O Single Crystals. *The Journal of Chemical Physics*, (49), 4984- 4988.
- Raper, E.S., 1996. Complexes of heterocyclic thionates. Part 1. Complexes of monodentate and chelating ligands. *Coord. Chem. Rev.* (153), 199.
- Re, N., Gallo, E., Floriani, C., Miyasaka, H., Matsumoto, N., 1996. Magnetic Properties of a One-Dimensional Ferromagnet Containing a Mn(III)–NC–Fe(III) Linkage: Synthesis and Crystal Structure of a Chainlike [Mn(acacen)Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>n</sub><sup>2n-</sup> Polyanion. *Inorg. Chem.*, (35), 6004-6008.
- Ribas, J., Serra, M., Escuer, A., Coronas, J.M., Casabo, J., 1981. Synthesis and characterization of cyano-bridged compounds (IV) Chromium-nickel, chromium-palladium and chromium-platinum dinuclear complexes. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, (43), 3113-3118.
- Robin, A., 2005. Structural diversity of Cu(I), Ag(I) and Cu(II) coordination polymers with the ligand ethanediy bis(isonicotinate). Ph.D. Diss., Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel.
- Roder, P., Ludi, A., Chapuis, G., Schenk, K.J., Scjwarzembach, D., Hodgson, K.O., 1979. The crystal and molecular structure of the tetraphenylphosphonium salt of pentacyanoferrate(III)-μ-cyano-tetracyanomonoammineferrate(III), [(CN)<sub>5</sub>FeNC Fe(CN)<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>]<sup>4-</sup>. *Inorg. Chim. Acta*, (34), 113-117.
- Rodríguez-Diéguez, A., Colacio, E., 2007. Crystal structure and magnetic properties of [{Cu(cyclam)}<sub>3</sub>{Fe(CN)<sub>6</sub>}]<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, a cyano-bridged assembly with a rope-ladder chain structure. *Polyhedron*, (26), 2859-2863.
- Ronconi, L.; Sadler, P. J., 2007. Using coordination chemistry to design new medicines. *Coord. Chem. Rev.*, (251), 1633-1648.
- Ruegg, M., Ludi, A., 1971. The structure and spectra of bis(ethylenediamine)nickel(II)tetracyanopalladate(II)Ni(NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Pd(CN)<sub>4</sub>. *Theoret. Chim. Acta.* (20), 193-202.
- Salavati-Niasari, M. and Bazarganipour, M., 2006. Bis(macrocyclic) copper(II) complexes containing aromatic nitrogen–nitrogen linkers produced by in situ one pot template condensation reaction (IOPTCR): Synthesis, characterization and catalytic oxidation of tetrahydrofuran. *Inorg. Chem. Commun.*, (9), 332-336.
- Salavati-Niasari, M., 2005. Macrocyclic dioxadiazas from the reaction of the (1,8-diamino-3,6-dioxaoctane)copper(II) cation with formaldehyde and the carbon acids nitroethane or diethylmalonate. *Polyhedron*, (24), 1405-1409.
- Samanta, B., Chakraborty, J., Karan, N.K., Singh, R.K.B., Yap, G.P.A., Marschner, C., Baumgartner, J., Mitra, S., 2006. Synthesis, spectroscopic, and structural aspects of two trinuclear cyano-bridged heterometallic complexes. *Struct. Chem.*, (17), 139-147.
- Satyanarayana, N., 1986. EPR Studies of Cu<sup>2+</sup> Ion in CdK<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O single Crystals. *J. Phys. Chem. Solids.* (47), 55-58.
- Sekine, M., Okada, K., Seio, K., Obata, T., Sasaki, T., Takeya, H., Osada H., 2004. Synthesis of a biotin-conjugate of phosmidosine O-ethyl ester as a G1 arrest

- antitumor drug. *Bioorg. Med. Chem.*, (12), 6343-6349.
- Sharma, S. K., McLaughlin, L. W., 2004. Triplex mediated delivery of a platinum complex to a specific DNA target site. *Journal of Inorganic Biochemistry*, (98), 1570–1577.
- Sharpe, A.G., 1976. *The Chemistry of Cyano Complexes of the Transition Metals*, Academic Press, London, England.
- Shen, X., Xu, Y., Zhou, H., Shu, H., Yuan, A., 2008. Crystal structure and magnetic properties of a cyano-bridged bimetallic assembly  $[\text{CuL}^4]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{L}^4 = 3,10\text{-dibutyl-1,3,5,8,10,12-hexaazacyclotetradecane}$ ). *Journal of Molecular Structure*, (892), 58-62.
- Sileo, E.E., García Posse, M.G., Morando, P.J., Blesa, M.A., Herrera, H.A., Della Vedova, C.O., Esteban, A., 1987. Synthesis and thermal behaviour of a series of pentacyanooligandferrate(II) complexes. *Polyhedron*, (6), 1757-1763.
- Skauge, T., *Antibacterial and Anticancer Drugs Interaction with DNA*, (2006).
- Soma, T. and Iwamoto, T., 1996. 2D and 3D Host Structures Built of  $[\text{Cd}(\text{py})_2\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}_{4/2}]_n$  Network and  $[\text{Cd}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]_{6/2}]_n$  Latticework. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, (276), 19-24.
- Song, B., Reuber, J., Ochs, C., Hahn, F.E., Lügger, T. and Orvig, C., 2001. Effects of Sequential Replacement of  $-\text{NH}_2$  by  $-\text{OH}$  in the Tripodal Tetraamine Tren on Its Acidity and Metal Ion Coordinating Properties. *Inorg. Chem.*, (40), 1527-1535.
- Şenocak, A., 2010. Yeni Siyanido-Köprülü Polimerik Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi, Yapı ve Özelliklerinin Araştırılması. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Tokat.
- Şenocak, A., Karadağ, A., Yerli, Y., Andaç, Ö., Şahin, E., 2010. Two Novel Bimetallic Cyano-Bridged Coordination Polymers Containing the 2,2'-(Ethylenedioxybis(Ethylamine)):Syntheses, Structural, Termal and Magnetic properties, *J. Inorg. Organomet. Polym.*, (20), 628-635.
- Şenocak, A., Karadağ, A., Şahin, E., Yerli, Y., 2011. Synthesis and Characterization of New Metal–Organic Frameworks Based on Tetracyanoplatinate(II) and N,N'-bis(2-hydroxyethyl)ethylenediamine: Single Crystal Structures of  $\text{Zn}^{\text{II}}$  and  $\text{Cd}^{\text{II}}$  Complexes Along with Magnetic Properties of  $\text{Ni}^{\text{II}}$  and  $\text{Cu}^{\text{II}}$  Complexes, *J. Inorg. Organomet. Polym.*, (21), 438–449.
- Şenocak, A., Karadağ, A., Yerli, Y., Gürbüz, N., Özdemir, İ., Şahin, E., 2013. Synthesis, crystal structures, magnetic properties and Suzuki and Heck coupling catalytic activities of new coordination polymers containing tetracyanopalladate(II) anions, *Polyhedron*. (49), 50-60.
- Takayanagi, S. and Watanabe, T., 1970. Magnetic Investigation of Single Crystal of  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ . *J. Phys. Soc. Jpn.*, (28), 296-301.
- Takayanagi, S., Maruyamauchi, T., Watanabe, T., 1967. Magnetic Properties of  $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ . *J. Phys. Soc. Jpn.*, (22), 680-680.
- Thurston, D.E., 2007. *Chemistry and Pharmacology of Anticancer Drugs*, CRC Press, 11.
- Tian, Z., Liu, Y., Zhang, D., Wang, Z., Dong, S. D., Carreras, C. W., Zhou, Y., Rastelli, G., Santia, D. V. and Myles, D. C., 2004. Synthesis and biological activities of novel 17 -aminogeldanamycin derivatives. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, (12), 5317–5329.
- Tiekink, E.R.T., 2002. Antimony and bismuth compounds in oncology. *Crit.*

