

Uzun Zincirli Diamin Ligantları İçeren Gümüş–Sakkarinat Komplekslerinin Sentezi ve
Yapısal Özelliklerinin Araştırılması

Bingöl Karamahmut

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Ekim 2012

Synthesis and Investigation of Structural Properties of Silver–Saccharinate Complexes
Including Long–Chained Diamine Ligands

Bingül Karamahmut

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemistry

October 2012

Uzun Zincirli Diamin Ligantları İçeren Gümüş-Sakkarinat Komplekslerinin Sentezi ve Yapısal Özelliklerinin Araştırılması

Bingöl Karamahmut

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Anabilim Dalı
Anorganik Kimya Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Doç. Dr. Okan Zafer YEŞİLEL

Ekim 2012

ONAY

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Bingül Karamahmut'un YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Uzun Zincirli Diamin Ligantları İçeren Gümüş-Sakkarinat Komplekslerinin Sentezi ve Yapısal Özelliklerinin Araştırılması" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Okan Zafer YEŞİLEL

İkinci Danışman : –

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye : Doç. Dr. Okan Zafer YEŞİLEL

Üye : Prof. Dr. Veysel Turan YILMAZ

Üye : Doç. Dr. Alper Tolga ÇOLAK

Üye : Doç. Dr. Güneş S. KÜRKÇÜOĞLU

Üye : Yard. Doç. Dr. Filiz YILMAZ

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK

Enstitü Müdürü

ÖZET

Bu çalışmada, ikincil ligant olarak farklı zincir uzunluğuna sahip çift dişli diamin ligantları ile yeni karışık ligantlı yedi Gümüş(I)–Sakkarinat (Ag(I)-sac) kompleksi sentezlenmiştir. Bu komplekslerin yapıları, elementel analiz, IR spektroskopisi ve X–ışınları tek kristal çalışmalarıyla aydınlatılmıştır. Komplekslerin luminesans ve termal özellikleri de incelenmiştir.

$[Ag_2(\mu\text{-sac})_2(\mu\text{-db})]_n$ (1), $\{[Ag_4(\text{sac})_4(\mu\text{-dp})_2] \cdot 4H_2O\}_n$ (2), $\{[Ag_2(\text{sac})_2(\text{dz})] \cdot 2H_2O\}_n$ (3), $[Ag_2(\text{sac})_2(H_2O)(\mu\text{-dh})]_n$ (4), $[Ag_2(\text{sac})_2(H_2O)(\text{do})]_n$ (5a) komplekslerinin bir boyutlu ve çok çekirdekli, $[Ag_2(\text{sac})_2(\text{do})_2]$ (5b) ve $[Ag_4(\text{sac})_4(\mu\text{-dn})_2] \cdot 2H_2O$ (6) komplekslerinin ise sırasıyla iki ve dört çekirdekli olduğu belirlenmiştir (db = 1,4-diaminobütan, dp = 1,5-diaminopentan, dz = 1,6-diaminoheksan, dh = 1,7-diaminoheptan, do = 1,8-diaminooktan ve dn = 1,9-diaminononan). $[Ag(\mu\text{-sac})(\mu\text{-db})_{0,5}]_n$ (1) kompleksinde sakkarinat ligantının imino azotu ve karbonil oksijeni ile köprü olarak iki Ag(I) iyonuna koordine olmasıyla sekiz üyeli bir halka meydana gelmiştir. Diğer dört komplekste ise (2–5a) sakkarinat tek dişli ligant olarak imino azotundan Ag(I) iyonuna bağlanmıştır. 2–5a kompleksleri anyonik tek çekirdekli $[Ag(\text{sac})_2]^-$ kompleks iyonu ve katyonik çok çekirdekli $[Ag(\mu\text{-L})]^{+1}$ kompleks iyonu olmak üzere iki farklı birimden oluşmuştur. Bu birimler birbirine arjentofilik olarak adlandırılan Ag–Ag etkileşimleri ile bağlanmıştır. 5b ve 6 komplekslerinde ise do ve dn ligantlarının Ag(I) iyonlarına köprü olarak koordine olmasıyla 22- ve 24- üyeli iki çekirdekli halka meydana gelmiştir. 5b kompleksinde Ag(I) iyonlarının Y şeklindeki geometrisi sac ligantı ile tamamlanmış ve kompleksin bir boyutlu yapısı komşu halkalar arasındaki Ag–Ag etkileşimleri ile oluşmuştur. 6 kompleksinde ise 24- üyeli halkanın Ag–Ag etkileşimi ile $[Ag(\text{sac})_2]^-$ birimine bağlanmasıyla dört çekirdekli yapı elde edilmiştir.

Termal analiz çalışmaları ile komplekslerin termal kararlılıkları ve bozunma mekanizmaları belirlenmiştir. İlk bozunma basamakları su kaybına, takip eden basamakları ise ligantların kısmen veya tamamen bozunmasına karşılık gelmiştir. Komplekslerin son bozunma ürünlerinin ise metalik gümüş olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Sakkarinat Kompleksleri, Gümüş(I) Kompleksleri, Diamin Türevleri, Arjentofilik etkileşimler ve C-H...Ag etkileşimleri.

SUMMARY

In this study, seven new mixed-ligand silver(I)-saccharinate (Ag(I)-sac) complexes were synthesized with bidentate ligands having different chain lengths as a secondary ligand. Structures of these complexes were characterized by elemental analysis, IR spectroscopy and X-ray single crystal studies. Moreover, luminescence and thermal properties of the complexes were examined.

$[\text{Ag}_2(\mu\text{-sac})_2(\mu\text{-db})]_n$ (**1**), $\{[\text{Ag}_4(\text{sac})_4(\mu\text{-dp})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**2**), $\{[\text{Ag}_2(\text{sac})_2(\text{dz})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**3**), $[\text{Ag}_2(\text{sac})_2(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-dh})]_n$ (**4**), $[\text{Ag}_2(\text{sac})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{do})]_n$ (**5a**) complexes are one dimensional and polynuclear and $[\text{Ag}_2(\text{sac})_2(\text{do})_2]$ (**5b**) and $[\text{Ag}_4(\text{sac})_4(\mu\text{-dn})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**6**) complexes are dinuclear and tetranuclear respectively (db = 1,4-diaminobutane, dp = 1,5-diaminopentane, dz = 1,6-diaminohexane, dh = 1,7-diaminoheptane, do = 1,8-diaminooctane and dn = 1,9-diaminononane). In $[\text{Ag}_2(\mu\text{-sac})_2(\mu\text{-db})]_n$ (**1**), the saccharinate ligand is coordinated to the Ag(I) ion as a bridging ligand with its imino nitrogen and carbonyl oxygen atoms to form an eight membered ring, and in the other four complexes (**2-5a**), the saccharinate ligand is connected to the Ag(I) ion from the imino nitrogen as a monodentate ligand complexes **2-5a** consist of two different complex units; anionic mononuclear $[\text{Ag}(\text{sac})_2]^-$ complex ion and polynuclear complex ion $[\text{Ag}(\mu\text{-L})]^{+1}$. These units are connected to each other via Ag-Ag interactions called as argentophilic. In complexes **5b** and **6**, 22- and 24- membered dinuclear rings occurred as the do and dn ligands are coordinated with Ag(I) ions. In complex **5b**, Y shaped geometry of Ag(I) ions is completed with sac ligand and one dimensional structure of the complex is formed with Ag-Ag interactions between adjacent rings. In complex **6**, a tetranuclear structure is obtained by the connection of the 24- membered ring to $[\text{Ag}(\text{sac})_2]^-$ unit via Ag-Ag interactions.

Thermal stabilities and decomposition mechanisms of the complexes are determined with thermal analysis studies. First decomposition steps correspond to water loss and the following steps correspond to partial or complete degradation of the ligands. The last degradation products of the complexes are metallic silver.

Keywords: Saccharinate Complexes, Silver(I) Complexes, Diamine Derivatives, Argentophilic interaction and C-H \cdots Ag interactions.

TEŞEKKÜR

Lisans ve lisanüstü öğrenimim boyunca bilimsel çalışma isteği, kararlılığı ve disiplini kazandıran, bilgi ve tecrübeleriyle beni yönlendiren, tezimin hazırlanması süresince yardımlarını esirgemeyen, saygıdeğer hocam Doç. Dr. Okan Zafer YEŞİLEL'e en içten saygı ve şükranlarımı sunarım.

Kristallerin X-ışınları tek kristal yöntemi ile yapılarının aydınlatılmasında yardımcı olan Yard. Doç. Dr. Filiz YILMAZ ve Doç. Dr. Murat TAŞ'a teşekkürlerimi sunuyorum.

Komplekslerin fotoluminesans spektrumlarının alınmasında ve tezimin hazırlanması sürecinde çok büyük yardımı bulunan Araş. Gör. Fatih SEMERCİ'ye, bilgi ve tecrübeleriyle laboratuvar çalışmalarımda yol gösteren Araş. Gör. Hakan ERER'e, desteklerini esirgemeyen çalışma arkadaşlarım Güneş GÜNAY, Yalçın KILIÇ ve Araş. Gör. Mürsel ARICI'ya teşekkür ederim.

Lisans ve lisansüstü öğrenimim boyunca değerli bilgilerini benimle paylaşan tüm hocalarıma çok teşekkür ederim.

Benimle her zaman gurur duyan, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, başaracağıma inanarak beni her zaman dinleyen ve sevgileri hiç bitmeyen canım babama ve anneme, sevgili kardeşime sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ	4
2.1. Sakkarinin Keşfi ve Biyolojik Önemi.....	4
2.2. Sakkarin ve Özellikleri	5
2.3. Metal–Sakkarinat Kompleksleri	6
2.3.1. Tek dişli sakkarinat.....	8
2.3.2. Çift dişli (<i>N</i> –, <i>O</i> –) ve üç dişli (<i>N</i> –, <i>O</i> –, <i>O</i> –) sakkarinat	17
3. MATERYAL VE METOT	27
3.1. Materyal	27
3.2. Metot.....	27
3.3. Kullanılan Organik Bileşiklerin Fiziksel Özellikleri	28
3.4. Komplekslerin Sentezi	30
3.4.1. Başlangıç kompleksinin sentezi, [Ag(sac)] _n	30
3.4.2. Karışık ligantlı komplekslerin hazırlanması	30
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	33
4.1. Elementel Analiz.....	33
4.2. IR Spektroskopisi Çalışmaları	34
4.3. X–Işınları Tek Kristal Çalışmaları.....	43
4.4. Termal Analiz Çalışmaları.....	68
4.5. Fotoluminesans Spektroskopisi Çalışması.....	77
BÖLÜM 5	78
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	78
5.1. Sonuçlar	78
5.2. Öneriler	80
KAYNAKLAR DİZİNİ	81

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. Sakkarinin molekül yapısı (Hsac)	5
Şekil 2.2. Sakkarinat ligantının bağlanma biçimleri.....	7
Şekil 2.3. $[M(sac)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$ komplekslerinin yapısı (M = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu ve Zn)	8
Şekil 2.4. $[Ag(sac)(mpr)]_2$ kompleksinin molekül içi ve moleküller arası C–H···Ag, $\pi \cdots \pi$ ve Ag···C etkileşimleri gösteren molekül yapısı.....	11
Şekil 2.5. $[Ag_2(sac)_2(bpeh)]$ kompleksinin çift çekirdekli molekül yapısı.....	11
Şekil 2.6. $[Ag(sac)(bpma)]_n$ kompleksinin Ag(I) iyonu etrafındaki koordinasyon çevresi	12
Şekil 2.7. $[Ag_2(sac)_2(detn)_2]$ kompleksinin molekül yapısı	13
Şekil 2.8. $[Ag_2(sac)_2(en)(H_2O)]_n$ kompleksinin asimetrik birimi	14
Şekil 2.9. $[Ag_2(sac)_2(pen)_2]$ kompleksinin molekül yapısı.....	15
Şekil 2.10. $[Ag(sac)(bpy)]$ kompleksinin molekül yapısı.....	15
Şekil 2.11. Tek dişli sakkarinat ligantı (O-) içeren komplekslerin moleküler yapısı $[M(sac)_2(py)_4]$ (M = V ve Ni)	16
Şekil 2.12. $[Pb(sac)_2] \cdot H_2O$ kompleksinin moleküler yapısı	18
Şekil 2.13. $[Ag_2(\mu-sac)_2]$ kompleksinin moleküler yapısı	20
Şekil 2.14. $[Ag_2(\mu-sac)_2]$ kompleksindeki çift çekirdekli birimlerin Ag–C bağları ile etkileşimi sonucu oluşan merdivene benzeyen 2D yapı	21
Şekil 2.15. $[Ag_2(sac)_2(tmen)_2]$ kompleksinin dimerik yapısı	22
Şekil 2.16. $[Ag_2(sac)_2(nmen)]_n$ kompleksinin molekül yapısı	23
Şekil 2.17. $[Ag_4(sac)_4(mpyz)_2(H_2O)_2]$ kompleksinin molekül yapısı.....	24
Şekil 2.18. $[Ag_2(sac)_2(MeCN)_2]$ kompleksinin molekül yapısı.....	24
Şekil 2.19. $[Ag_2(\mu_3-sac)_2(\mu-nmpen)]_n$ kompleksinin molekül yapısı.....	26
Şekil 3.1. Komplekslerin sentez şeması	32
Şekil 4.1. Na(sac)·H ₂ O tuzunun IR spektrumu	35
Şekil 4.2. $[Ag(sac)]_n$ kompleksinin IR spektrumu.....	35
Şekil 4.3. $[Ag_2(\mu-sac)_2(\mu-db)]_n$ (1) kompleksinin IR spektrumu.....	36
Şekil 4.4. $\{[Ag_4(sac)_4(\mu-dp)_2] \cdot 4H_2O\}_n$ (2) kompleksinin IR spektrumu.....	39

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Sayfa

Şekil 4.5. $\{[Ag_2(sac)_2(dz)] \cdot 2H_2O\}_n$ (3) kompleksinin IR spektrumu.....	39
Şekil 4.6. $[Ag_2(sac)_2(H_2O)(\mu-dh)]_n$ (4) kompleksinin IR spektrumu.....	40
Şekil 4.7. $[Ag_2(sac)_2(H_2O)(do)]_n$ (5a) kompleksinin IR spektrumu.....	40
Şekil 4.8. $[Ag_2(sac)_2(do)_2]$ (5b) kompleksinin IR spektrumu	41
Şekil 4.9. $[Ag_4(sac)_4(\mu-dn)_2] \cdot 2H_2O$ (6) kompleksinin IR spektrumu	41
Şekil 4.10. $[Ag_2(\mu-sac)_2(\mu-db)]_n$ (1) kompleksinin molekül yapısı ve C-H...Ag etkileşimi.....	46
Şekil 4.11. $[Ag_2(\mu-sac)_2(\mu-db)]_n$ (1) kompleksinin birim hücresi	46
Şekil 4.12. $[Ag_2(\mu-sac)_2(\mu-db)]_n$ (1) kompleksindeki C-H...Ag ve hidrojen bağı	47
Şekil 4.13. $[Ag_2(\mu-sac)_2(\mu-db)]_n$ (1) kompleksinin üç boyutlu(3D) yapısı	47
Şekil 4.14. $\{[Ag_4(sac)_4(\mu-dp)_2] \cdot 4H_2O\}_n$ (2) kompleksinin molekül yapısı	49
Şekil 4.15. $\{[Ag_4(sac)_4(\mu-dp)_2] \cdot 4H_2O\}_n$ (2) kompleksindeki Ag... π etkileşimi	50
Şekil 4.16. $\{[Ag_4(sac)_4(\mu-dp)_2] \cdot 4H_2O\}_n$ (2) kompleksindeki C-H... π ve S=O-Ag etkileşimleri	50
Şekil 4.17. $\{[Ag_2(sac)_2(dz)] \cdot 2H_2O\}_n$ (3) kompleksinin molekül yapısı.....	53
Şekil 4.18. $\{[Ag_2(sac)_2(dz)] \cdot 2H_2O\}_n$ (3) kompleksindeki hidrojen bağı etkileşimi.....	53
Şekil 4.19. $\{[Ag_2(sac)_2(dz)] \cdot 2H_2O\}_n$ (3) kompleksindeki (C=O)...Ag etkileşimi.....	54
Şekil 4.20. $[Ag_2(sac)_2(H_2O)(\mu-dh)]_n$ (4) kompleksinin molekül yapısı.....	55
Şekil 4.21. $[Ag_2(sac)_2(H_2O)(\mu-dh)]_n$ (4) kompleksindeki C-H...Ag ve S=O... π etkileşimleri	57
Şekil 4.22. $[Ag_2(H_2O)(sac)_2(do)]_n$ (5a) kompleksinin molekül yapısı	58
Şekil 4.23. $[Ag_2(H_2O)(sac)_2(do)]_n$ (5a) kompleksindeki hidrojen bağı etkileşimi	59
Şekil 4.24. $[Ag_2(H_2O)(sac)_2(do)]_n$ (5a) kompleksindeki C-H...Ag, S=O... π ve π ... π etkileşimleri	59
Şekil 4.25. $[Ag_2(sac)_2(do)_2]$ (5b) kompleksinin molekül yapısı ve C-H...Ag etkileşimi	62
Şekil 4.26. $[Ag_2(sac)_2(do)_2]$ (5b) kompleksindeki Ag...Ag ve C-H... π etkileşimleri ..	62
Şekil 4.27. $[Ag_2(sac)_2(do)_2]$ (5b) kompleksinin iki boyutlu (2D) yapısı.....	63
Şekil 4.28. $[Ag_4(sac)_4(\mu-dn)_2] \cdot 2H_2O$ (6) kompleksinin molekül yapısı	64