- Rev. OncoHematol.* (42), 217.
- Tiekink, E.R.T., 2008. Anti-cancer potential of gold complexes. *Inflamm. Pharmacol.* (16), 138.
- Triščíková, L., Chomič, J., Abboud, K.A., Park, J.-H., Meisel, M.W., Černák, J., 2004. Trinuclear Cu(pn)<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>(CN)<sub>4</sub>: preparation, crystal structure and properties (pn=1,2-diaminopropane). *Inorganic Chemistry Acta.* (357) 2763–2768.
- Triščíková, L., Potočňák, I., Chomič, J., 2003. Low-dimensional compounds containing cyano groups. III: A structural, spectral and thermal study of dicyanoargentates containing 4-methylpyridine. *Transition Metal Chemistry.* (28), 808–815.
- Triščíková, L., Potočňák, I., Chomič, J., Müller, T., 2004. Low-dimensional compounds containing cyano groups. VIII: A spectral and thermal study of dicyanoargentates containing aliphatic daimine ligands. *Thermochimica acta* (419) 231-237.
- Üstündağ, S., 2009. Bazı Metal Organik Yapılarda Katkılamayla Oluşturulan Bozuklukların EPR ile İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fizik Bölümü, Gebze.
- Viswanath, A.K., Radhakrishna, S., 1991. EPR and Optical Properties of Impurity Centers in Low-Symmetry Crystals, *J. Phys. Chem. Solids*, (52), 227- 248.
- Wang, J.-Y., Gu, W., Wang, W.-Z., Liu, X. and Liao, D.Z., 2006. Synthesis and Properties of a Heteronuclear Ag(I)\Ni(II) Complex, *Chem.Res. Chinese U.* 22(3), 283-286.
- Wang, X., Qin, C., Wang, E., Li, Y., Hao, N., Hu, C., Xu, L., 2004. Syntheses, Structures, and Photoluminescence of a Novel Class of d<sup>10</sup> Metal Complexes Constructed from Pyridine-3,4-dicarboxylic Acid with Different Coordination Architectures. *Inorg. Chem.*, (43), 1850–1856.
- Wang, X.; Guo, Z. 2008. Towards the rational design of platinum(II) and gold(III) complexes as antitumour agents. *Dalton Trans.*, 1521.
- Wertz, J.E. and Bolton, J.R., 1972. *Electron Spin Resonance Elementary Theory and Practical Applications.* Mc-Graw-Hill, New York.
- Wong, E.; Giandomenico, C.M., 1999. Current Status of Platinum-Based Antitumor Drugs. *Chem. Rev.* (99), 2451.
- Wu, H.-P., Janiak, C., Rheinwald, G., Lang, H., 1999. 5,5'-Dicyano-2,2'-bipyridine silver complexes: discrete units or coordination polymers through a chelating and/or bridging metal–ligand interaction. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 183-190.
- Xie, Y., Jiang, H., Yu, M., Du, C., Liu, Q., Xu, X., Zhu, Y., 2002. Synthesis and 2D H-bonded Cu(II) network structure of [Cu(2,2'bpy)(H<sub>2</sub>L<sup>1</sup>)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [H<sub>2</sub>L<sup>1</sup>=1,2-bis((2-hydroxyethyl)amino)ethane]. *J. Molec. Struct.*, (608), 169-173.
- Yakupoğlu, F., Karadağ, A., Şekerci, M., 2006. Investigation of thermal stability and kinetics of thermal decomposition of [Cd(hydet-en)<sub>2</sub>Pd(CN)<sub>4</sub>] and [Zn(hydet-en)<sub>2</sub>Pd(CN)<sub>4</sub>] single crystals. *J. Therm. Anal. Cal.*, (86), 727-731.
- Yan, B., Wang, H., Chen, Z., 2000. A novel cyano-bridged one-dimensional chain complex: [Gd(bet)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>n</sub> (bet=betaine). *Inorganic Chemistry Communications*, (3), 653–657.
- Ye, Q., Chen, X., Song, Y., Wang, X., Zhang, J., Xiong, R., Fun, H., You, X., 2005. A blue fluorescent Cd(II) coordination polymer with 3,5-diaminobenzoic acid ligand: synthesis, crystal structure and fluorescent property. *Inorg. Chim. Acta*,

- (358), 1258–1262.
- Yerli, Y., Koksal F, Karadağ, A., 2003. EPR of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{VO}^{2+}$  in a cobalt saccharin complex,  $[\text{Co}(\text{sac})_2(\text{H}_2\text{O})_4]_2\text{H}_2\text{O}$ , single crystals, *Solid State Sciences*, (5), 1319-1323.
- Yerli, Y., 2002. Bazı Anorganik Yapılarda Katkılama ve Işınlama ile Oluşturulan Bozuklukların EPR ile İncelenmesi. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Bölümü, Samsun.
- Yerli, Y., Kazan, S., Yalçın, O., Aktaş, B., 2006. Electron paramagnetic resonance studies of  $\text{Cu}^{2+}$  ion in Tetraaqua-di(nicotinamide)Ni(II)-saccharinates single crystals, *Spectrochimica Acta Part A*, (64), 642–645.
- Yıldız, A., Genç, Ö., Bektaş, S., 1997. Enstrümantal Analiz Yöntemleri. Hacettepe Üniversitesi Yayınları A-64, 506 s, Ankara.
- Yılmaz, V.T. and Karadağ, A., 2000. Thermal Decomposition of Hofmann-type Complexes of Di- and Triethanolamine. *Thermochim. Acta*, (348), 121-127.
- Yılmaz, V.T., Karadağ, A., Thoene, C., 2002. Metal Complexes of Saccharin With the *N*-(2-hydroxyethyl)-ethylenediamine Ligand: Synthesis, Characterization and spectroscopic examination. Crystal structures of transbis(saccharinato)bis{n-(2-hydroxyethyl)-ethylenediamine} Copper(II) and Cadmium(II). *Journal of Coordination Chemistry*, 55(6), 609-619.
- Yurdakul, Ş., 1997. Fourier transform infrared and raman spectroscopic studies on 8-hydroxyquinoline metal(II) tetracyanonickelate complexes. *J. Mol. Struct.*, (412), 231-237.
- Zachariadis, P.C.; Hadjikakou, S. K.; Hadjiliadis, N.; Skoulika, S.; Michaelides, A.; Balzarini, J.; Clercq, E.D., 2004. Synthesis, characterization and in vitro study of the cytostatic and antiviral activity of new polymeric silver(I) complexes with Ribbon structures derived from the conjugated heterocyclic thioamide 2-mercapto-3,4,5,6-tetra-hydropyrimidine. *European Journal of Inorganic Chemistry.*, (7), 1420–1426
- Zartilas, S.; Hadjikakou, S.K.; Hadjiliadis, N.; Kourkoumelis, N.; Kyros, L.; Kubicki, M.; Baril, M.; Butler, I.S.; Karkabounas, S.; Balzarini, J., 2009. Tetrameric 1:1 and monomeric 1:3 complexes of silver(I) halides with tri(*p*-tolyl)-phosphine: A structural and biological study. *Inorg. Chim. Acta.*, (362), 1003.
- Zhan, S., Chen, X., Vij, A., Guo, D., Meng, Q., 1999. Synthesis, studies and molecular structure of trinuclear cyanide bridged copper-iron complexes. *Inorg. Chim. Acta*, (292), 157-162.
- Zhang, C.X.; 2003. Lippard, S.J. New metal complexes as potential therapeutics. *Curr. Opin. Chem. Biol.* (7), 481.
- Zhang, H., Cai, J., Feng, X.-L., Li, T., Li, X.-Y., Ji, L.-N., 2002. Oligocyanometallic cords as building blocks in luminescent three-dimensional coordination polymers:  $[\text{Ag}_4\text{Cd}_2(\text{tren})_2(\text{CN})_{6.5}][\text{Ag}(\text{CN})_{1.5}]$  and  $[\text{AuCd}(\text{tren})(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ . *Inorganic Chemistry Communications*, (5), 637–641.
- Zhang, H., Zhang, Y., Wang, C., Cai, L., Xie, Y., Xue, G., 2006. Synthesis, crystal structure, and photoluminescent property of a novel heterobimetallic Zn(II)–Ag(I) cyano-bridged coordination polymer incorporating a pentameric unit  $[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]_5$  assembled by argentophilic interaction *Inorganic Chemistry Communications* (9), 555-558.
- Zhang, R., Zhao, B., Wang, H. Cheng, P., 2007. Two novel 2-D homometallic cyano-bridged complexes: Synthesis, structures and fluorescent properties, *Inorganic*