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Sayfa

Şekil 4.29. $[Ag_4(sac)_4(\mu-dn)_2] \cdot 2H_2O$ (6) kompleksindeki $Ag \cdots Ag$ ve $C-H \cdots Ag$ etkileşimleri	64
Şekil 4.30. $[Ag_4(sac)_4(\mu-dn)_2] \cdot 2H_2O$ (6) kompleksindeki $C=O \cdots \pi$ ve $(C-H) \cdots Ag$ etkileşimleri	65
Şekil 4.31. $[Ag_4(sac)_4(\mu-dn)_2] \cdot 2H_2O$ (6) kompleksindeki $S=O-Ag$ etkileşimi	65
Şekil 4.32. $[Ag_4(sac)_4(\mu-dn)_2] \cdot 2H_2O$ (6) kompleksindeki $C-H \cdots \pi$ ve $(C-H) \cdots Ag$ etkileşimleri	66
Şekil 4.33. $[Ag_4(sac)_4(\mu-dn)_2] \cdot 2H_2O$ (6) kompleksinde dört çekirdekli birimler arasındaki hidrojen bağları.....	66
Şekil 4.34. $[Ag_2(\mu-sac)_2(\mu-db)]_n$ (1) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri	68
Şekil 4.35. $\{[Ag_4(sac)_4(\mu-dp)_2] \cdot 4H_2O\}_n$ (2) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri.	69
Şekil 4.36. $\{[Ag_2(sac)_2(dz)] \cdot 2H_2O\}_n$ (3) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri	70
Şekil 4.37. $[Ag_2(sac)_2(H_2O)(\mu-dh)]_n$ (4) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri.....	71
Şekil 4.38. $[Ag_2(sac)_2(H_2O)(do)]_n$ (5a) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri.....	72
Şekil 4.39. $[Ag_2(sac)_2(do)_2]$ (5b) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri	73
Şekil 4.40. $[Ag_4(sac)_4(\mu-dn)_2] \cdot 2H_2O$ (6) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri.....	74
Şekil 4.41. Komplekslerin oda sıcaklığında ve katı halde emisyon spektrumu	77

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1. Sakkarinat ligantının tamamlayıcı iyon olduğu kompleksler.....	6
Çizelge 2.2. Tek dişli sakkarinat (N-) ligantı içeren kompleksler.....	9
Çizelge 2.2. (devam) Tek dişli sakkarinat (N-) ligantı içeren kompleksler	10
Çizelge 2.3. Tek dişli karbonil oksijeninden koordine olabilen sakkarinat ligantı içeren kompleksler.....	17
Çizelge 2.4. İki ve üç dişli sakkarinat ligantı içeren Ag(I)-sakkarinat kompleksleri	20
Çizelge 3.1. Farklı zincir uzunluğuna sahip diammin ligantların özellikleri	29
Çizelge 4.1. Komplekslerin molekül ağırlıkları, renk ve elementel analiz sonuçları.....	33
Çizelge 4.2. Komplekslerin karakteristik IR titreşim değerleri (cm ⁻¹).....	42
Çizelge 4.3. 1–4 komplekslerine ait kristalografik veriler	44
Çizelge 4.4. 5a, 5b, 6 komplekslerine ait kristalografik veriler	45
Çizelge 4.5. [Ag ₂ (μ-sac) ₂ (μ-db)] _n (1) kompleksine ait bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri	48
Çizelge 4.6. {[Ag ₄ (sac) ₄ (μ-dp) ₂]·4H ₂ O} _n (2) kompleksine ait bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri	51
Çizelge 4.7. {[Ag ₂ (sac) ₂ (dz)]·2H ₂ O} _n (3) kompleksine ait bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri	54
Çizelge 4.8. [Ag ₂ (sac) ₂ (H ₂ O)(μ-dh)] _n (4) kompleksine ait bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri	56
Çizelge 4.9. [Ag ₂ (H ₂ O)(sac) ₂ (do)] _n (5a) kompleksine ait bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri	60
Çizelge 4.10. [Ag ₂ (sac) ₂ (do) ₂] (5b) kompleksine ait bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri	61
Çizelge 4.11. [Ag ₄ (sac) ₄ (dn) ₂]·2H ₂ O (6) kompleksine ait bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri	67
Çizelge 4.12. (1–4) nolu komplekslerin TG, DTG ve DTA eğrilerinden elde edilen termoanalitik sonuçlar.....	75
Çizelge 4.13. Komplekslerin emisyon ve uyarma maksimum dalga boyları	77

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

Å	Angström
d	Yoğunluk
v	Frekans
% T	Yüzde geçirgenlik

Açıklama

Kısaltmalar

Ara.	Aralığı
Basa.	Basamağı
bpeh	1,2-bis[1-(piridin-2-yl)etiliden]hidrazin
bpma	N,N-bis(piridin-2-ylmetil)amin
bpy	2,2'-Bipiridin
db	1,4-Diaminobütan
dp	1,5-Diaminopentan (Cadaverine)
dz	1,6-Diaminoheksan
dh	1,7-Diaminoheksan
do	1,8-Diaminooktan
dn	1,9-Diaminononan
Den.	Deneysel
DTA	Diferansiyel termik analiz
DTG	Diferansiyel termogravimetri
deten	N,N'-dietiletilediamin
en	Etilendiamin
et al.	Ve diğerleri
Hes.	Hesaplanan
IR	Infrared (Kırmızı ötesi) spektroskopisi
MA	Molekül ağırlığı

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
MeCN	Asetonitril
mpr	2-metil-1-pirolin
mpyz	2-metilpirazin
nmen	N-metiletilendiamin
nmpen	N-metil-1,3-propandiamin
pen	1,3-diaminopropan
sac	Sakkarinat
TA	Termal analiz
TG	Termogravimetri
tmen	N,N,N',N'-tetrametiletilendiamin
vd.	Ve diğerleri

BÖLÜM 1

GİRİŞ VE AMAÇ

Bir metal atomuna, ligant adı verilen ortaklaşılmamış elektron çiftine sahip iyon veya nötral moleküllerin koordine kovalent bağlarla bağlanması sonucu oluşan bileşiğe koordinasyon bileşiği (kompleks) denir. Ligantlar, metal katyonuna koordine kovalent bağlarla bağlanarak Lewis bazı olarak davranırken, metal katyonu ligantın sunduğu elektronları kabul ederek Lewis asiti olarak davranmaktadır. Lewis asit–baz tepkimesi sonucu oluşan koordinasyon bileşikleri Lewis tuzu olarak da düşünülebilir.

Koordinasyon bileşikleriyle ilgili ilk çalışmalar Alfred Werner (1893) tarafından gerçekleştirilmiştir. Koordinasyon kimyası üzerine başarılı çalışmalarından dolayı Werner 1913 yılında Nobel Kimya Ödülünü kazanmıştır (Ölmez ve Yılmaz, 2008). Koordinasyon kimyasına yönelik çalışmalar çeşitli teorilerin gündeme gelmesiyle kimi zaman yavaş kimi zaman hızlı bir süreçten geçmiştir. 1930 yılında Linus Pauling tarafından geliştirilen Değerlik Bağ Teorisinin (DBT) tercih edilmesi nedeniyle 1950 yılına kadar koordinasyon kimyası alanındaki çalışmalar çok fazla gelişmemiştir. Aynı yıllarda (1929) H. Bethe tarafından önerilen metal–ligant arasındaki elektrostatik etkileşime dayalı Kristal Alan Teorisi (KAT) başlangıçta ilgi görmemiş olmasına rağmen kimyacılar tarafından kullanılmaya başlanmasıyla birlikte koordinasyon kimyası alanındaki çalışmalar daha fazla ilerleme kaydetmiştir. Değerlik elektronlarının yalnızca kendi çekirdeklerini değil, molekülü oluşturan tüm çekirdekleri kuşattığı, bu elektronların herhangi bir atoma değil moleküle, yani molekülü oluşturan tüm atomlara ait olduğu kabul edildiği moleküler orbital teorisinin gelişmesi ile koordinasyon bileşiklerindeki bağlanma, komplekslerin elektronik spektrumlarındaki yük transferi ve yapısal özelliklerin aydınlatılması mümkün olmuştur (Gündüz, 1994).

Koordinasyon bileşikleri, günlük hayatımızın her alanında karşımıza çıkmakta ve önemi her geçen gün artmaktadır. Koordinasyon bileşikleri; boyar madde ve polimer

teknolojisinde, tıpta, ilaç sanayisinde, biyolojik olayların açıklanmasında, suların sertliğinin giderilmesinde, antioksidan, dezenfektan maddelerin sentezinde, metalürjide ve ağır metallerin geri kazanımı veya çevresel örneklerden temizlenmesinde, roket yakıtı hazırlanmasında ve bunlardan başka birçok alanda bu gelişmeler ışığında sentezlenen koordinasyon bileşikleri, moleküler mıknatıs, optik madde, katalizör, gaz depolama, ve moleküler elek gibi bir çok uygulama alanlarında kullanılmakta (Sun et al., 2006) ve yeni koordinasyon bileşiklerinin sentezlerinin yapılması yönündeki çalışmalar hızla devam etmektedir.

Günümüze kadar pek çok koordinasyon bileşiği sentezlenmiş olup, günümüzde de sürekli yeni bileşikler sentezlenerek, yapıları ve özellikleri çeşitli teknikler (elementel analiz, IR spektroskopisi, X-ışınları tek kristal kırınım çalışmaları, termal analiz ve fotoluminesans gibi) kullanılarak aydınlatılmaya çalışılmaktadır. Elementel analiz ile bileşikteki C, H ve N elementlerinin miktarları ve komplekslerin kapalı formülü hakkında önerilerde bulunulabilmektedir.

IR spektroskopisi ile kompleksin yapısında bulunan organik gruplara ait fonksiyonel grupların karakteristik titreşim frekansları belirlenebilmektedir. Bu titreşimlerden yola çıkılarak ligantların metal iyonuna koordine olup olmadığı, hangi atom üzerinden koordine olduğu ve koordine biçimi gibi yapısal özellikleri tahmin edilebilmektedir.

Komplekslerin kesin yapıları X-ışınları kırınım tekniği ile belirlenebilir. Bu teknik ile kompleksteki metale koordine olan ligantların hangi atomları üzerinden koordine oldukları, kompleksin geometrisi ve bağ açıları, bağ uzunlukları, birim hücrenin türü, birim hücredeki molekül sayısı ve birim hücrenin hacmi gibi kristal parametreleri belirlenebilmektedir. Ayrıca X-ışınları kırınım tekniği, moleküler paketlenme ve molekül içi ve moleküller arası etkileşimler hakkında da bilgiler vermektedir.

Termal analiz tekniği (TG, DTG ve DTA) ile kompleksin yapısından ayrılan grupları, bozunma basamaklarına ait kinetik verileri, termal kararlılıkları, bozunma sıcaklığı, erime noktası gibi veriler belirlenmektedir.

Fotolüminesans spektroskopisinden faydalanarak d^{10} elektron dizilişine sahip metal iyonu içeren komplekslerin 380–720 nm aralığında lüminesans özelliği belirlenmektedir. Küçük dalga boylu ışınların molekülde parçalanmalara sebep olabileceği veya floresansı azaltabileceği düşünöldüğü için floresans spektrometresinde numuneyi uyararak amacıyla dalga boyları genel olarak 250 nm'den daha büyük ışınlar tercih edilmektedir. Floresans ışınları yalnızca madde üzerine ışın gönderildiği zaman görölebilmekte ve ışın gönderilmesi kesildiği anda durmaktadır (Gündüz, 1994).

Tez kapsamında, sakkarinat (sac) ve verici atomu azot olan diamin türevleri kullanılarak karışık ligantlı Ag(I)–Sakkarinat komplekslerinin sentezi ve yapılarının aydınlatılması amaçlanmıştır. Komplekslerin yapılarının belirlenmesinde elementel analiz, IR spektroskopisi ve X–ışını tek kristal yöntemi kullanılacaktır. Yapısı belirlenen komplekslerin termal analiz (TG, DTG ve DTA) ve fotolüminesans özellikleri de belirlenecektir. Farklı zincir uzunluğuna sahip olan ikincil ligantların varlığının sac. ligant davranışına ve komplekslerin özelliklerine etkisi araştırılacaktır.

BÖLÜM 2

LİTERATÜR ÖZETİ

Literatür çalışmaları incelenirken öncelikle sakkarinat iyonunun farklı koordinasyon biçimleri dikkate alınarak çeşitli metal iyonlarıyla olan kompleksleri özetlenmiş, daha sonra da tez kapsamının konusu olan karışık ligantlı Ag(I)–Sakkarinat komplekslerinin literatürü üzerinde durulmuştur.

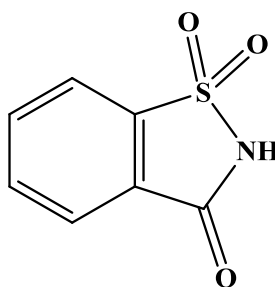
2.1. Sakkarinin Keşfi ve Biyolojik Önemi

Sakkarin, 1878 yılında kimyacı Fahlberg tarafından o– toluensülfonamit'in oksidasyonunu araştırırken tesadüfen keşfedilmiştir (Ellis et al., 1995; Schulze and Illgen, 1997) ve 1 yıl sonra da Remsen ve Fahlberg tarafından yayınlanmıştır (Fahlberg and Remsen, 1879). Oldukça tatlı olması nedeniyle Yunanca şeker anlamına gelen “Sakcharon” kelimesinden esinlenilerek sakkarin olarak adlandırılmıştır. Keşfedilmesinden kısa bir süre sonra, 1887'de, karbonhidrat olmayan ilk tatlandırıcı madde olarak endüstriyel ölçüde üretilmiştir. Sakkarin, vücutta değişikliğe uğramadan atılması nedeniyle şeker hastalarının ve kilo problemi olanların karbonhidrat şekerine ilişkin diyetlerinde kalori miktarını azaltmak için tercihen kullandıkları güvenilir bir yapay tatlandırıcı olmuştur. Yapılan araştırmalar sakkarinin tatlandırıcı etkisinin şekerden yaklaşık olarak 550 kat fazla olduğunu ve maliyetinin daha düşük olması nedeniyle I. Dünya Savaşı'nda şeker kıtlığı çekilen yıllarına kadar oldukça çok kullanıldığını göstermiştir. Tüketimi ve üretimi savaşın ardından gözle görünür bir şekilde artmıştır (Schulze and Illgen, 1997).

Geçmişte yapay tatlandırıcı olarak bilinen sakkarin aynı zamanda metal zehirlenmelerinin antidotu olarak kullanılmakta ve besin, içecek, diş macunu, gargara, ilaç sanayi gibi alanlarda sakkarin üzerine yapılan çalışmaların önemini gün geçtikçe arttırmaktadır.

2.2. Sakkarin ve Özellikleri

Sakkarin (o-sülfobenzimit; 1,2-benzoizotiyazol-3(2H)-on 1,1-dioksit, Hsac), en iyi bilinen ve en yaygın kullanılan yapay tatlandırıcılardan bir tanesidir. Sakkarin suda çok çözünmediği için, sodyum ya da kalsiyum tuzu şeklinde kullanılmaktadır (Mazur et al., 1983) (Şekil 2.1.).



Şekil 2.1. Sakkarinin molekül yapısı (Hsac)

Sakkarinat çok yönlü bir liganttır ve yapısındaki azot, sülfonil ve karbonil oksijen atomları ile metal iyonlarına farklı şekillerde koordine olabilmektedir (Baran and Yılmaz, 2006). İlk sentezlenen sakkarinat komplekslerinin akua ligantı içeren boyutsuz kompleksler olmasına rağmen son zamanlarda yapılan çalışmalar, sakkarinat ligantının metal iyonları arasında köprü ligantı olarak davranabileceğini ve çok çekirdekli, bir ve iki boyutlu koordinasyon polimerlerinin sentezlenebileceğini göstermiştir (Baran and Yılmaz, 2006). Şimdiye kadar yapılan çalışmalar incelendiğinde sakkarinat ligantının 10 farklı bağlanma biçimi olduğu belirlenmiştir (Şekil 2.2.).

Bazı komplekslerde ise sakkarinatın metal iyonlarına koordine olmadığı ve tamamlayıcı iyon olarak kaldığı görülmüştür. Alkali ya da toprak alkali metal katyonlarının sakkarinat ile iyonik etkileşimi sonucu oluşmuş bileşikleri eskiden beri bilinmesine rağmen sadece bir kaçının yapısal özellikleri aydınlatılabilmektedir. Bunun en güzel örneği sakkarinin yaygın ticari şekli olan sodyum sakkarin monohidrattır. Bu tuzun uzun zamandır kullanımı ile dünyanın en önemli yapay tatlandırıcılarından birisi olmasına rağmen yapısı, içerdiği kristal su miktarı ve monoklinik birim hücresinin

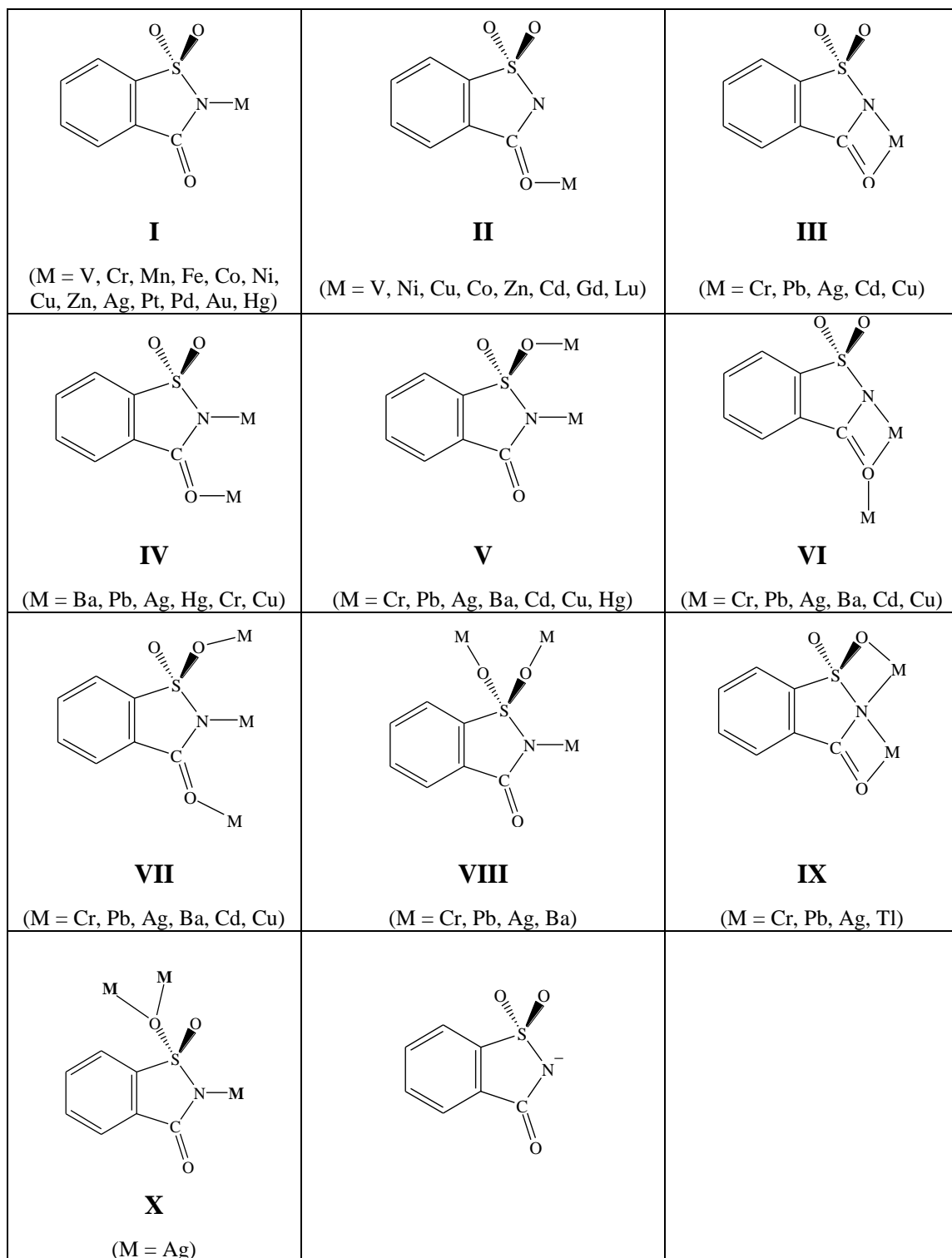
büyük olması nedeniyle oldukça uzun süren araştırmalar sonucu belirlenebilmiştir (Baran and Yılmaz, 2006; Naumov et al., 2005). Şimdiye kadar yapısal verileri elde edilebilen $K(sac) \cdot 2/3H_2O$ (Jovanovski et al., 2004), $K_2Na(sac) \cdot H_2O$ (Malik et al., 1984), $Mg(sac)_2 \cdot 7H_2O$ (Jovanovski and Kamenar, 1982) ve $NH_4(sac)$ önemli iyonik sakkarinat bileşikleridir. Ayrıca $NH_4(sac)$ tuzu şu ana kadar yapısal olarak incelenmiş tek susuz iyonik sakkarinat bileşiğidir (Ng et al., 1998). Sakkarinatın tamamlayıcı iyon olarak bulunduğu kompleksler Çizelge 2.1.'de özetlenmiştir.

Çizelge 2.1. Sakkarinat liganının tamamlayıcı iyon olduğu kompleksler

Kompleksler		
$[M(H_2O)_4(py)_2](sac)_2$ (Jovanovski et al., 1998)	$[M(H_2O)_2(pyet)_2](sac)_2$ (Yılmaz et al., 2003)	$[Cu(dmpy)_2](sac)_2 \cdot 2H_2O$ (Johns and Malik, 2002)
$[Cu_2(\mu-ox)(bpy)_2(H_2O)_2](sac)_2$ (Li et al., 1995)	$[Co(dmpy)_2](sac)_2 \cdot 2H_2O$ (Andac et al., 2002)	$[Zn(dmpy)_2](sac)_2 \cdot 2H_2O$ (Yılmaz et al., 2003)
$[Fe(\mu-4,4'-bpy)(H_2O)_4](sac)_2$ (Williams et al., 2002)	$[Ni(dmpy)_2](sac)_2 \cdot 2H_2O$ (Yılmaz et al., 2003)	$[Cd(dien)_2](sac)_2 \cdot H_2O$ (Johns and Malik, 2002)
$[M(nic)_2(H_2O)_4](sac)_2$ (Castellano et al., 2002; Çakır, et al., 2003)	$[Cu(H_2O)_2(apy)_2](sac)_2$ (Naumov et al., 2001)	$[Mn(H_2O)_2(phen)_2](sac)_2 \cdot H_2O$ (Yılmaz et al., 2001)
$[M(tea)_2](sac)_2$ (Topcu et al., 2002)		

2.3. Metal–Sakkarinat Kompleksleri

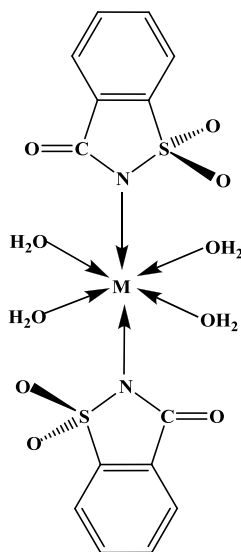
Daha öncede belirtildiği gibi sakkarinat liganı, yapısında bulundurduğu dört verici atomu ile çok yönlü ligant özelliği sergilemesi nedeniyle çok fazla tercih edilmiş, çok sayıda kompleksi sentezlenmiştir. Elementel analiz, spektroskopik yöntemler ve X-ışınları tek kristal çalışmaları ile komplekslerin yapıları aydınlatılmıştır. Sakkarinat liganının imino azotundan tek dişli olarak metal iyonlarına bağlanması en yaygın görülen koordinasyon biçimidir. Bu bağlanma biçimini karbonil oksijenlerinden koordine olduğu bağlanma biçimi takip etmektedir. Sakkarinatın metal iyonlarına sülfonil oksijeninden bağlandığı komplekslerine ise daha az rastlanmaktadır.



Şekil 2.2. Sakkarinat liganının bağlanma biçimleri

2.3.1. Tek dişli sakkarinat

Sakkarinat ligandı tek dişli olarak iki farklı koordinasyon biçimine sahiptir. Tek dişli olarak yalnızca azot veya karbonil oksijen atomlarını kullanarak metal atomuna koordine olduğu komplekslerin sayısı oldukça fazladır (Şekil 2.2.). İlk sentezlenen ve $[M(sac)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$ kapalı formülüne sahip sakkarinat kompleksleri, birinci sıra geçiş metal iyonlarını ve akua ligantlarını içermektedir (Haider et al., 1981) (Şekil 2.3.). Sakkarinat ligandı ile Ag(I) ve Hg(II) gibi ağır geçiş metalleri ile de $[Ag(sac)]_n$ (Weber et al., 1993), $Na[Ag(sac)_2]$ (Yılmaz et al., 2004), $K[Ag(sac)_2] \cdot H_2O$ ve $[Hg(sac)_2]$ (Kamenar et al., 1982) kompleksleri sentezlenmiştir. $[M(sac)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$ kompleksinin yapısındaki akua ligantlarının daha kuvvetli ligantlarla yer değiştirilmesiyle çok sayıda karışık ligantlı kompleksler de literatürde mevcuttur. Bu komplekslerin kapalı formülleri Çizelge 2.2’de verilmiştir.



Şekil 2.3. $[M(sac)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$ komplekslerinin yapısı (M = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu ve Zn)

Karışık ligantlı sakkarinat komplekslerinin sentezinde birinci sıra geçiş metalleri daha çok kullanılmıştır. Son beş yılda ise ikinci ve üçüncü sıra elementleri olan Ag, Pt ve Pd metalleri ile yayınlanan çalışmalarda artış görülmüştür. Literatürde çok sayıda sac kompleksi bulunduğundan bu kısımda sadece Ag-sac komplekslerinden örnekler verilmiştir.

Çizelge 2.2. Tek dişli sakkarinat (N-) ligantı içeren kompleksler

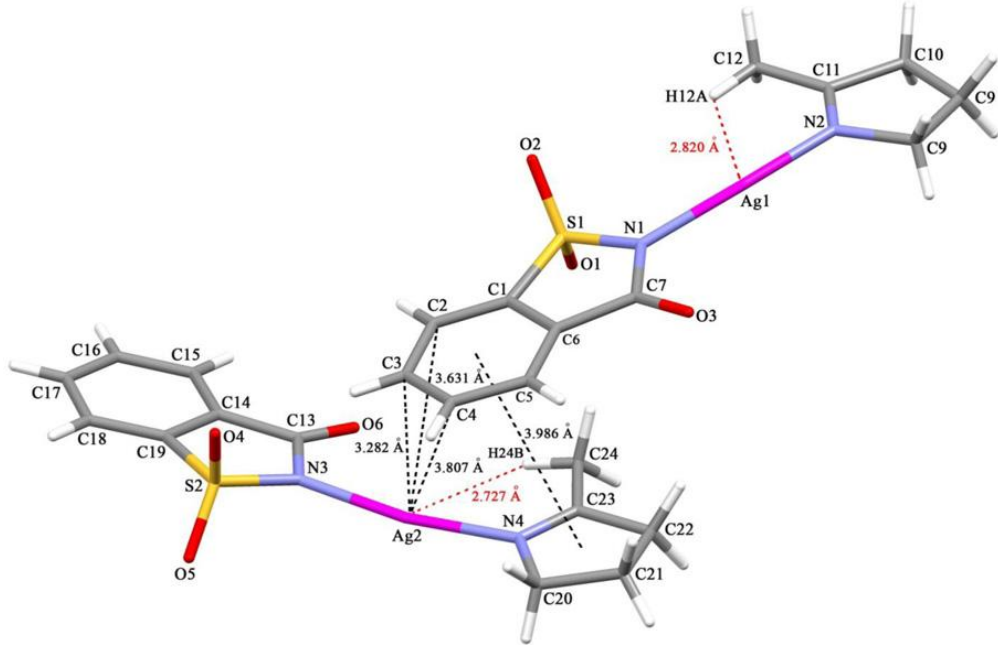
Kompleksler		
[Cu(sac)(PPh ₃) ₂] (Falvello et al., 2001)	[Zn(sac) ₂ (im) ₂] (Williams et al., 2004)	[Ag ₂ (sac) ₂ (μ-aepy) ₂] (Hamamcı et al., 2005)
[Cu ₂ (dea) ₂ (sac) ₂] (Yılmaz et al., 2001)	[Zn(sac) ₂ (bzim) ₂] ₂ ·2EtOH·H ₂ O (Williams et al., 2004)	[Ag(sac)(N,N-eten)] (Yeşilel et al., 2010)
[Cu(pypr) ₂ (sac) ₂] (Yılmaz et al., 2003)	[Zn(sac) ₂ (aepy)] (Yılmaz et al., 2004)	[Ag(sac)(pz)(H ₂ O)] _n (Yılmaz et al., 2006)
[Cu(sac) ₂ (H ₂ O)(py) ₂] (Jovanovski et al., 1998)	[Zn(sac) ₂ (ea) ₂] (Yılmaz et al., 2001)	[Ag(sac)(im)]·2H ₂ O (Yılmaz et al., 2006)
[Cu(sac) ₂ (H ₂ O)(bzim) ₂] (Williams et al., 2000)	[Zn(sac) ₂ (ampy) ₂] (Yılmaz et al., 2004)	[Ag ₂ (sac) ₂ (en)(H ₂ O)] _n (Yılmaz et al., 2005)
[Cu(sac) ₂ (H ₂ O)(bzim)(EtOH)] (Williams et al., 2000)	[Zn(sac)(bipy) ₂ (H ₂ O)]·sac (Johns et al., 2001)	[Ag ₂ (sac) ₂ (en) ₂] (Yılmaz et al., 2005)
[Cu(sac) ₂ (H ₂ O)(nic) ₂] (Parajon-Costa et al., 2002)	ApyH[Zn(sac) ₃ (H ₂ O)] (Yılmaz et al., 2005)	[Ag ₂ (sac) ₂ (pydz) ₂] (Yılmaz et al., 2006)
[Cu(sac) ₂ (H ₂ O)(Hnic) ₂] (Naumov et al., 2001)	[Ni(sac) ₂ (ea) ₂] (Andac et al., 2000)	[Ag(sac)(ampy)] (Hamamcı et al., 2005)
[Cu(sac) ₂ (H ₂ O)(prpy) ₂] (Naumov et al., 2002)	[Ni(sac) ₂ (ampy) ₂] (Yılmaz et al., 2004)	[Ag ₂ (sac) ₂ (deten) ₂] (Yeşilel et al., 2010)
[Cu(ophen) ₂ (sac)]sac·2H ₂ O (Yugeng et al., 1994)	[Ni(sac)(bipy) ₂ (H ₂ O)]·sac (Johns et al., 2001)	[Ag(sac)(pyz)] _n (Yılmaz et al., 2006)
[Cu(sac) ₂ (ea) ₂] (Yılmaz et al., 2001)	[Cr(sac) ₂ (py) ₃] ₂ ·2py (Alfaro et al., 1992)	[Ag(sac)(μ-mpy)] _n (Hamamcı et al., 2005)
[Cu(sac) ₂ (pymm) ₂] (Yılmaz et al., 2002)	M(sac) ₂ (NH ₃) ₄ M= Cu(II), Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II) ve Zn(II) (Falvello et al., 2001)	[Ag(μ-sac)(dmpy)] _n (Hamamcı et al., 2005)
[Cu(sac) ₂ (hydeten) ₂] (Yılmaz et al., 2002)	[Ag(sac)(C ₅ H ₆ N ₂)] (Yılmaz et al., 2007)	[Ag ₂ (sac) ₂ (bpeh)] (Güney et al., 2010)
[Cu(sac) ₂ (bzim) ₂ (H ₂ O)] (Williams et al., 2000)	[Ag(sac)(bpy)] (Yılmaz et al., 2007)	[Ag(sac)(bpma)] _n (Güney et al., 2010)
[Cu(sac) ₂ (bzim)(H ₂ O) (EtOH)]·2EtOH (Williams et al., 2000)	[Ag(sac)] (Mauricio Cavicchioli et al., 2007)	[Ag(μ-sac)(μ-ppz)] _n (Yılmaz et al., 2008)
[Cu(sac) ₂ (nic)(H ₂ O)]·H ₂ O (Çakır et al., 2002)	[Ag(sac)(dmpen)] _n (Yeşilel et al., 2010)	[Ag(μ-sac)(μ-bheppz)] _n (Yılmaz et al., 2008)
[Zn(sac) ₂ (py) ₂] (Quinzani et al., 1997)	[Ag(sac)(dmamhpy)] (Yılmaz et al., 2006)	[Ag ₂ (sac) ₂ (dmen) ₂] (Yeşilel et al., 2010)
[Cd(sac) ₂ (aepy) ₂] (Yılmaz et al., 2004)	[Ag ₂ (sac) ₂ (aeprd) ₂] (Yılmaz et al., 2006)	[Ag ₂ (sac) ₂ (pen) ₂] (İlker et al., 2009)
[Cd(sac) ₂ (pyet) ₂] (Yılmaz et al., 2003),	[Ag(sac)(Ph ₂ SNH)] (Gümüş et al., 2007)	[Ag ₄ (sac) ₄ (mpyz) ₂ (H ₂ O) ₂] (Yılmaz et al., 2008)
[Cd(sac) ₂ (bpy) ₂] (Johns et al., 2001),	[Cd(sac) ₂ (dea) ₂] (Andac et al., 2001)	Na[Ag(sac) ₂] (Yılmaz et al., 2004)