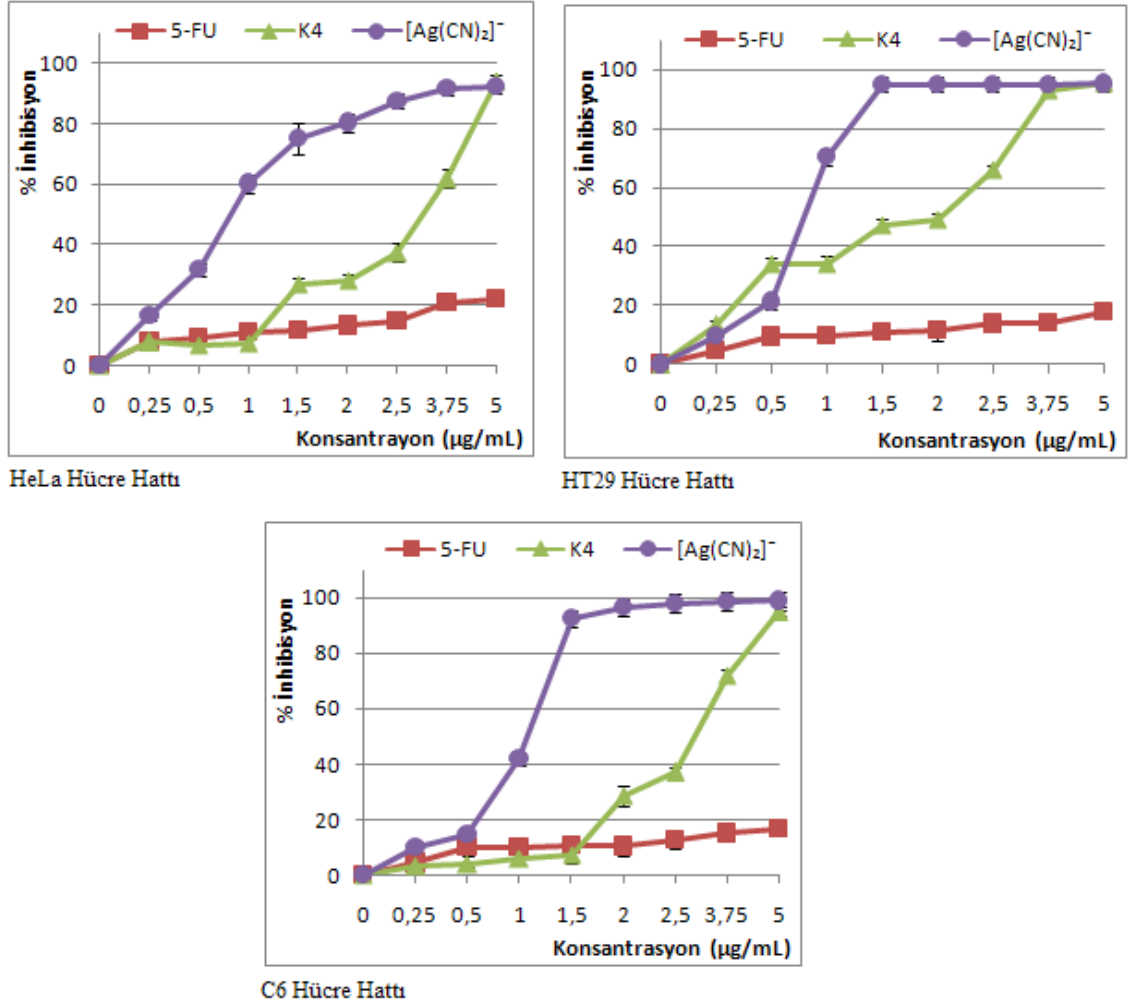
Chemistry Communications, 10, 1226–1228.

Zhong, Z.J., Seino, H., Mizobe, Y., Hidai, M., Fujishima, A., Ohkoshi, S., Hashimoto, K., 2000. A High-Spin Cyanide-Bridged  $\text{Mn}_9\text{W}_6$  Cluster ( $S = 39/2$ ) with a Full-Capped Cubane Structure. J. Am. Chem. Soc., (122), 2952-2953.