Çizelge 2.2. (devam) Tek dişli sakkarinat (N-) ligantı içeren kompleksler

Kompleksler		
[Ag(sac)(mpr)] ₂ (Yeşilel et al., 2011)	[Cd(sac) ₂ (H ₂ O)(dmsO)(pyet)] (Yılmaz et al., 2003)	[Hg ₂ (Cl) ₂ (sac) ₂ (py) ₂] (Grupce et al., 1999)
[Ag(sac)(edmen)] (Yeşilel et al., 2012)	[Cd(sac) ₂ (H ₂ O) ₂ (nic) ₂] (Çakır et al., 2001)	[Hg(sac) ₂ (ea) ₂] (Topcu et al., 2002)
[Ag(sac)(teten)] (Yeşilel et al., 2012)	[Cd(sac) ₂ (ampy) ₂] (Yılmaz et al., 2004)	[Hg(sac) ₂ (pyet)] (Yılmaz et al., 2002)
[Cd(sac) ₂ (HydEt-en) ₂] (Yılmaz et al., 2002)	[Cd(sac) ₂ (NH ₃) ₄] (Pascual et al., 1995; Falvello et al., 2001)	[Hg(sac) ₂ (ampy) ₂] (Yılmaz et al., 2004)
[Ag ₂ (sac) ₂ (o-bix) ₂] (Yeşilel et al., 2012)	[Hg(Cl)(sac)] (Jovanovski et al., 1988)	[Hg(sac) ₂ (aepy)] (Yılmaz et al., 2004)
[Ag(sac)(dpa)] (Yeşilel et al., 2012)	[Hg(sac) ₂ (bpy)] (Hergold-Brundic et al., 1989)	

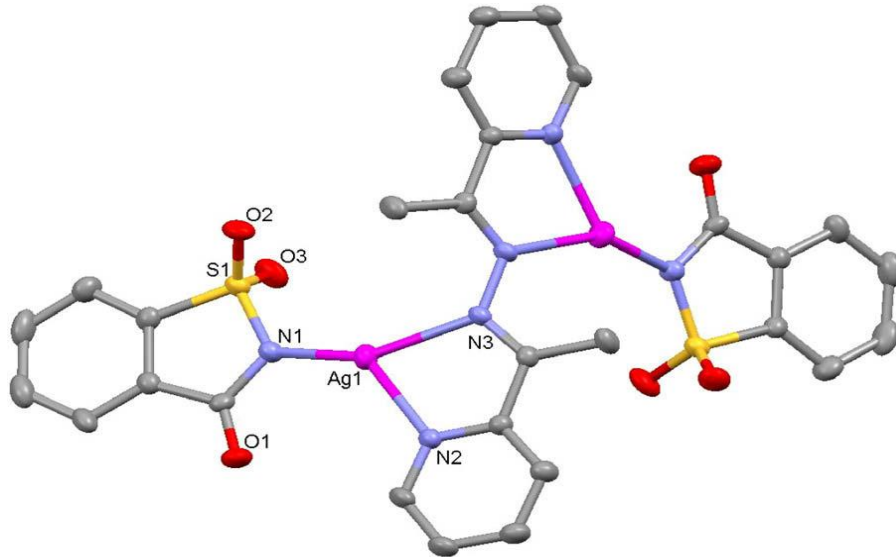
Literatüdeki karışık ligantlı Ag(I) kompleksleri incelendiğinde ikincil ligant olarak genellikle bir veya iki dişli azot verici nötral ligantların tercih edildiği görülmüştür.

Şekil 2.4.'de görüldüğü gibi, [Ag(sac)(mpr)]₂ kompleksinde sac ve mpr ligantları Ag(I) iyonuna azot atomundan koordine olarak çizgisel geometriyi oluşturmuştur (Yeşilel et al., 2011). Ayrıca, gümüş iyonları (Ag1 ve Ag2) ile sakkarinat ligantının fenil halkası arasında Ag···π etkileşimlerinin olduğu belirlenmiştir. Ag1–C18 (3,249 Å) ve Ag2–C3 (3,283 Å) bağ uzunluğunun, gümüş ve karbon atomlarının van der Waals yarıçaplarının toplamından (3,42 Å) daha kısa olduğu görülmüştür (Yılmaz et al., 2008). Bu nedenle bu etkileşim dihapto (η^2 -) olarak adlandırılmaktadır (Yılmaz et al., 2008; İlker et al., 2009; Güney et al., 2010). Komplekste gözlenen diğer önemli özellik ise gümüş iyonları (Ag1 ve Ag2) ile metil grubunun hidrojen atomları (H12A ve H24B) arasında yakın C–H···Ag1 özel hidrojen bağ etkileşimlerinin bulunmasıdır. Bu tür C–H···M etkileşimlerinin bağ uzunlukları ve bağ açıları dikkate alınarak Braga ve arkadaşları tarafından “*zayıf hidrojen bağı*” olarak isimlendirilebileceği önerilmiştir (Braga et al., 1997; Thakur and Desiraju, 2006; Liu et al., 2008).



Şekil 2.4. $[Ag_2(sac)(mpr)]_2$ kompleksinin molekül içi ve moleküller arası C–H \cdots Ag, $\pi\cdots\pi$ ve Ag \cdots C etkileşimleri gösteren molekül yapısı

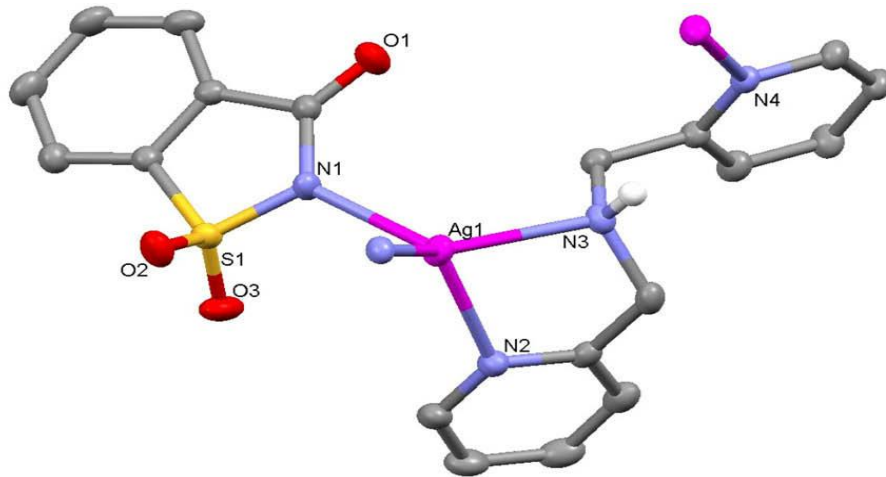
$[Ag_2(sac)_2(bpeh)]$ kompleksinin Aba_2 uzay grubuna sahip olduğu ve ortorombik sistemde kristallendiği ve çift çekirdekli olduğu belirlenmiştir (Güney et al., 2010).



Şekil 2.5. $[Ag_2(sac)_2(bpeh)]$ kompleksinin çift çekirdekli molekül yapısı

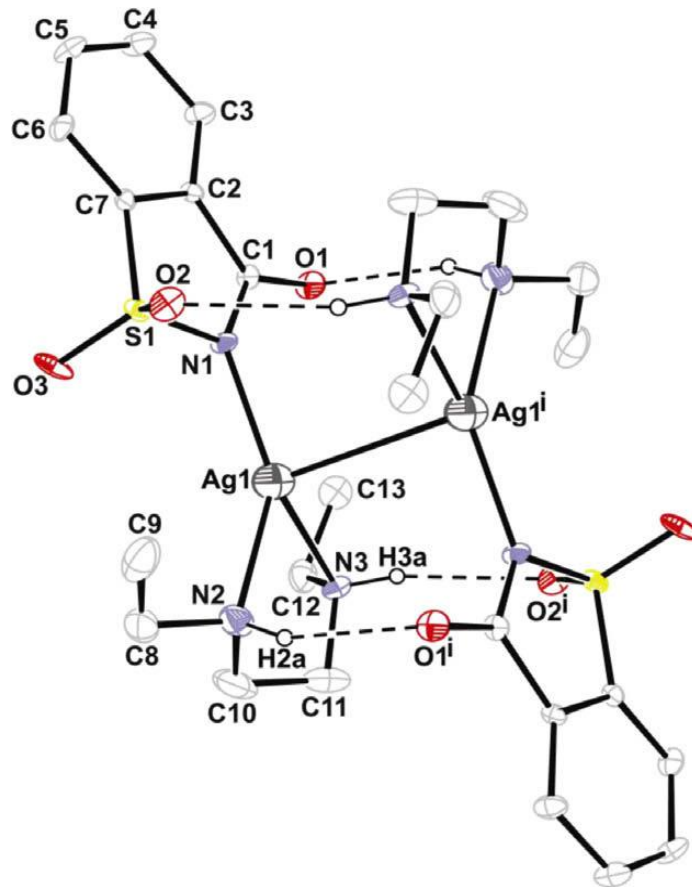
[Ag₂(sac)₂(bpeh)] kompleksinde de sac ligantları tek dişli olarak azot atomundan Ag(I) iyonuna koordine olmuştur. Her bir Ag(I) iyonunun bozulmuş üçgen düzlem geometrisi, tek dişli sakkarinat ve çift dişli 1,2-bis[1-(piridin-2-yl)etilen]hidrazin (bpeh) ligantları ile oluşturulmuştur. Bpeh ligantının pirimidin grupları ile Ag(I) iyonuna iki dişli ligant olarak koordine olduğu ve E-E düzenini tercih ettiği görülmüştür (Karmakar et al., 2007).

Ag(I) iyonu farklı koordinasyon çevrelerine sahip kompleksler oluşturabilmektedir. Doğrusal ve üçgen düzlem geometriye sahip gümüş kompleksleri literatürde daha fazla olmasına rağmen tetrahedral geometrili yapılara daha az rastlanılmaktadır. [Ag(sac)(bpma)]_n kompleksinin yapısı incelendiğinde sac ligantının azot atomundan tek dişli ve bpma ligantının üç dişli köprü ligantı olarak Ag(I) iyonuna bağlandığı ve Ag(I) iyonunun bozulmuş tetrahedral geometriye sahip olduğu belirlenmiştir (Güney et al., 2010) (Şekil 2.6.). Bpma ligantının genellikle üç ayaklı bir ligant olarak davrandığı (Bugarcic et al., 2002; Pitteri et al., 2002; Choi et al., 2007; Di Nicola et al., 2007; Effendy et al., 2007) ve Ag-N(bpma) bağ uzunluğunun, literatürde yer alan tek çekirdekli [Ag(bpma)(PPh₃)]ClO₄ (Choi et al., 2007), [Ag(bpma)(P(o-tol)₃)]ClO₄ (Pitteri et al., 2002), ve [Ag(bpma)(P(o-tol)₃)]NO₃ (Di Nicola et al., 2007) komplekslerindeki bağ uzunlukları ile uyumlu olduğu görülmüştür. Kompleksin üç boyutlu (3D) yapısı zayıf C-H...O hidrojen bağı ve C-H...π etkileşimleri ile oluşmuştur.



Şekil 2.6. [Ag(sac)(bpma)]_n kompleksinin Ag(I) iyonu etrafındaki koordinasyon çevresi

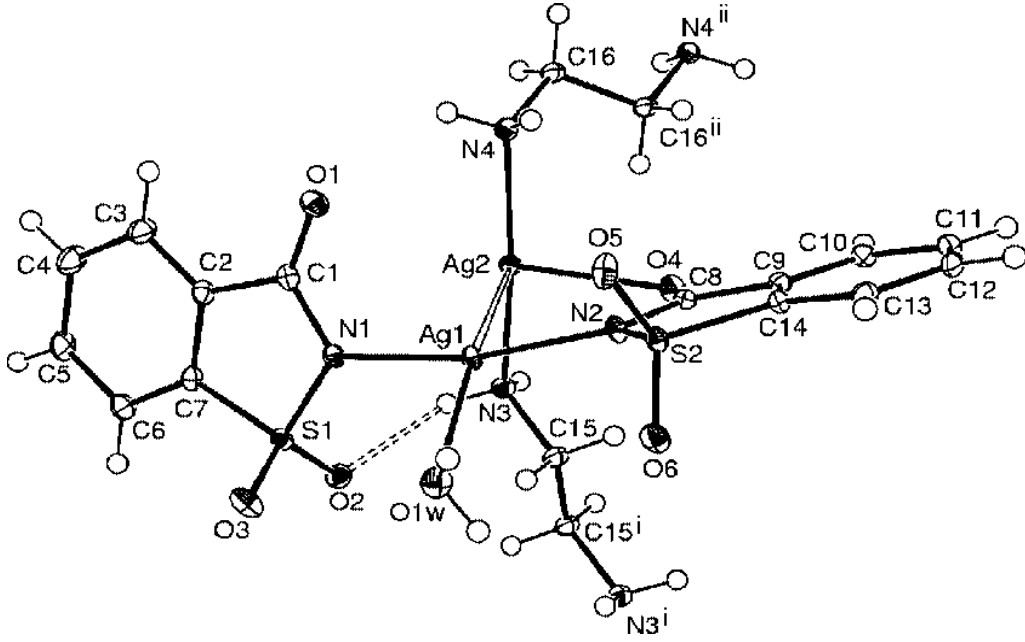
Gümüş iyonları ile yapılan çalışmalarda gözlenen en önemli özelliklerden biri de iki Ag(I) iyonu arasında meydana gelen $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ etkileşimleridir. Bu etkileşimler arjentofilik etkileşim olarak isimlendirilmektedir. $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ etkileşiminin kristalin oluşumuna katkısının olabilmesi için birbirine komşu iki Ag(I) iyonu arasındaki uzaklığın, iki gümüş atomunun van der Waals yarıçapının toplamından küçük olması gerektiği belirtilmiştir (Yılmaz et al., 2008). Şekil 2.7.'de görüldüğü gibi üçgen düzlem geometriye sahip $[\text{Ag}_2(\text{sac})_2(\text{deten})_2]$ kompleksinde komşu tek çekirdekli birimlerin ligant desteksiz $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ etkileşimiyle bir araya gelmesiyle iki çekirdekli molekül yapı oluşmuştur. Benzer etkileşim $[\text{Ag}_2(\text{sac})_2(\text{en})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (Yılmaz et al., 2005) ve $[\text{Ag}_2(\text{sac})_2(\text{dmen})_2]$ komplekslerinde de gözlenmiştir (Yeşilel et al., 2010).



Şekil 2.7. $[\text{Ag}_2(\text{sac})_2(\text{detn})_2]$ kompleksinin molekül yapısı

$[\text{Ag}_2(\text{sac})_2(\text{en})(\text{H}_2\text{O})]_n$ kompleksinin asimetrik birimi Şekil 2.8.'de gösterilmiştir. $[\text{Ag}_2(\text{sac})_2(\text{en})(\text{H}_2\text{O})]_n$ kompleksinde, sakkarinat ligantlarının biri tarafından köprülenen

$[\text{Ag}(\text{sac})_2(\text{H}_2\text{O})]^-$ anyonu ve $[\text{Ag}(\text{en})_2]^+$ kasyonu bulunmaktadır (Yılmaz et al., 2005). Bu komşu birimler arasında meydana gelen $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ etkileşiminin sac ligantı ile desteklendiği gözlenmiştir.