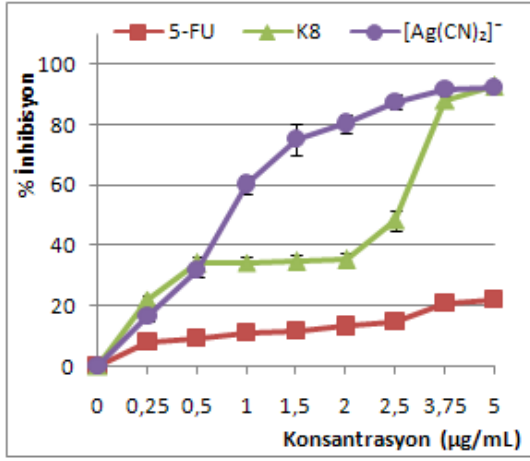
# **EKLER**

## EKA

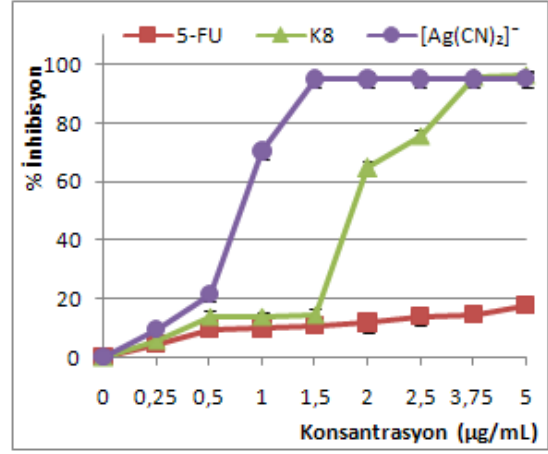
### A.1



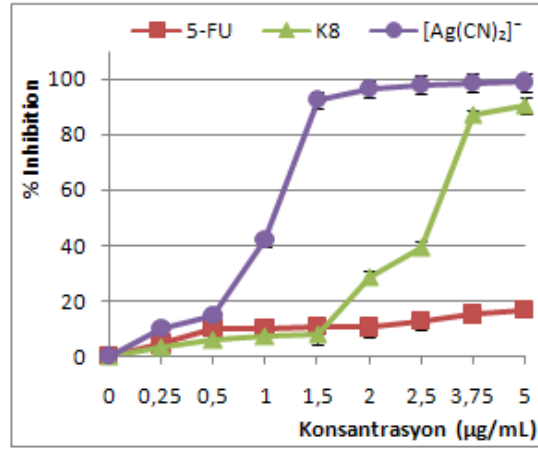
Şekil A.1.  $[\text{Cu}(\text{bishydeten})_2\text{Ag}_2(\text{CN})_4]$  (K4) kompleksinin HeLa, HT-29 ve C6 hücrelerine karşı antiproliferatif aktivitesi



HeLa Hücre Hattı

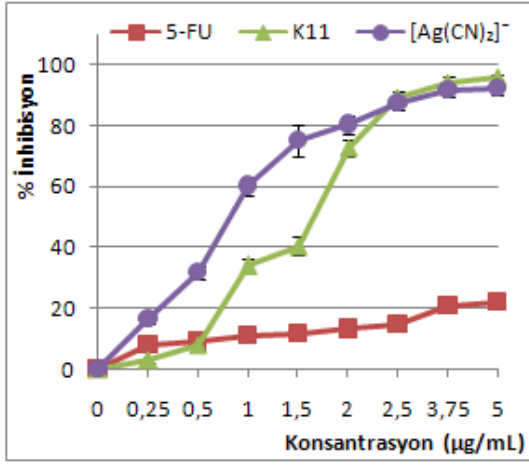


HT29 Hücre Hattı

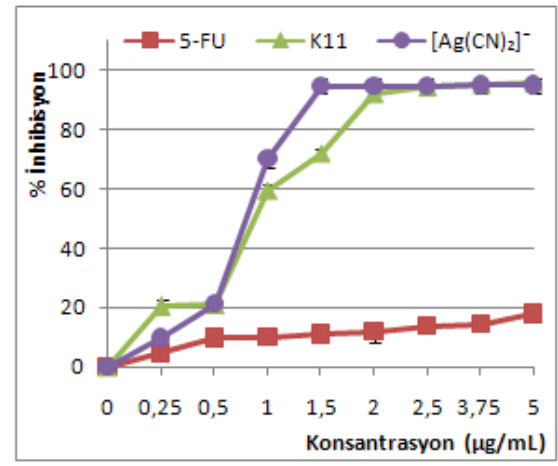


C6 Hücre Hattı

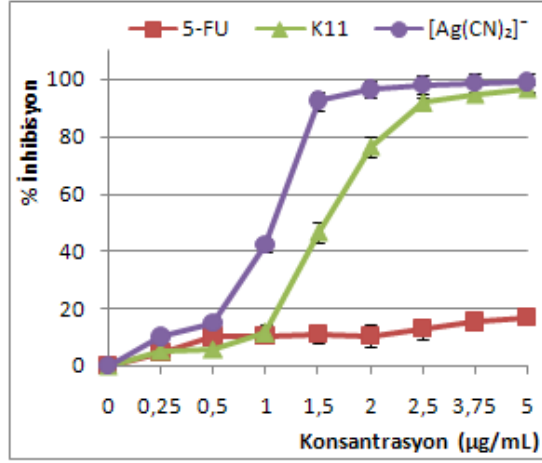
Şekil A.2. [Zn(N-bishydeten)Ag<sub>3</sub>(CN)<sub>5</sub>] (K8) kompleksinin HeLa, HT-29 ve C6 hücrelerine karşı antiproliferatif aktivitesi



HeLa Hücre Hattı

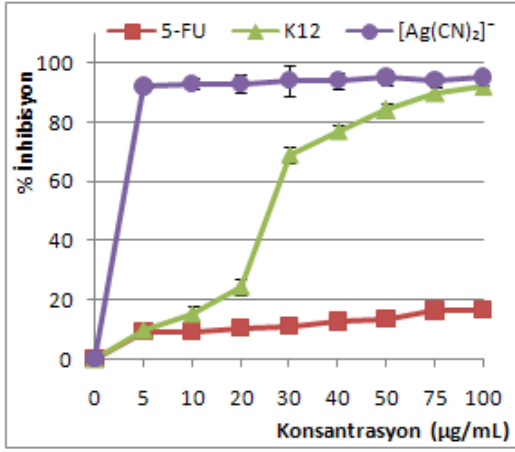


HT29 Hücre Hattı

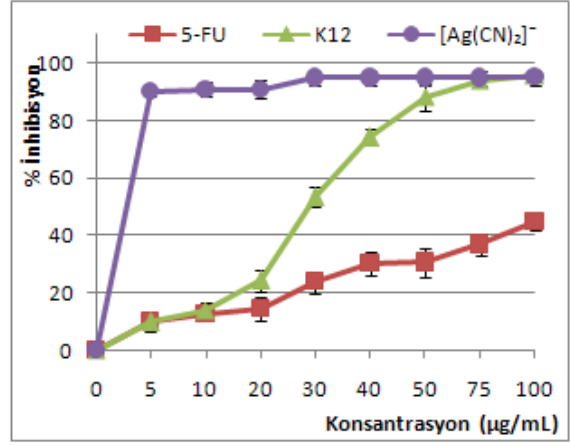


C6 Hücre Hattı

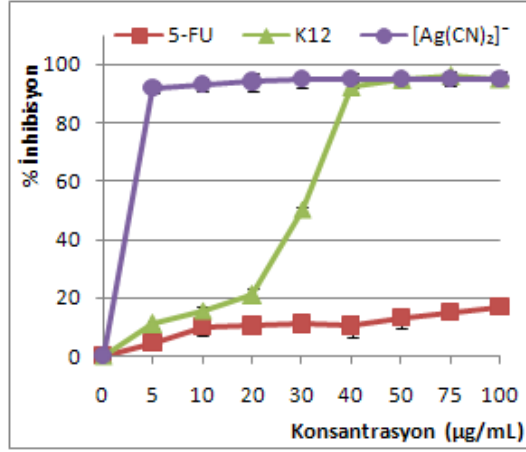
Şekil A.3. [Cu(edbea)Ag<sub>2</sub>(CN)<sub>4</sub>] (*K11*) kompleksinin HeLa, HT-29 ve C6 hücrelerine karşı antiproliferatif aktivitesi



HeLa Hücre Hattı



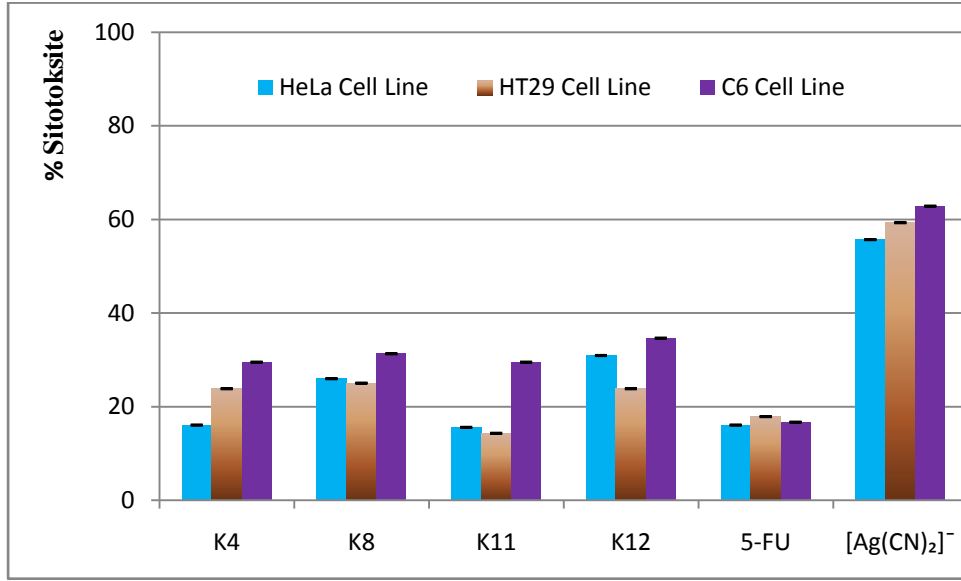
HT29 Hücre Hattı



C6 Hücre Hattı

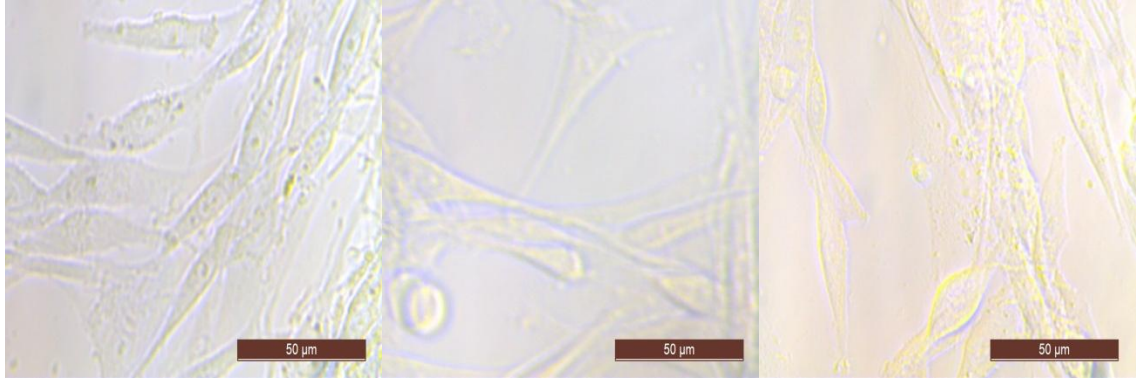
Şekil A.4.  $[\text{Cd}(\text{edbea})_2][\text{Ag}(\text{CN})_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (K12) kompleksinin HeLa, HT-29 ve C6 hücrelerine karşı antiproliferatif aktivitesi

## A.2



Şekil A.5. **K4**, **K8**, **K11** ve **K12**' nin, HT-29, HeLa ve C6 hücreleri üzerine sitotoksik aktiviteleri. Büyüyen hücreler IC50, **K4** konsantrasyonları (HeLa için 2.73 µg/mL, C6 için 2.64 µg/mL ve HT-29 için 1.45 µg/mL), **K8** konsantrasyonları (HeLa için 2.13 µg/mL, C6 için 2.23 µg/mL ve HT-29 için 1.58 µg/mL), **K11** (HeLa için 1.23 µg/mL, C6 için 1.32 µg/mL ve HT-29 için 1.01 µg/mL), **K12** (HeLa için 29.89 µg/mL, C6 için 24.15 µg/mL ve HT-29 için 25.56 µg/mL) gece boyunca 37°C de inkübe edildi ve sitotoksiste LDH sitotoksiste deneyi ile belirlendi