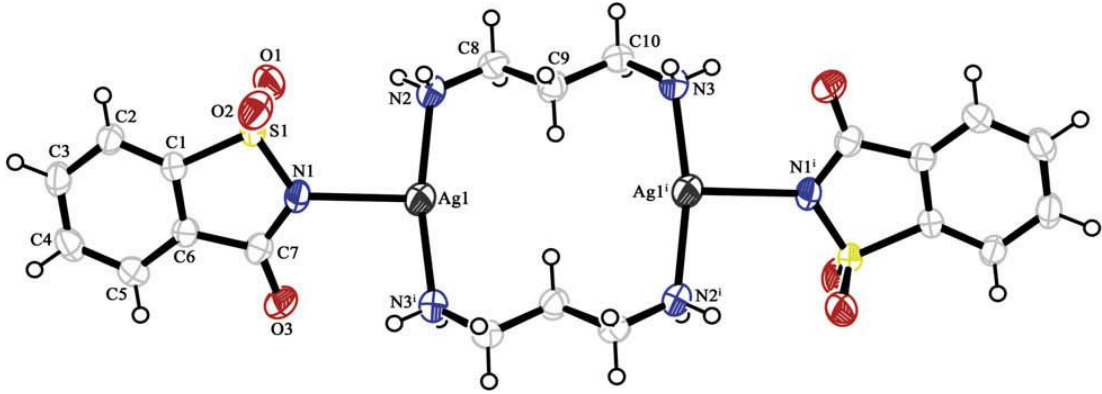


Şekil 2.8. $[\text{Ag}_2(\text{sac})_2(\text{en})(\text{H}_2\text{O})]_n$ kompleksinin asimetric birimi

$[\text{Ag}_2(\text{sac})_2(\text{en})(\text{H}_2\text{O})]_n$ kompleksindeki her bir gümüş(I) iyonunun bozulmuş T-şeklinde geometriye sahip olduğu belirlenmiştir. Etilendiamin (en) ligantları her iki amin azot atomlarını kullanarak köprü ligantı olarak davranmıştır. İki sakkarinat (sac) ligantının koordinasyonu farklıdır: bir tanesi imino azotu ve karbonil oksijeni ile iki dişli köprü ligantı olarak davranırken, diğer sakkarinat ligantı sadece imino azot atomundan koordine olmuştur. $\text{Ag}-\text{N}_{\text{sac}}$ ve $\text{Ag}-\text{N}_{\text{en}}$ bağ uzunluklarının birbirine yakın ve $\text{Ag}-\text{N}_{\text{sac}}$ bağ uzunluğunun diğer gümüş(I)-sakkarinat komplekslerinde gözlenen bağ uzunlukları ile uyumlu olduğu belirlenmiştir (Weber et al., 1993; Ng, 1995; Yılmaz et al., 2004; Hamamcı et al., 2005). $\text{Ag}-\text{O}_{\text{karbonil}}$ bağ uzunluğunun ise literatürdeki diğer komplekslere göre daha büyük olduğu gözlenmiştir (Yılmaz et al., 2005).

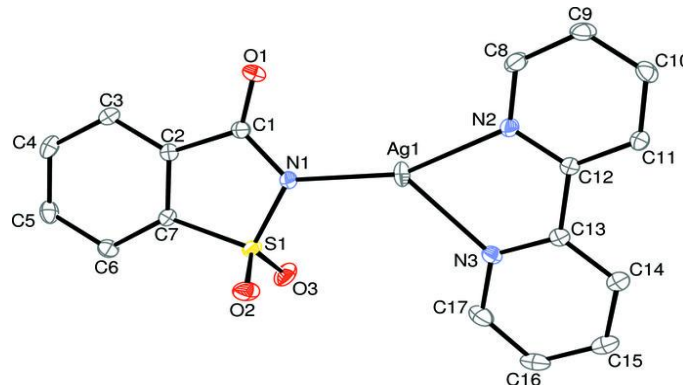
$[\text{Ag}_2(\text{sac})_2(\text{pen})_2]$ kompleksinin molekül yapısı Şekil 2.9.'da gösterilmiştir. Her bir gümüş(I) atomunun, sakkarinat ligantlarının azot atomu ile tek dişli ve iki 1,3-

diaminopropan (pen) ligantı ile iki dişli koordine olarak bozulmuş T-şeklindeki (AgN_3 merkezli) geometriyi sergilediği görülmüştür (İlker et al., 2009).



Şekil 2.9. $[\text{Ag}_2(\text{sac})_2(\text{pen})_2]$ kompleksinin molekül yapısı

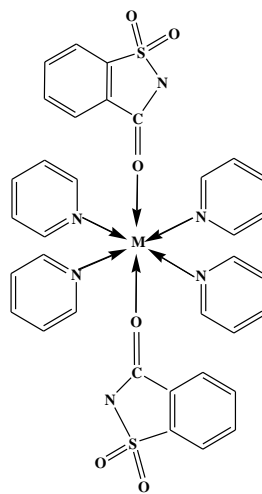
Üç koordinasyonlulara diğer bir örnek ise $[\text{Ag}(\text{sac})(\text{bpy})]$ kompleksidir. Kompleksin asimetrik birimi 2,2'-bipiridin ve sakkarinat (sac) ligantları ve bir $\text{Ag}(\text{I})$ iyonu içermektedir (Şekil 2.10.). Komplekste, sakkarinat ligantının en yaygın koordinasyon biçimi olan imino azot atomundan tek dişli ve 2,2'-bipiridin ligantının iki azot atomu ile çift dişli olarak $\text{Ag}(\text{I})$ iyonuna bağlandığı görülmüştür. Gümüş(I) iyonu etrafında bozulmuş T-şeklinde bir geometri oluşturacak şekilde ligantların düzenlendiği görülmüştür. $[\text{Ag}(\text{sac})(\text{bpy})]$ kompleksinde, en yakın $\text{Ag}\cdots\text{Ag}^{\text{I}}$ arasındaki uzaklığın $4,0838(3)$ Å olduğu ve bpy ligantının hidrojen atomları ile sakkarinat ligantının sülfonil ve karbonil oksijen atomları arasında moleküller arası $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ hidrojen bağının meydana geldiği gözlenmiştir. Ayrıca, kompleksin yapısında yer alan bipiridin halkaları arasında $3,6741(13)$ Å uzunluğuna sahip $\pi\cdots\pi$ etkileşimi görülmüştür (Yılmaz et al., 2007).



Şekil 2.10. $[\text{Ag}(\text{sac})(\text{bpy})]$ kompleksinin molekül yapısı

$[Ag_2(sac)_2(pydz)_2]$ ve $[Ag(sac)(pyz)]_n$ kompleksleri incelendiğinde gümüş(I) iyonlarının nötral ligant olarak kullanılan pydz ve pyz ligantları tarafından köprülenerek simetri merkezi dimerik olan moleküler yapıları oluşturdukları belirlenmiştir (Şekil 2.11.). $[Ag(sac)(pyz)]_n$ kompleksinde, gümüş(I) iyonlarının pyz ligantları tarafından köprülenerek bir boyutlu koordinasyon polimerini oluşturduğu görülmüştür (Hamamcı et al., 2005). Her iki komplekste de sac ligantlarının azot atomundan tek dişli olarak koordine olduğu ve gümüş(I) iyonlarının (AgN_3 merkezli) üçgen düzlem geometri sergilediği belirlenmiştir. Diazobenzen ligantları olan pyz ve pydz'nin fotoluminesans özelliklerinin, $\pi^* \rightarrow n$ ya da $\pi^* \rightarrow \pi$ geçişlerinden kaynaklandığı, ancak gümüş(I) komplekslerinin luminesans özelliklerinin ligant merkezli $\pi^* \rightarrow \pi$ geçişlerinden kaynaklandığı belirtilmiştir. HOMO–LUMO enerji aralığı ile çözültedeki gümüş(I) komplekslerinin emisyon enerjileri arasında çok iyi bir uyum olduğu görülmüştür (Yılmaz et al., 2006).

Bir ligant olarak, sakkarinat anyonu karbonil ve sülfonil gruplarında bulunan oksijen atomlarıyla da metal iyonlarına koordine olabilmektedir. Sülfonil oksijenlerinin daha az bazik özellikte olması nedeniyle sakkarinat ligantının metal iyonuna sülfonil oksijeninden koordine olabildiği kompleksleri, karbonil oksijeninden koordine olabildiği komplekslere oranla daha az olduğu belirtilmiştir. Şekil 2.11.'de, $[M(sac)_2(py)_4]$ ($M = V$ ve Ni) komplekslerinin yapısı verilmiştir. Bozulmuş oktahedral geometrilik kompleksin ekvator düzlemini dört piridin ligantı, eksen konumlarını ise karbonil oksijeninden koordine olmuş iki sakkarinat ligantı oluşturmuştur.



Şekil 2.11. Tek dişli sakkarinat ligantı (O-) içeren komplekslerin moleküler yapısı
 $[M(sac)_2(py)_4]$ ($M = V$ ve Ni)

Karbonil oksijen atomundan koordine olabilen tek dişli sakkarinat ligantı içeren kompleksleri Çizelge 2.3.'de özetlenmiştir.

Çizelge 2.3. Tek dişli karbonil oksijeninden koordine olabilen sakkarinat ligantı içeren kompleksler

Kompleksler		
[V(sac) ₂ (py) ₄] (Cotton et al., 1986)	[Ni(sac) ₂ (aeppz) ₂] (Güney et al., 2005)	[Ni(sac) ₂ (py) ₄]·2py (Quinzani et al., 1999)
[V(sac) ₂ (py) ₄]·2thf (Cotton et al., 1990)	[Cd(sac) ₂ (aeppz) ₂] (Yılmaz et al., 2005)	[Ni(sac) ₂ (aeppz) ₂] (Yılmaz et al., 2004)
[Co(pypr) ₂ (sac) ₂] (Hamamcı et al., 2003)	[Ni(sac) ₂ (dmen) ₂] (Icbudak et al., 2003)	[Zn(sac) ₂ (aeppz) ₂] (Yılmaz et al., 2005)
[Ni(sac) ₂ (pypr) ₂] (Yılmaz et al., 2003)	[VO(OH)(sac)(H ₂ O) ₂]·Hsac (Ferrer et al., 1993)	[Cu(sac)(PPh ₃) ₃] (Falvello et al., 2001)
[Cu(pypr) ₂ (sac) ₂] (Yılmaz et al., 2003)		

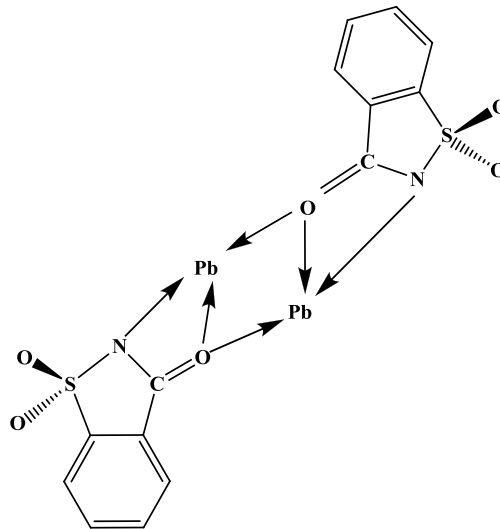
Bu komplekslerde, ikincil ligantlar alkilhidroksi ve alkilamino grupları içeren piridin, pirazin ve piperazin türevleridir. İki ya da üç üyeli karbon atomlarından oluşan alkil zincirlerinin verici atomlarının koordinasyonundan dolayı çok kolay esneyebildiği görülmüştür. Azot atomu aracılığıyla sakkarinat ligantının koordinasyonunun alkil zincirlerinin uzunluğundaki artıştan dolayı zorlaştığı tespit edilmiştir. Literatürde yer alan PPh₃ ve N,N-dimetiletilediamin gibi diğer sterik engelli (büyük) ligantların koordinasyonunun da sakkarinat anyonlarının oksijen atomu ile metal iyonuna koordine olmasıyla meydana geldiği belirlenmiştir.

2.3.2. Çift dişli (N-, O-) ve üç dişli (N-, O-, O-) sakkarinat

Sakkarinat farklı verici grupları içerdiğinden iki ya da üç dişli bir ligant olarak da davranabilmektedir. Bu tip bağlanma biçimi sergileyen sakkarinat ligantı içeren en ilginç çift çekirdekli komplekslerden ikisinin [Cr₂(sac)₄]·2thf (Cotton et al., 1991) ve [Cr₂(sac)₄(py)₂]·2py (Alfaro et al., 1992) olduğu görülmüştür. Sakkarinatın iki dişli ve üç dişli koordinasyon biçimi daha sık büyük yarıçaplı Pb(II) ve Ag(I) komplekslerinde

gözlenmiştir. $[\text{Pb}(\text{sac})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ophen})]$ kompleksinde, sakkarinatın şelat yapıcı ligant olarak davrandığı görülmüştür (Baran et al., 2000).

Sakkarinatın köprü ligantı olarak koordine olduğu ilk örnek çift çekirdekli $[\text{Pb}(\text{sac})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksidir (Jovanovski et al., 1988). Bu komplekste sakkarinat, azot ve karbonil oksijen atomlarından Pb(II) iyonuna bağlanmıştır (Şekil 2.12.). $[\text{Pb}_2(\text{sac})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bpy})_2]$ kompleksinde ise sakkarinat ligantlarının ikisi azot atomu ile tek dişli diğer ikisi ise azot ve karbonil oksijen atomları ile köprü ligantı olarak Pb(II) iyonuna koordine olmuştur (Jovanovski et al., 1999). Benzer bir koordinasyon biçimi $[\text{Cd}_2(\text{sac})_4(\text{im})_4]$ (Jianmin et al., 1997) ve $[\text{Cu}_2(\text{sac})_4(\text{im})_4]$ (Liu et al., 1991) komplekslerinde de görülmüştür. Sakkarinat köprülü birinci sıra geçiş metal iyonlarını içeren komplekslere örnek olarak $[\text{Cu}(\text{sac})(\text{PPh}_3)]_2$ (Falvello et al., 2001) ve $[\text{Cu}(\text{6mptsc})(\text{sac})]_2$ (6mptsc= 6-metil-2-piridinkarbeldahitosemikarbazon anyon) (Ali et al., 2004) kompleksleri verilebilir. Benzer yapı $[\text{Cd}_2(\text{sac})_4(\text{im})_2]$ (Jianmin et al., 1997) ve $[\text{Cu}_2(\text{sac})_4(\text{im})_4]$ (Liu et al., 1991) komplekslerinde de görülmüştür. Sakkarinat ligantının sülfonil grubunun daha az bazik olması nedeniyle koordinasyona nadiren katıldığı belirlenmiştir. Literatürde yer alan $[\text{Ba}_2(\text{sac})_4(\text{triglyme})_2]$ (Nather et al., 1997) ve $[\text{Ag}_2(\text{sac})_2(\text{pyet})_2]$ (Yılmaz et al., 2005) komplekslerinde sakkarinat ligantlarının azot atomu ve sülfonil oksijen atomları ile köprü oluşturduğu tespit edilmiştir.



Şekil 2.12. $[\text{Pb}(\text{sac})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin moleküler yapısı

Sakkarinat ligantının bağlama özelliği bazen koordinasyon polimerleri oluşumuyla sonuçlanabilmektedir. Örneğin, $[\text{Pb}(\text{OAc})(\text{sac})(\text{H}_2\text{O})]_n$ kompleksinde, Pb(II) iyonları beşgen çiftpiramit geometri sergilerken hem sakkarinat hem de asetat ligantları tarafından köprülendiği ve zik-zak şeklinde bir zincir oluşturduğu görülmüştür (Yılmaz et al., 2003). Sakkarinatın genellikle tek köprülü yapısal bir model oluşturmasına rağmen, nadiren birden fazla köprü oluşturabildiği de görülmüştür. Böyle durumlarda azot atomu tek dişli, oksijen atomu ise iki dişli olarak koordine olmuştur (Yılmaz et al., 2002).