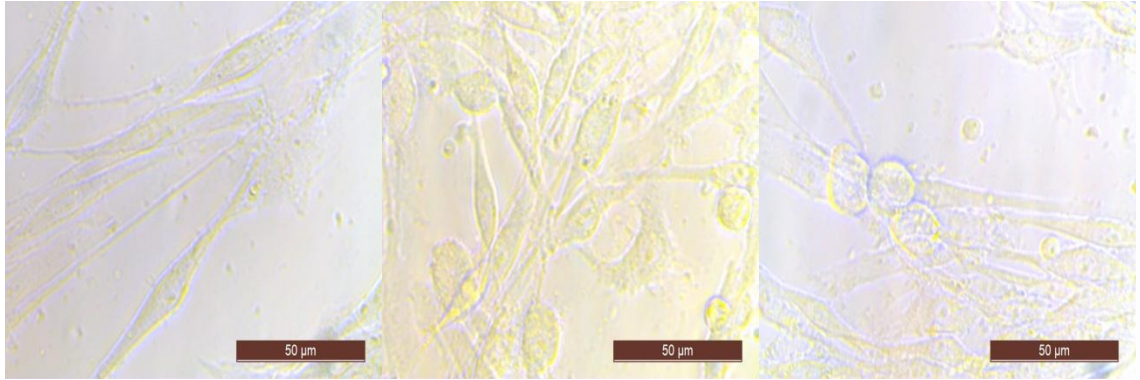
### A.3



**HeLa Kontrol**

**HeLa +K4**

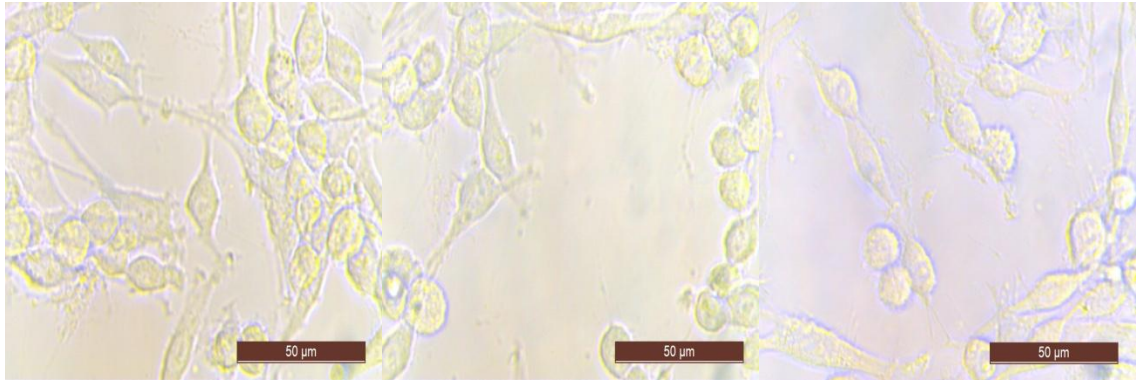
**HeLa +K8**



**HT-29 Kontrol**

**HT-29+K4**

**HT-29+K8**

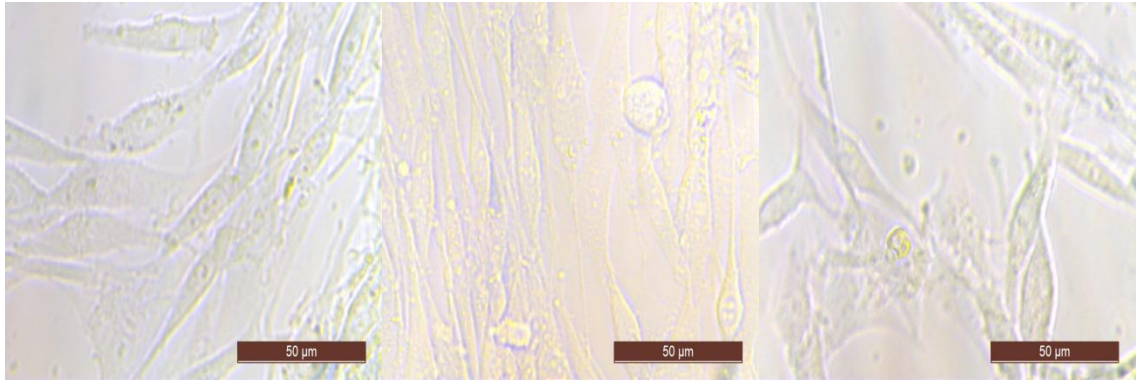


**C6 Kontrol**

**C6+K4**

**C6+K8**

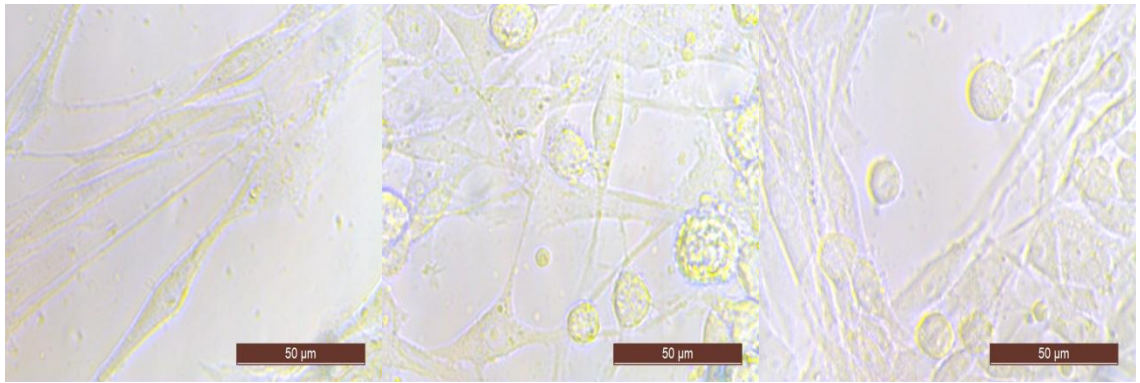
Şekil A.6. *K4* ve *K8*' nin HeLa, HT-29 ve C6 hücre morfolojileri üzerine etkisi. Katlanarak büyüyen hücreler 37°C'de *K4* ve *K8*'nin IC<sub>50</sub> konsantrasyonları ile geceboyunca inkübe edildi ve dijital kamera bağlı mikroskopla görüntüledi.



**HeLa Kontrol**

**HeLa +*K11***

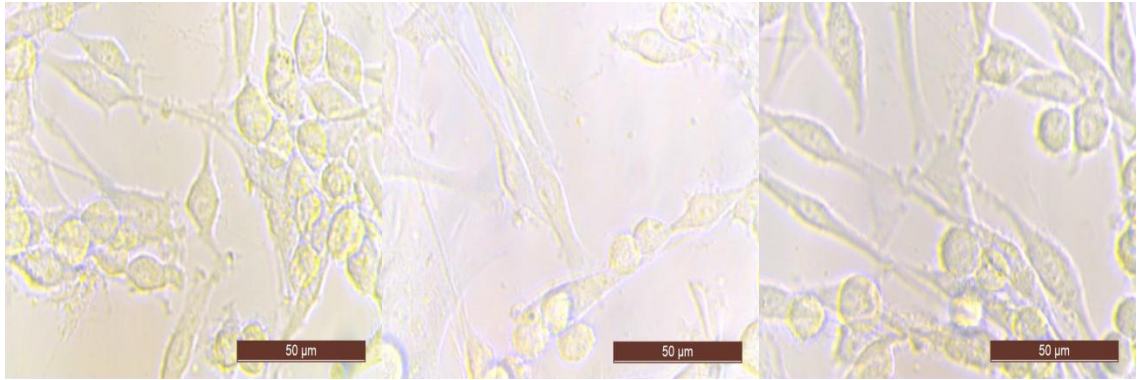
**HeLa +*K12***



**HT-29 Kontrol**

**HT-29+*K11***

**HT-29+*K12***



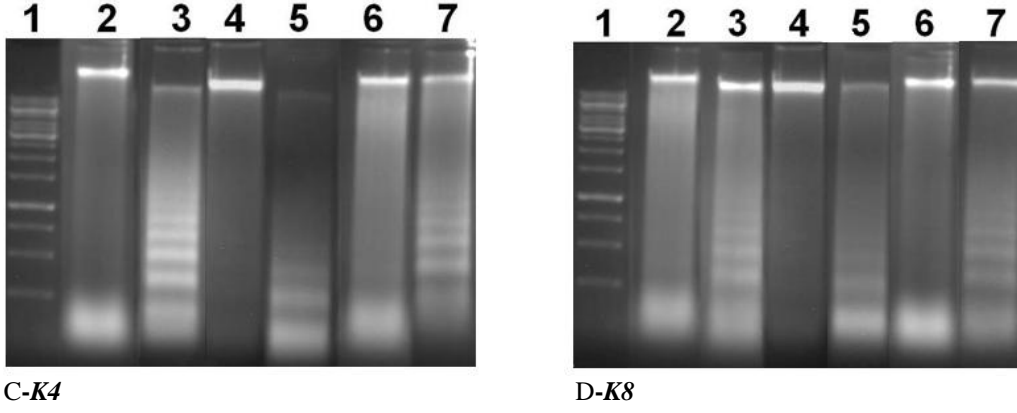
**C6 Kontrol**

**C6+*K11***

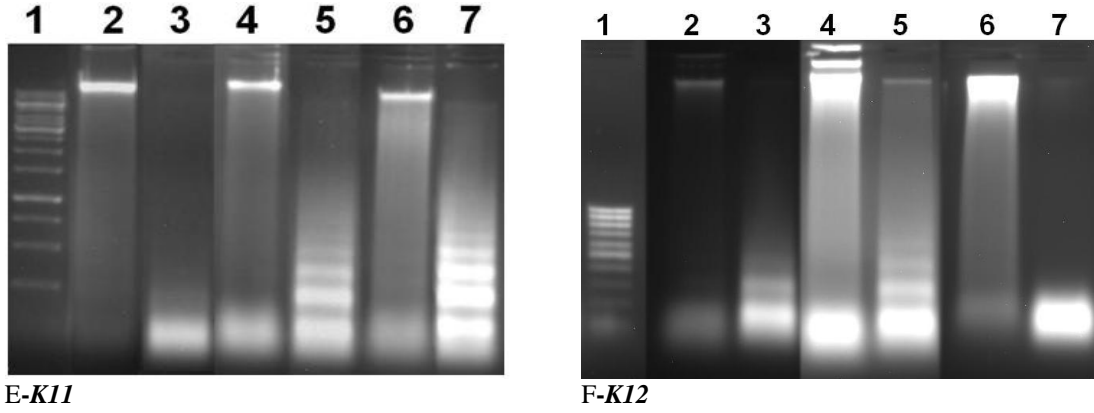
**C6+*K12***

Şekil A.7. *K11* ve *K12*' nin HeLa, HT29 ve C6 hücre morfolojileri üzerine etkisi. Katlanarak büyüyen hücreler 37°C' de *K11* ve *K12*' nin IC<sub>50</sub> konsantrasyonları ile geceboyunca inkübe edildi ve dijital kamera bağlı mikroskopla görüntülendi.

#### A.4

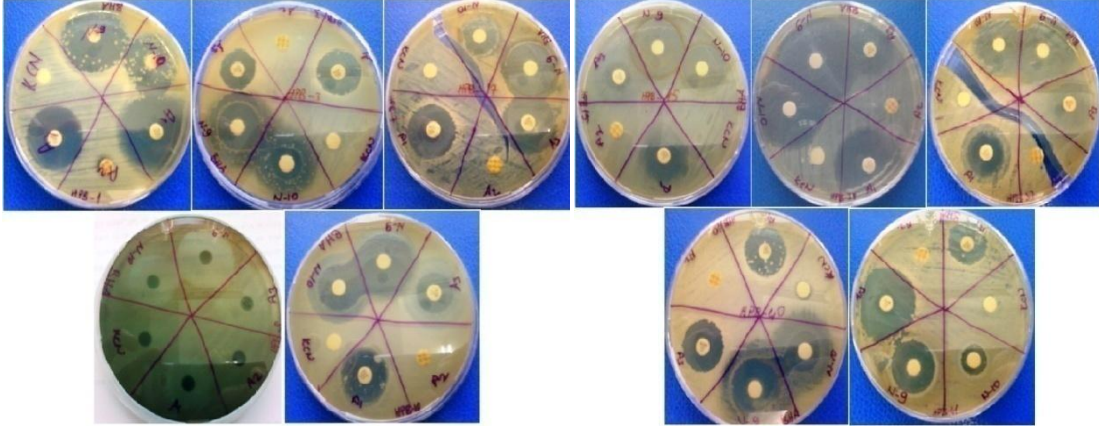


Şekil A.8. **K4** ve **K8**' nin DNA parçalanması üzerine etkisi. Katlanarak büyüyen HeLa, C6 ve HT-29 hücreleri 37°C'de gece boyunca inkübe edildi, DNA izolasyonu ve DNA parçalanması agaroz jel elektroforezi ile görüntülenmiştir. **K4** ve **K8**'nin DNA parçalanmasına sebep olmuştur (C-**K4**: 1:DNA standardı; 2: C6 Kontrol; 3: C6+**K4**; 4: HeLa Kontrol; 5: HeLa+**K4**; 6: HT-29 Kontrol; 7: HT-29+**K4**. D-**K8**: 1:DNA standardı; 2: HT2-9 Kontrol; 3: HT-29+**K8**; 4: HeLa Kontrol; 5: HeLa+**K8**; 6:C6 Kontrol; 7:C6+**K8**).

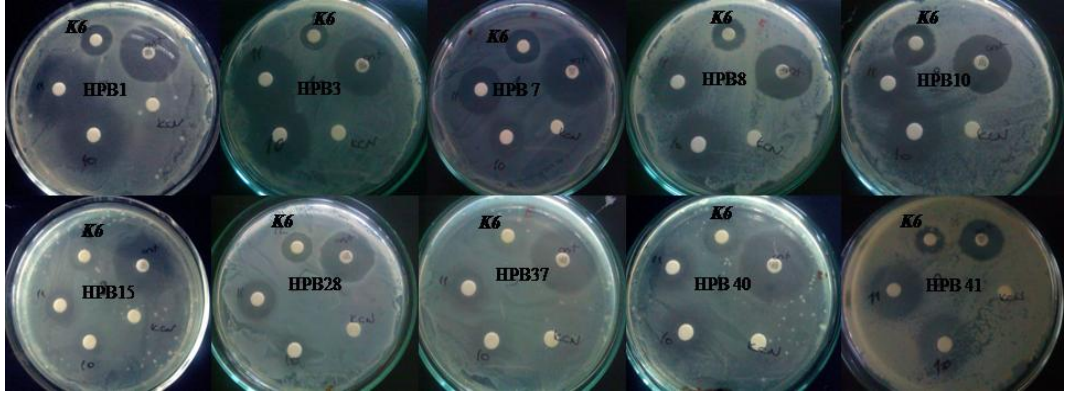


Şekil A.9. **K11**' nin DNA parçalanması üzerine etkisi. Katlanarak büyüyen HeLa, C6 ve HT-29 hücreleri 37°C'de gece boyunca inkübe edildi, DNA izolasyonu ve DNA parçalanması agaroz jel elektroforezi ile görüntülenmiştir. **K11** DNA parçalanmasına sebep olmuştur (E-**K11**: 1:DNA standardı; 2:HeLa Kontrol; 3:HeLa+**K11**; 4: C6 Kontrol; 5: C6+**K11**; 6: HT-29 Kontrol; 7: HT-29+**K11**. F-**K12**: 1:DNA standardı; 2: C6 Kontrol; 3: C6+**K12**; 4: HT-29 Kontrol; 5: HT-29+**K12**; 6: HeLa Kontrol; 7: HeLa+**K12**).