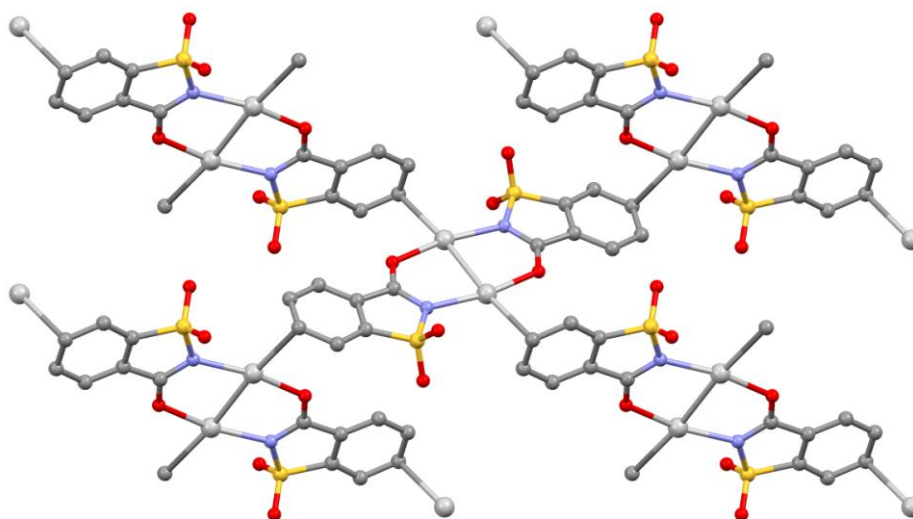
Sakkarinat bazı komplekslerde azot atomu ile karbonil grubunun oksijen atomundan metal iyonuna koordine olarak, ambidentat ligant olarak da davranmaktadır. Literatürde sakkarinatın bu şekilde koordinasyonu $[\text{Cu}(\text{sac})_2(\text{py})_3]$ (Quinzani et al., 2002) ve $[\text{Cu}(\text{sac})_2(\text{dipy})(\text{H}_2\text{O})]$ (dipy = dipiridilamin) komplekslerinde görülmüştür (Naumov et al., 2001; Deng et al., 2001). Benzer bir davranış, pym ligantı içeren $[\text{M}(\text{sac})_2(\text{pym})_2]$ kapalı formülüne sahip, (M= Co(II) (Yılmaz et al., 2002 a), Ni(II) (Yılmaz et al., 2002 a), Zn(II) (Yılmaz et al., 2002 b) ve Cd(II) (Yılmaz et al., 2002 b) karışık ligantlı komplekslerinde de gözlemlenmiştir.

Sakkarinat ligantının ambidentat özelliğinin dışında, metal iyonuna çift dişli ($N-$, $O-$) ve üç dişli ($N-$, $O-$, $O-$) olarak nadiren koordine olabildiği tespit edilmiştir. Çift ve üç dişli sakkarinat ligantının literatür detayları gümüş metali içeren kompleksler üzerinden açıklanmış ve bu bağlanma biçimini sergileyen sakkarinat ligantı içeren bazı kompleksler Çizelge 2.4.'de verilmiştir.

$[\text{Ag}_2(\mu-\text{sac})_2]$ kompleksinin yapısı Şekil 2.13.'de gösterilmiştir. Çift çekirdekli $[\text{Ag}_2(\mu-\text{sac})_2]$ kompleksinin, iki sac ligantının imino azot atomu ve karbonil oksijen atomları ile köprü ligantı olarak iki Ag(I) iyonuna koordine olmasıyla oluştuğu belirlenmiştir (Güney et al., 2010). Çift çekirdekli birimlerin Ag-C bağları ile birbirine bağlanmasıyla merdivene benzeyen iki boyutlu yapı oluşmuştur (Şekil 2.14.) ve Ag-C bağlanması sonucu Ag(I) iyonlarının doğrusal geometrisi T-şekline genişlemiştir. $[\text{Ag}_2(\mu-\text{sac})_2]$ kompleksindeki Ag-C bağ uzunluğunun 2,700(3) Å olduğu bulunmuştur.

Çizelge 2.4. İki ve üç dişli sakkarinat ligantı içeren Ag(I)–sakkarinat kompleksleri

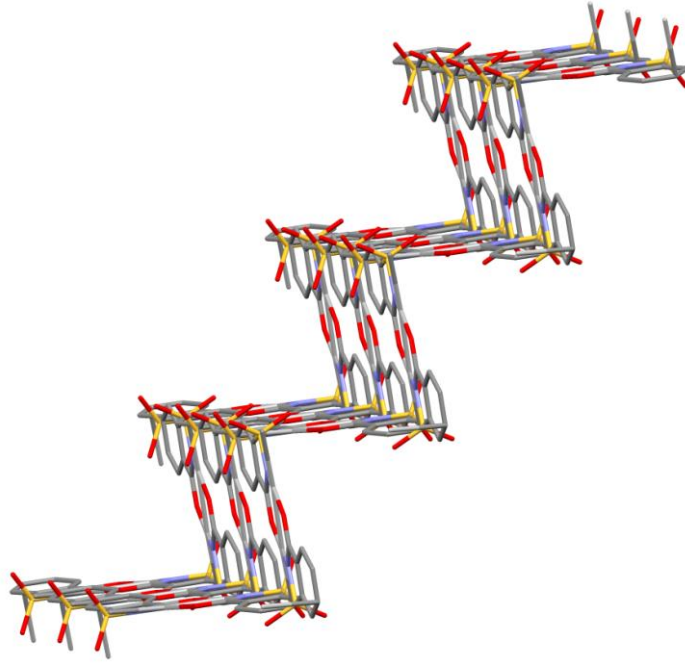
Kompleksler		
[Ag ₂ (μ–sac) ₂] (Güney et al., 2010)	[Ag ₂ (μ–sac) ₂ (μ–hep) ₂] _n (Hamamcı et al., 2005)	[Ag ₂ (sac) ₂ (MeCN) ₂] (Yılmaz et al., 2008)
[Ag ₂ (sac) ₂ (tmen) ₂] (Yeşilel et al., 2010)	[Ag ₄ (sac) ₄ (mpyz) ₂ (H ₂ O) ₂] (Yılmaz et al., 2008)	[Ag(sac)] _n (Yılmaz et al., 2008)
[Ag ₂ (sac) ₂ (nmen)] _n (İlker et al., 2009)	[Ag ₂ (sac) ₂ (pyzca) ₂] (Yılmaz et al., 2008)	[Ag ₂ (sac) ₂ (pyet) ₂] (Yılmaz et al., 2005)
[Ag ₂ (μ ₃ –sac) ₂ (μ– nmpen)] _n (Yeşilel et al., 2011)	[Ag ₄ (sac) ₄ (pypr) ₂] (Yılmaz et al., 2005)	



Şekil 2.13. [Ag₂(μ–sac)₂] kompleksinin moleküler yapısı

Cambridge Yapısal Veritabanı'ndaki bir araştırma, birkaç ligantın fenil grupları yoluyla gümüş(I) iyonunu koordine olduğunu ve Ag–C_{fenil} bağ uzunluğunun 2,00 Å ile 2,74 Å arasında değiştiğini göstermiştir. [Ag(sac)]_n (Weber et al., 1993) ve [Ag₂(sac)₂(MeCN)₂] (Yılmaz et al., 2008) komplekslerinde zayıf Ag···C etkileşimleri olmasına rağmen, literatüre göre gümüş(I) iyonunun sakkarinat (sac) ligantının fenil halkası ile bağlanmasının [Ag₂(μ–sac)₂] kompleksinde ilk kez görüldüğü ve Ag–C bağının iki boyutlu tabakaların oluşturulmasında çok önemli olduğu tespit edilmiştir.

$[Ag_2(\mu-sac)_2]$ kompleksindeki Ag–Ag bağ uzunluğunun literatürde yer alan en kısa $Ag\cdots Ag$ bağ uzunluklarına sahip olan $[Ag(sac)]_n$ (2,8493 Å) (Weber et al., 1993) ve $[Ag_4(sac)_4(pypr)_2]$, (2,8480(13) Å) (Yılmaz et al., 2005) komplekslerinininkine çok yakın olduğu görülmüştür. N–Ag–O_{karbonil} açısının 164,66(9)° olduğu belirlenmiştir. Bu açının 145°'den büyük olduğu için arjentofilik etkileşimlere yol açtığı ve açı doğrusallığa yaklaştıkça bu etkileşimlerin daha da güçlendiği yönündeki literatürde yer alan bilgilerle uyumlu olduğu tespit edilmiştir (Yılmaz et al., 2008).

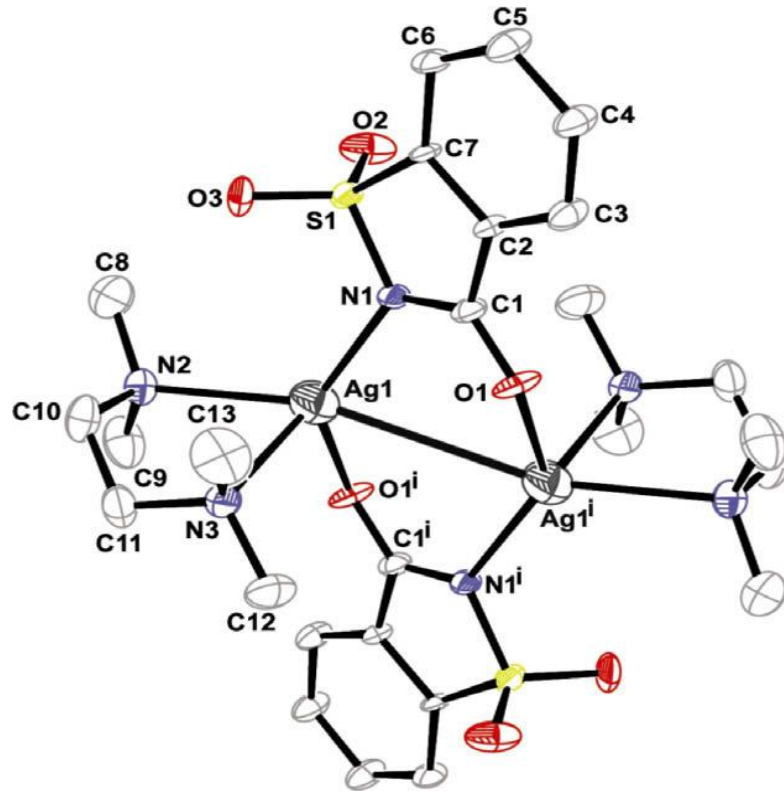


Şekil 2.14. $[Ag_2(\mu-sac)_2]$ kompleksindeki çift çekirdekli birimlerin Ag–C bağları ile etkileşimi sonucu oluşan merdivene benzeyen 2D yapı

$[Ag_2(\mu-sac)_2]$ kompleksinin formülü, $[Ag(sac)]_n$ (Weber et al., 1993) kompleksi ile benzerdir, fakat sakkarinat (sac) ligantının koordinasyon biçimi ve yapısal özellikleri bakımından büyük farklılıkların olduğu görülmüştür. $[Ag(sac)]_n$ kompleksi triklinik sistemde kristallenirken, $[Ag_2(\mu-sac)_2]$ kompleksinin monoklinik sistemde kristallendiği gözlenmiştir. Her iki kompleksin de aynı dimerik birimleri içermesine rağmen $[Ag(sac)]_n$ (Weber et al., 1993) kompleksinde gümüş(I) iyonları sakkarinat ligantının sülfonil oksijen atomlarının bir boyutlu (1D) zincir boyunca bağlanmış ve sakkarinat N, O_{karbonil}, O_{sülfonil} atomları ile üç dişli ligant olarak koordine olmuştur.

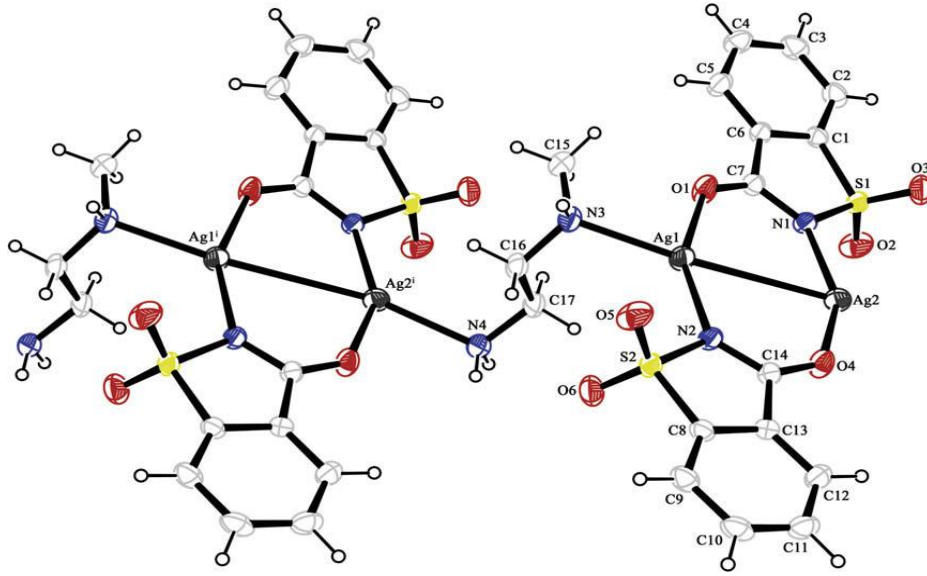
[Ag₂(μ-sac)₂] kompleksinde ise sac yine üç dişli ligant olarak bağlanmış ve yeni bir koordinasyon biçimi sergilemiştir (Güney et al., 2010).

Sakkarinatın azot ve karbonil oksijeninden köprü ligandı olarak davrandığı diğer bir örnek ise [Ag₂(sac)₂(tmen)₂] kompleksidir (Şekil 2.15.). Bu şekilde koordinasyon sonucu, sandalye biçimli sekiz üyeli bimetalik halka oluşmuştur. Ag(I) iyonlarının tmen ligantında bulunan iki azot atomu tarafından da koordine edilmesiyle nadir rastlanan tetrahedral geometri oluşmuştur. Ag–N bağ uzunluklarının 2,206(2)–2,460(2) Å aralığında ve Ag–N_{sac} uzunluğunun en kısa olduğu belirtilmiştir (Yeşilel et al., 2010).



Şekil 2.15. [Ag₂(sac)₂(tmen)₂] kompleksinin dimerik yapısı

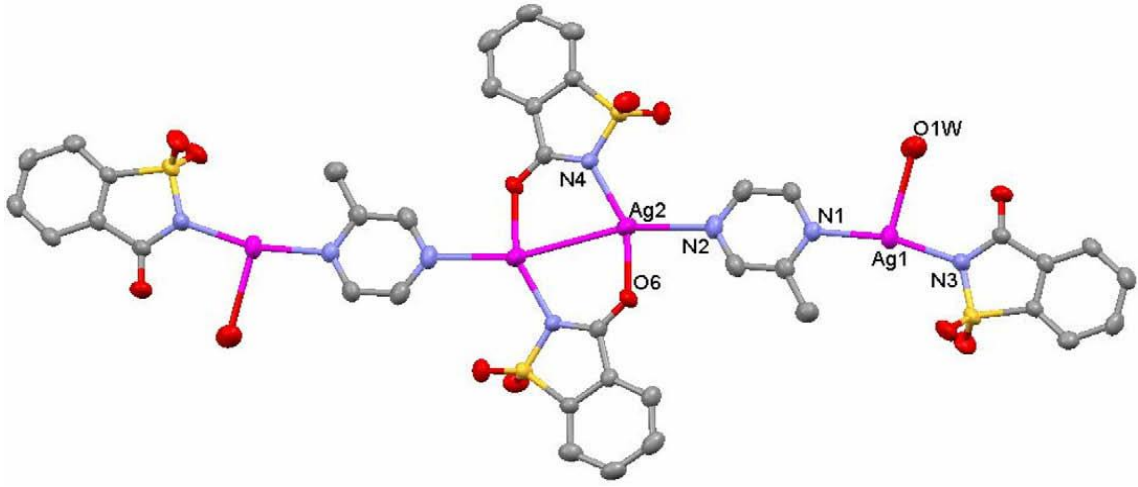
[Ag₂(sac)₂(nmen)]_n kompleksinde de sac ligandı benzer bağlanma biçimi sergilemiştir ve iki çekirdekli [Ag₂(sac)₂] birimleri oluşmuştur (Şekil 2.16.). N-metiletildiamin (nmen) ligantının çift çekirdekli birimler arasında köprü ligandı olarak bağlanmasıyla bir boyutlu yapı oluşmuştur (İlker et al., 2009).