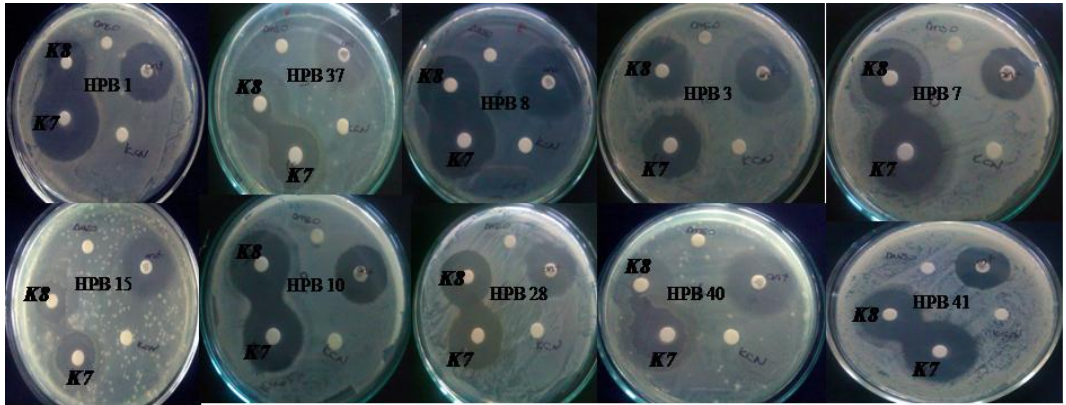
## EK B



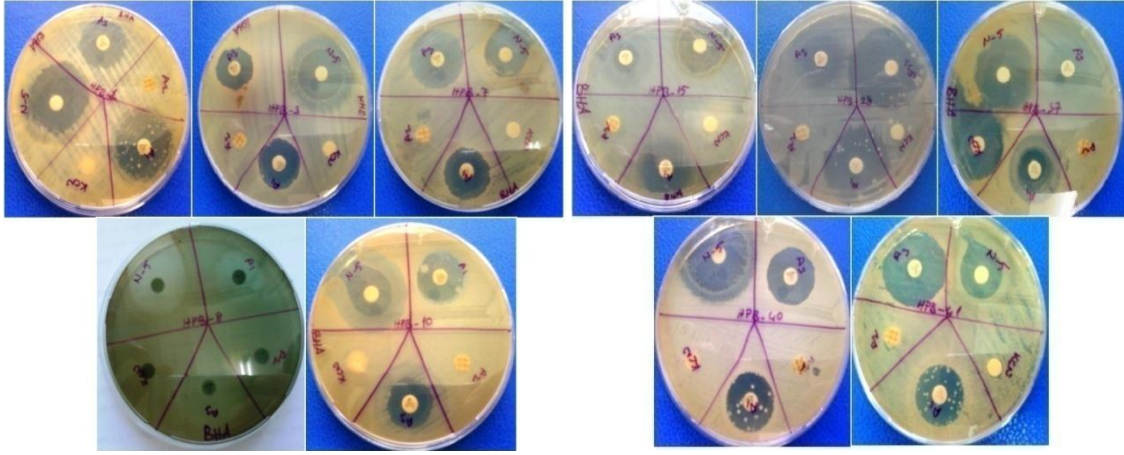
Şekil B.1. **K2** ve **K5** komplekslerinin bakteriler üzerinde oluşan inhibisyon zonları (HPB: 1-3-8-10-15-28-37-40-41)



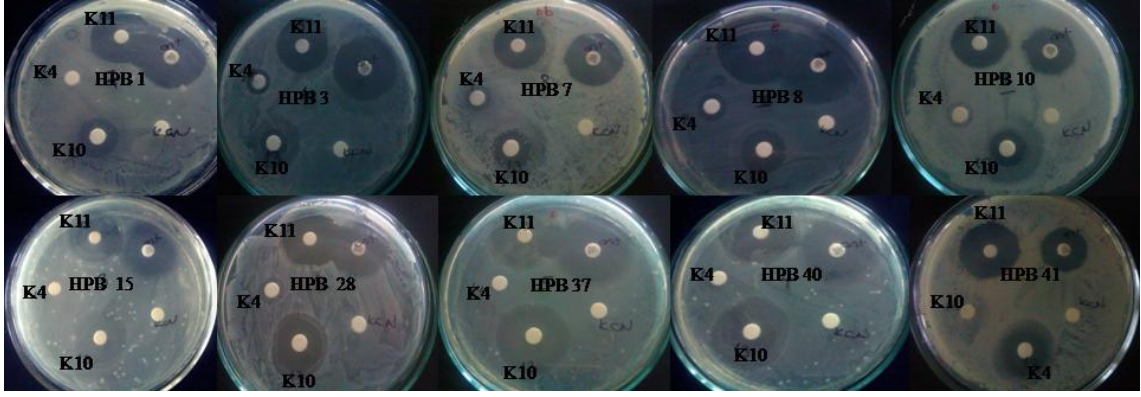
Şekil B.2. **K6** komplekslerinin bakteriler üzerinde oluşan inhibisyon zonları (HPB: 1-3-8-10-15-28-37-40-41)



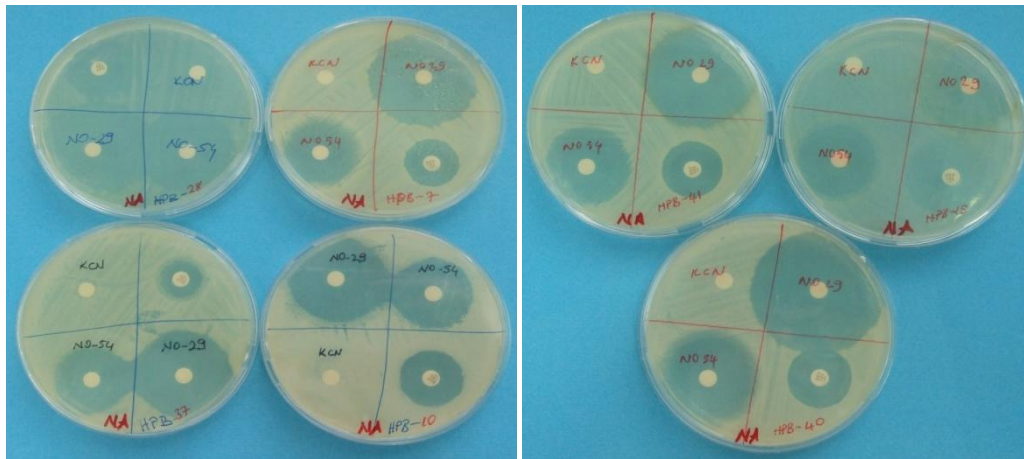
Şekil B.3. **K7** ve **K8** kompleksinin bakteriler üzerinde oluşan inhibisyon zonları (HPB: 1-3-8-10-15-28-37-40-41)



Şekil B.4. **K9** kompleksinin Bakteriler üzerinde oluşan inhibisyon zonları (HPB: 1-3-8-10-15-28-37-40-41)



Şekil B.5. **K4**, **K10** ve **K11** kompleksinin Bakteriler üzerinde oluşan inhibisyon zonları (HPB: 1-3-8-10-15-28-37-40-41)



Şekil B.6. **K13** ve **K12** komplekslerinin bakteriler üzerinde oluşan inhibisyon zonları (HPB: 7-10-28-37-15-40-41)

## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı: Nesrin KORKMAZ

Doğum Tarihi ve Yer: 15.03.1983 Tokat

Medeni Hali: Evli

Yabancı Dili: İngilizce

e-mail: [nesrinokumus60@hotmail.com](mailto:nesrinokumus60@hotmail.com).

[nesrinokumus@gmail.com](mailto:nesrinokumus@gmail.com).

### Eğitim

	Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Doktora		Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Anorganik Kimya Bilim Dalı	
Yüksek Lisans	93.142	Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Anorganik Kimya Bilim Dalı	12.01.2009
Lisans	80	Cumhuriyet Üniversitesi Fen- Edebiyat Fakültesi	11.07.2005

### Yayınlar

1. Korkmaz, N., Karadağ, A., Aydın, A., Yanar, Y., Karaman, İ., Tekin Ş., 2014. J. Medicinal Chemistry, xx,xxx-xxx. (Tez makalesi)
2. Aslan Korkmaz, Ş., Karadağ, A., Korkmaz, N., Andaç, Ö., Gürbüz, N., Özdemir, İ., Topkaya R., 2013. J. Coord. Chem., 60, 3072-3091.

### Patent

A. Karadağ, N. Korkmaz, Ş. Tekin, “*Novel cyano-bridged heteronuclear coordination complexes and their use as pharmaceutical agents*” Application No:2012/08885, Data of actual completion of the search: 25.03.2013.