Şekil 2.16. $[Ag_2(sac)_2(nmen)]_n$ kompleksinin molekül yapısı

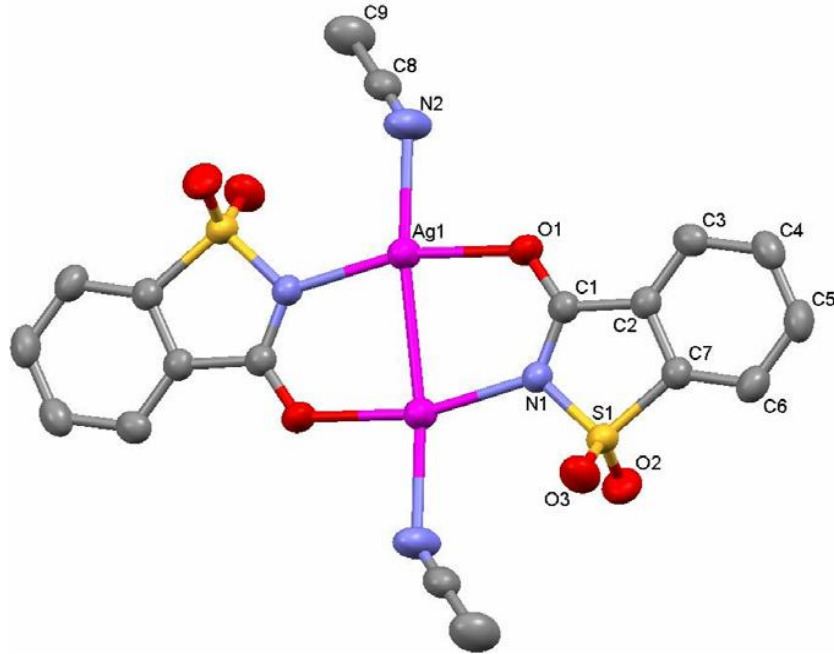
$[Ag_4(sac)_4(mpyz)_2(H_2O)_2]$ kompleksinin molekül yapısı Şekil 2.17.'de verilmiştir. Kompleksin molekül yapısında iki 2–metilpirazin (mpyz) ve dört sakkarinat (sac) ligantının yer aldığı görülmüştür. $[Ag_4(sac)_4(mpyz)_2(H_2O)_2]$ kompleksinin iki farklı gümüş merkezi sergilediği tespit edilmiştir. Bu kompleksteki pyz ligantları azot atomları ile iki Ag(I) iyonları arasında köprü ligantı olarak koordine olmuş ve dört çekirdekli yapı meydana gelmiştir. Gümüş(I) iyonlarının, iki sac ligantının azot atomu ve karbonil oksijeni tarafından köprülendiği ve sekizüyeli düzlemsel bimetalik halkayı meydana getirdiği görülmüştür. Ag–Ag bağı yapan gümüş(I) iyonlarının bozulmuş karedüzlem geometriye sahip olduğu ve diğer gümüş(I) iyonları etrafındaki ligantların (AgN₂O merkezli) T–şeklinde bir geometriyi oluşturduğu belirlenmiştir (Yılmaz et al., 2008).

Gümüş(I)–sac komplekslerinde Ag–Ag etkileşimleri gösteren L–Ag–Ag–L açılarının doğrusal (yani 180°) olduğu bulunmuştur. $[Ag_2(sac)_2(hep)_2]_n$ kompleksinde gösterildiği gibi, doğrusallıktan sapmaların gümüş(I) iyonları arasındaki etkileşimi ortadan kaldırdığı görülmüştür (Hamamcı et al., 2005). $[Ag_2(sac)_2(hep)_2]_n$ kompleksinde, N–Ag–O_{karbonil} açısı 150,96(6)° olduğu için güçlü bir arjentofilik etkileşimin beklendiği belirtilmiştir. Fakat, kompleksteki N_{hep}–Ag–Ag–N_{hep} açısının 177,70(14)° olduğu için ideal doğrusal açıdan biraz sapma gösterdiği ve Ag–Ag (3,492(2) Å) bağ uzunluğunun büyük olduğu görülmüştür.



Şekil 2.17. $[Ag_4(sac)_4(mpyz)_2(H_2O)_2]$ kompleksinin molekül yapısı

Şekil 2.18.'de, $[Ag_2(sac)_2(MeCN)_2]_n$ kompleksinin molekül yapısı gösterilmiştir. Kompleksteki iki sac ligandı Ag(I) iyonlarına köprü ligandı olarak koordine olmuş ve düzlemsel sekizyüceli bimetalik halka oluşturmuştur. $Ag-N_{MeCN}$ 'in 2,380(2) Å olan bağ uzunluğu değeri, asetonitril (MeCN) moleküllerinin gümüş(I) iyonlarına zayıf bir şekilde bağlandığını ve yerlerini başka ligantlara bırakmalarının kolay olduğunu göstermiştir. Bu nedenle, iki çekirdekli birimlerin farklı boyutta koordinasyon polimerlerini oluşturabileceği görülmüştür (Yılmaz et al., 2008).

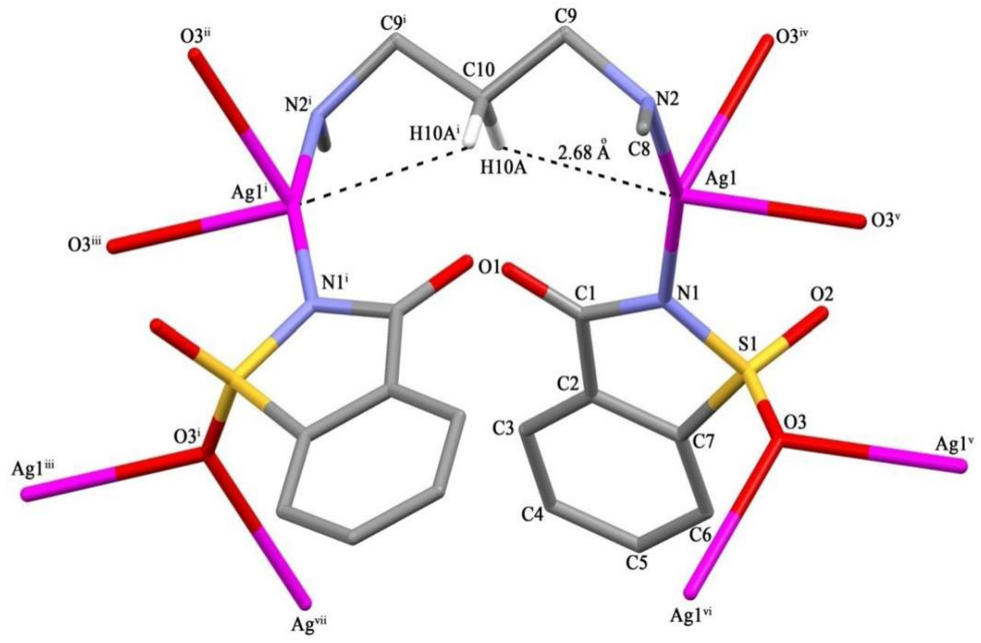


Şekil 2.18. $[Ag_2(sac)_2(MeCN)_2]$ kompleksinin molekül yapısı

X-ışınları kırınım analizi ile gümüş(I) iyonları ve komşu moleküllerin benzen halkaları arasında 3,166 ve 3,201 Å değerlerine sahip zayıf $\text{Ag}\cdots\text{C}$ (η^2) etkileşimlerinin olduğu görülmüştür. $[\text{Ag}_2(\text{sac})_2(\text{MeCN})_2]$ kompleksindeki sac'ın fenil halkasının gümüş(I) iyonları ile etkileşimini gösteren ilk örnek olduğu belirlenmiştir. Aromatik ligantların bazı polimerik gümüş(I) komplekslerinde $\text{Ag}\cdots\text{C}$ etkileşimlerinin 2,80–3,38 Å aralığında olduğu ve literatürde yer alan komplekslerle uyumlu olduğu görülmüştür (Schneider et al., 1998; Blake et al., 2000; Mascali et al., 2000; Khlobystov et al., 2001; Liu et al., 2007; Akhbari et al., 2008).

$[\text{Ag}_2(\mu_3\text{-sac})_2(\mu\text{-nmpen})]_n$ kompleksindeki sakkarinat (sac) ligantının imino azotu ve sülfonil oksijenleri ($\mu\text{-O}$) ile üç dişli ligant olarak davrandığı ve Ag(I) merkezleri arasında köprü ligant özelliği sergileyerek bir boyutlu doğrusal zinciri oluşturduğu tespit edilmiştir. $[\text{Ag}_2(\mu_3\text{-sac})_2(\mu\text{-nmpen})]_n$ kompleksinde sakkarinat anyonunun literatürde yer alan koordinasyon biçimlerinden farklı olarak, yeni bir koordinasyon biçimi sergilediği görülmüştür. Dört üyeli bimetalik halkanın, (Ag_2O_2 merkezli) sakkarinatın iki sülfonil oksijeni ile köprü ligant olarak iki gümüş(I) iyonuna koordine olmasıyla elde edildiği belirlenmiştir. Her bir Ag(I) iyonunun sac ve nmpen ligantlarının iki azot atomu (N1 ve N2) ve iki farklı sac ligantının iki sülfonil oksijeni ($\text{O}3$ ve $\text{O}3^i$) ile koordine edildiği ve bozulmuş tetrahedral geometriyi oluşturduğu tespit edilmiştir (Şekil 2.19.).

$[\text{Ag}_2(\mu_3\text{-sac})_2(\mu\text{-nmpen})]_n$ kompleksinin ilginç yapısal özelliklerinden birisi de Ag(I) merkezleri ve bazı nmpen ligantına ait hidrojen atomları arasında yakın $\text{C-H}\cdots\text{Ag}$ etkileşimlerinin bulunmasıdır. $[\text{Ag}_2(\mu_3\text{-sac})_2(\mu\text{-nmpen})]_n$ kompleksinde $\text{Ag}\cdots\text{H}$ mesafeleri 2,684 ve 2,931 Å, $\text{Ag}\cdots\text{C}$ mesafeleri 3,275 ve 3,765 Å ve $\text{C-H}\cdots\text{Ag}$ açıları ise $119,71^\circ$ ve $144,79^\circ$ olarak belirlenmiştir (Yeşilel et al., 2011). Bu etkileşimler molekül içi $\text{C-H}\cdots\text{Ag}$ zayıf hidrojen bağı olarak tanımlanmıştır (Braga et al., 1997; Liu et al., 2008).



Şekil 2.19. $[Ag_2(\mu_3\text{-sac})_2(\mu\text{-nmpen})]_n$ kompleksinin molekül yapısı

BÖLÜM 3

MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

Komplekslerin sentezinde, Sigma–Aldrich marka, AgNO_3 ve $\text{Na}(\text{sac})\cdot\text{H}_2\text{O}$; Fluka ve Merck marka, 1,4–diaminobütan, 1,5–diaminopentan, 1,6–diaminohekzan, 1,7–diaminoheptan, 1,8–diaminooktan ve 1,9–diaminononan; çözücü olarak da saf su, Sigma–Aldrich marka, amonyak, metanol, etanol, asetonitril ve aseton kullanılmıştır.

3.2. Metot

1. Komplekslerin elementel (C, H ve N) analizleri TÜBİTAK, Gebze Marmara Araştırma Merkezi ve Anadolu Üniversitesi'nde yapılmıştır.
2. IR spektroskopisi çalışmalarında *Bruker Tensor 27* FT–IR Spektrometresi kullanılmıştır. Sentezlenen komplekslerin spektrumları KBr ile disk yapılarak $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ aralığında kaydedilmiştir.
3. Komplekslerin fotoluminesans (uyarma ve emisyon) spektrumları *Perkin–Elmer LS–55* marka Spektrofotometre ile katı halde oda sıcaklığında kaydedilmiştir.
4. Termal analiz çalışmalarında, *Perkin Elmer Diamond TG/DTA Termal Analiz Cihazı* kullanılmıştır. TG, DTG ve DTA eğrileri aşağıda belirtilen şartlarda eşzamanlı olarak kaydedilmiştir.

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

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

Kroze : Platin,

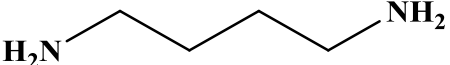
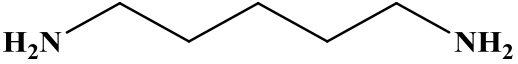
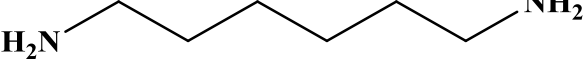
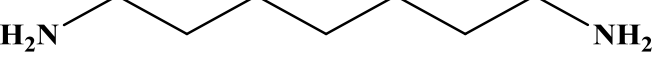

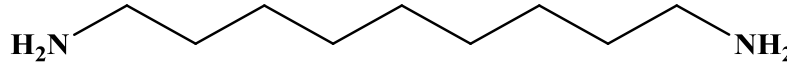
Atmosfer : Durgun hava,
Numune miktarı : 4–12 mg,
Sıcaklık aralığı : 30–800 °C.

5. Uygun tek kristali elde edilen komplekslerinin yapıları, X–ışınları tek kristal yöntemi ile aydınlatılmıştır. Analizler, Anadolu Üniversitesi’nde bulunan *Bruker Kappa APEXII* difraktometresi kullanılarak yapılmıştır. Difraktometrede ışın kaynağı olarak MoK_α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) ışınması seçilmiştir ve XSCANS veri toplama metodu ile belli bir maksimum θ üst değerine kadar toplanan verilerden bir kısmı arıtmada değerlendirilmiştir. Veri indirgemedede XSCANS, yapı çözümünde SHELX97 ve SIR97, verilerin arıtılmasında SHELXL97 yöntemi kullanılmıştır. Moleküler grafikler ise Mercury grafik programı kullanılarak elde edilmiştir (Macrae et al., 2006). Tüm yapılar direkt metotlar kullanılarak çözümlenmiş ve F^2 ’ye bağlı tam matris en küçük kareler yöntemine uygun olarak arıtılmıştır (Sheldrick, 1997 a; Sheldrick, 1997 b; Burnett and Johnson, 1996; Farrugia, 1997; Altomare et al., 1999).

3.3. Kullanılan Organik Bileşiklerin Fiziksel Özellikleri

Komplekslerin sentezinde metal merkezlerine azot, karbonil oksijeni ve iki sülfonil oksijeni ile çok yönlü koordine olabilen sakkarinat (sac) ligantının yanısıra nötral ligant olarak bağlanabilen verici atomu azot olan $[\text{NH}_2(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2]$ ($n= 4- 9$) diammin türevi organik bileşikler kullanılmıştır. Bu bileşiklerin açık yapısı ve bazı fiziksel özellikleri Çizelge 3.1.’de özetlenmiştir.

Çizelge 3.1. Farklı zincir uzunluğuna sahip diamin ligantların özellikleri

Ligantlar	Formülü	Açık Yapısı	MA g/mol	d g/mL	Erime Nok. °C	Kaynama Nok. °C	Parlama Nok. °C
1,4–Diaminobütan (db)	H ₂ N(CH ₂) ₄ NH ₂ (C ₄ H ₁₂ N ₂)		88,15	0,877	27,3	158–160	51
1,5–Diaminopentan (dp)	H ₂ N(CH ₂) ₅ NH ₂ (C ₅ H ₁₄ N ₂)		102,18	0,873	–129,7	178–180	62
1,6–Diaminoheksan (dz)	H ₂ N(CH ₂) ₆ NH ₂ (C ₆ H ₁₆ N ₂)		116,21	0,840	42	205	81
1,7–Diaminoheptan (dp)	H ₂ N(CH ₂) ₇ NH ₂ (C ₇ H ₁₈ N ₂)		130,23	1,012	27,5	224	87,78
1,8–Diaminooktan (do)	H ₂ N(CH ₂) ₈ NH ₂ (C ₈ H ₂₀ N ₂)		144,26	–	50–52	225–226	165
1,9–Diaminononan (dn)	H ₂ N(CH ₂) ₉ NH ₂ (C ₉ H ₂₂ N ₂)		158,29	–	37–38	258	>110

3.4. Komplekslerin Sentezi

Kompleksler iki aşamada elde edilmiştir. İlk aşamada $[Ag(sac)]_n$ başlangıç kompleksi, ikinci aşamada ise nötral diamin ligantlarının ilavesiyle karışık ligantlı Agsac kompleksleri sentezlenmiştir. 1,4–diaminobütan (db) ile $[Ag(\mu-sac)(\mu-db)_{0,5}]_n$ (**1**), 1,5–diaminopentan (dp) ile $\{[Ag_4(sac)_4(\mu-dp)_2] \cdot 4H_2O\}_n$ (**2**), 1,6–diaminohekzan (dz) ile $\{[Ag_2(sac)_2(dz)] \cdot 2H_2O\}_n$ (**3**), 1,7–diaminoheptan (dh) ile $[Ag_2(sac)_2(H_2O)(\mu-dh)]_n$ (**4**), 1,8–diaminooktan (do) ile $[Ag_2(sac)_2(H_2O)(do)]_n$ (**5a**) ve $[Ag_2(sac)_2(do)_2]$ (**5b**) ve 1,9–diaminononan (dn) ile $\{[Ag_4(sac)_4(\mu-dn)_2] \cdot 2H_2O\}_n$ (**6**) kompleksleri elde edilmiş ve yapıları çeşitli yöntemlerle aydınlatılmıştır.

3.4.1. Başlangıç kompleksinin sentezi, $[Ag(sac)]_n$

Sodyum sakkarin monohidrat'ın (0,99 g, 4,83 mmol) 25 mL sudaki çözeltisine, $AgNO_3$ (0,82 g, 4,83 mmol) 25 mL sulu çözeltisi, 1:1 mol oranında damla damla ilave edildi ve oda sıcaklığında 3 saat karıştırıldı ve süzüldü. Süzgeç kağıdının üstünde kalan beyaz çökelek saf su ile yıkandı ve kurutuldu.

3.4.2. Karışık ligantlı komplekslerin hazırlanması

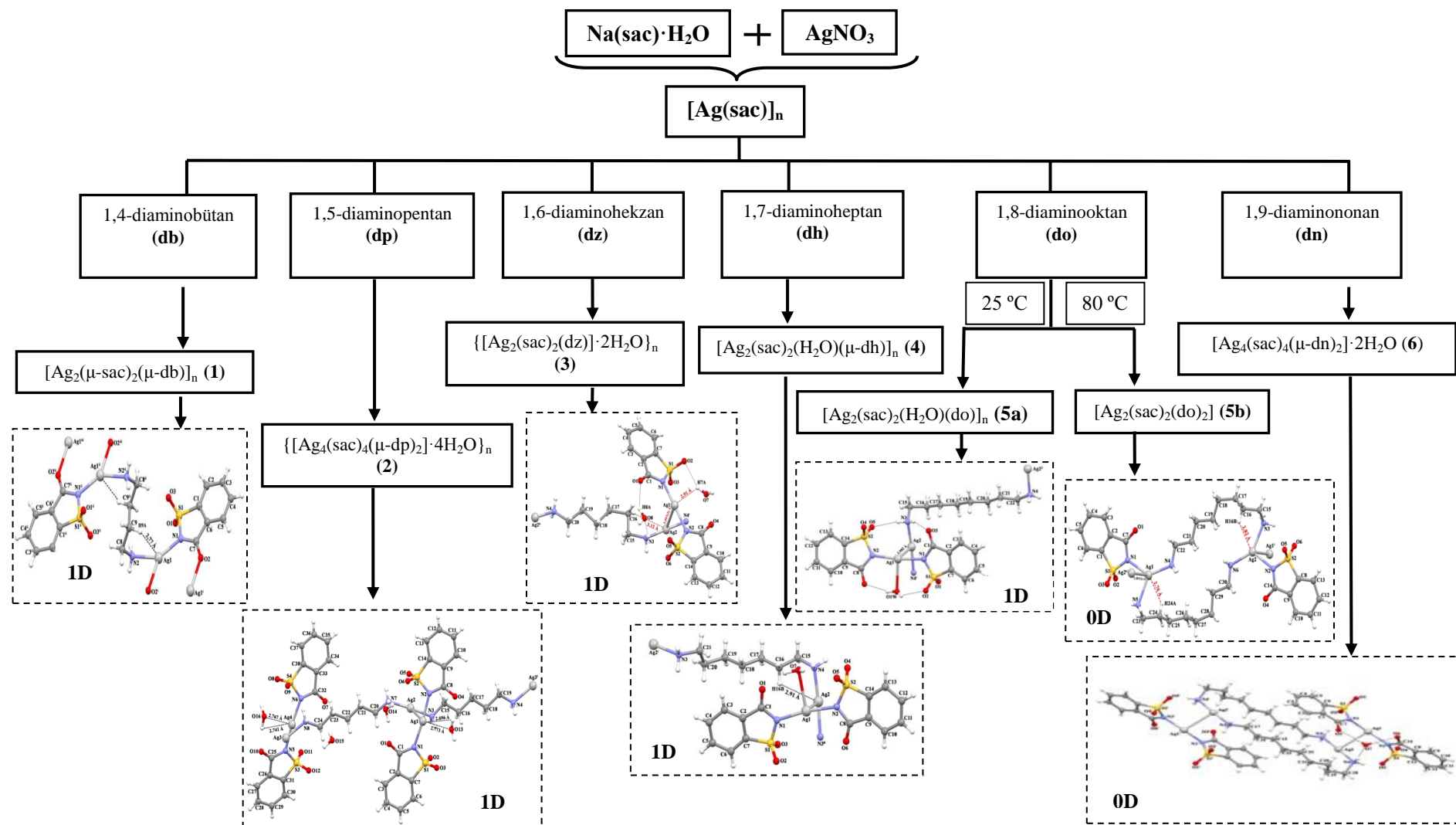
Başlangıç kompleksi olarak tanımlanan $[Ag(sac)]_n$ 'in (0,50 g, 1,84 mmol) 25 mL sudaki süspansiyon haline ayrı ayrı (0,50 g, 1,84 mmol), 10 mL metanolde çözülmüş olan 1,4–diaminobütan (db) (0,32 g, 3,68 mmol), (**1**), 1,5–diaminopentan (dp) (0,38 g, 3,68 mmol) (**2**), 1,6–diaminohekzan (dz) (0,43 g, 3,68 mmol) (**3**), 1,7–diaminoheptan (dh) (0,48 g, 3,68 mmol) (**4**), 1,8–diaminooktan (do) (0,53 g, 3,68 mmol) (**5a**); (0,53 g, 3,68 mmol) (**5b**) ve 1,9–diaminononan (dn) (0,58 g, 3,68 mmol) (**6**) diamin ligantlarının 1:2 oranında damla damla ilave edilmesiyle hazırlanmıştır.

1–2, 4, 5a ve **6** kompleksleri oda sıcaklığında 3 saat, **3** ve **5b** kompleksleri ise 80 °C'de 3 saat karıştırılmıştır ve karanlıkta kristallenmeye bırakılmıştır. Bir hafta içinde sırasıyla renksiz (**1**), krem (**2**), sarı (**3**), kahverengi (**4**), sarı (**5a**), renksiz (**5b**) ve sarı (**6**)

renkli tek kristaller elde edilmiştir. Oda sıcaklığında çözücülerin buharlaştırılması yöntemiyle elde edilen kristaller saf su ile yıkanarak kurutuldu. Komplekslerin havada kararlı olduğu, nem çekici özelliklerinin olmadığı ve bilinen çözücülerde çözündüğü belirlenmiştir.

Komplekslerin sentezine sıcaklığın etkisini araştırmak amacıyla farklı sıcaklıklarda tekrarlanan sentezlerde sadece do ligantı ile iki farklı yapıda kompleks elde edilmiştir.

Tez kapsamında sentezlenen komplekslerin sentez şeması ve yapısal özellikleri Şekil 3.1.'de özetlenmiştir.



Şekil 3.1. Komplekslerin sentez şeması

BÖLÜM 4

BULGULAR VE TARTIŞMA

Komplekslerin yapıları, elementel analiz, IR spektroskopisi ve X-ışını tek kristal çalışmaları kullanılarak aydınlatılmıştır. Yapısı belirlenen komplekslerin termal analiz (TG, DTG ve DTA) ve fotoluminesans (uyarma ve emisyon) özellikleri de belirlenecektir.

4.1. Elementel Analiz

Sentezlenen komplekslerin elementel analiz sonuçları ve renkleri Çizelge 4.1.'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Komplekslerin molekül ağırlıkları, renk ve elementel analiz sonuçları *

Kompleksler	MA (g/mol)	% C	% H	% N	Renk
$[Ag_2(\mu-sac)_2(\mu-db)]_n$ $C_{18}H_{20}Ag_2N_4O_6S_2$ (1)	334,13	32,96 (32,35)	2,91 (3,02)	8,05 (8,38)	Renksiz
$\{[Ag_4(sac)_4(\mu-dp)_2] \cdot 4H_2O\}_n$ $C_{38}H_{52}Ag_4N_8O_{16}S_4$ (2)	1436,60	32,29 (31,77)	4,34 (3,65)	8,01 (7,80)	Açık sarı
$\{[Ag_2(sac)_2(dz)] \cdot 2H_2O\}_n$ $C_{20}H_{28}Ag_2N_4O_8S_2$ (3)	732,32	32,15 (32,80)	3,42 (3,85)	7,86 (7,65)	Sarı
$[Ag_2(sac)_2(H_2O)(\mu-dh)]_n$ $C_{21}H_{28}Ag_2N_4O_7S_2$ (4)	728,33	34,64 (34,63)	3,78 (3,87)	8,12 (7,69)	Kahverengi
$[Ag_2(sac)_2(H_2O)(do)]_n$ $C_{22}H_{30}Ag_2N_4O_7S_2$ (5a)	742,36	35,52 (35,59)	4,17 (4,07)	7,51 (7,55)	Sarı
$[Ag_2(sac)_2(do)_2]$ $C_{30}H_{48}Ag_2N_6O_6S_2$ (5b)	868,60	41,44 (41,48)	5,73 (5,57)	10,42 (9,68)	Renksiz
$[Ag_4(sac)_4(\mu-dn)_2] \cdot 2H_2O$ $C_{46}H_{64}Ag_4N_8O_{14}S_4$ (6)	1512,77	36,66 (36,52)	4,76 (4,26)	7,35 (7,41)	Sarı

* Hesaplanan değerler parantez içinde verilmiştir.

Elementel analiz sonuçlarından görüldüğü gibi deneysel ve hesaplanan değerler birbirleriyle uyumludur. Bu sonuçlar önerdiğimiz yapıların doğruluğunu göstermektedir. Komplekslerin önerilen yapıları ve bulundukları kristal suyu X-ışınları tek kristal ve termal analiz çalışmalarıyla da doğrulanmıştır.

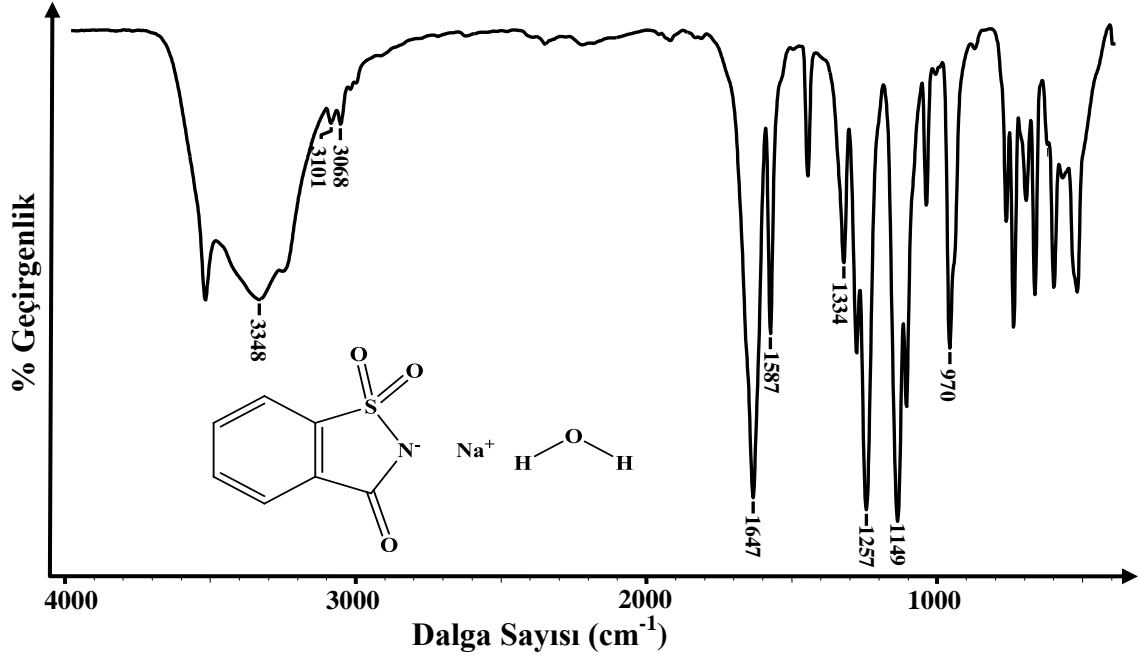
4.2. IR Spektroskopisi Çalışmaları

Na(sac)·H₂O ve [Ag(sac)] kompleksinin IR spektrumu sırasıyla Şekil 4.1. ve Şekil 4.2.'de, komplekslerin IR spektrumları Şekil 4.3.–4.9.'da ve gümüş(I)–sakkarinat ile komplekslerin karakteristik IR spektrumlarından elde edilen önemli titreşim frekans (cm⁻¹) değerleri Na(sac)·H₂O ve [Ag(sac)]_n kompleksleri ile karşılaştırmak amacıyla Çizelge 4.2.'de verilmiştir.

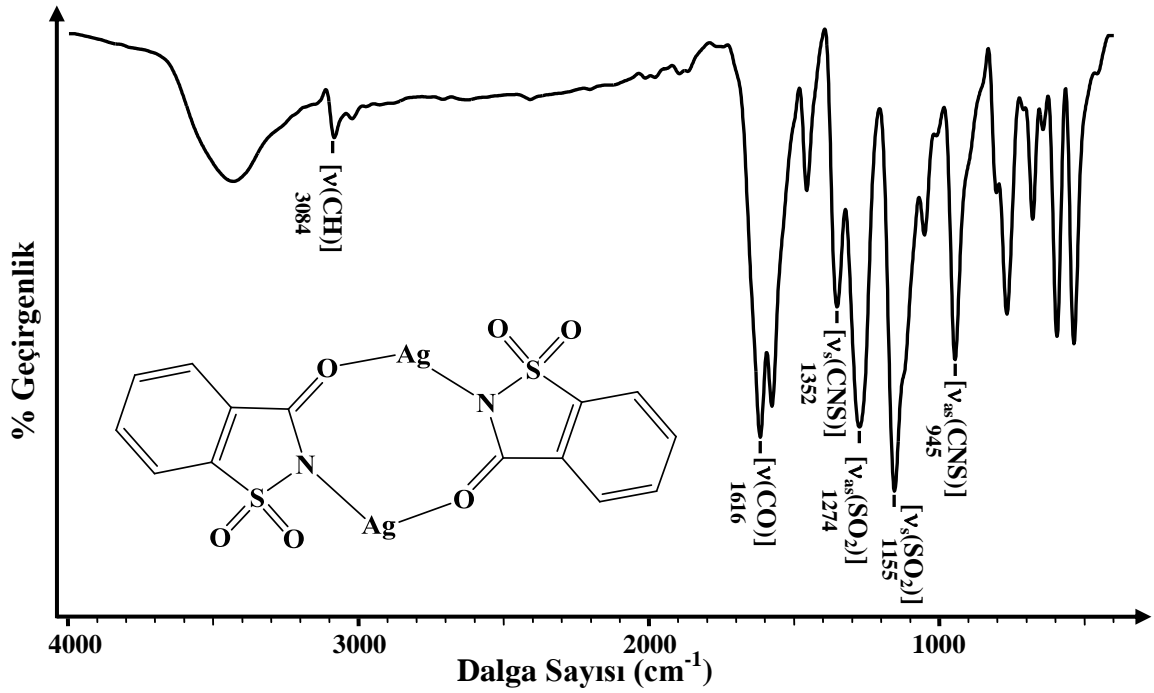
Sakkarinat komplekslerinin IR spektrumları incelenirken, sakkarinat iyonunun karakteristik gerilme titreşimleri olan karbonil (CO) ve sülfonil (SO₂) gruplarının titreşimleri dikkate alınmıştır. Yapı–spektrumlar arasındaki ilişki Na(sac)·H₂O ve [Ag(sac)] kompleksleriyle karşılaştırarak tartışılmıştır (Alışır Hamamcı S., 2008).

Na(sac)·H₂O tuzunun ve [Ag(sac)]_n kompleksinin (Baran and Wagner, 2001) IR spektrumu incelendiğinde tuzun yapısında yer alan kristal suyunun 3348 cm⁻¹'de geniş band biçiminde yer aldığı Şekil 4.1.'de görülmektedir. Sakkarinatın yapısındaki fenil halkasından kaynaklanan aromatik C–H titreşimleri 3084–3022 cm⁻¹'de zayıf pikler olarak gözlenmiştir. Na(sac)·H₂O'de sac anyonuna ait 1647 cm⁻¹'de gözlemlenen karbonil pikinin [Ag(sac)]_n kompleksinde sac ligantının karbonil oksijeninden Ag(I) iyonuna koordine olması sonucu 1616 cm⁻¹'e kaydığı gözlenmiştir. Sülfonil grubuna ait asimetric ve simetric gerilme titreşimleri ise, sırasıyla 1257 ve 1149 cm⁻¹'de şiddetli pikler halinde görülmüştür. Kompleksteki sülfonil gruplarının hidrojen bağı çevresinin değişimi sonucu asimetric ve simetric gerilme titreşimlerinin sırasıyla 1274 ve 1155 cm⁻¹'de gözlenmiştir. Na(sac)·H₂O tuzunda CNS grubuna ait simetric ve asimetric gerilme titreşimleri ise 1334 ve 970 cm⁻¹'de, [Ag(sac)]_n kompleksinde ise sırasıyla, 1352 ve 945 cm⁻¹'de olduğu tespit edilmiştir.

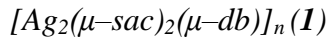
Sakkarinat ligantının azot atomundan Ag(I)'e koordine olması sonucu CNS grubuna ait asimetrik gerilme titreşimi daha düşük frekansta gözlenmiştir (Tanceva, 1993; Jovanovski, 1998; Naumov, 2001).



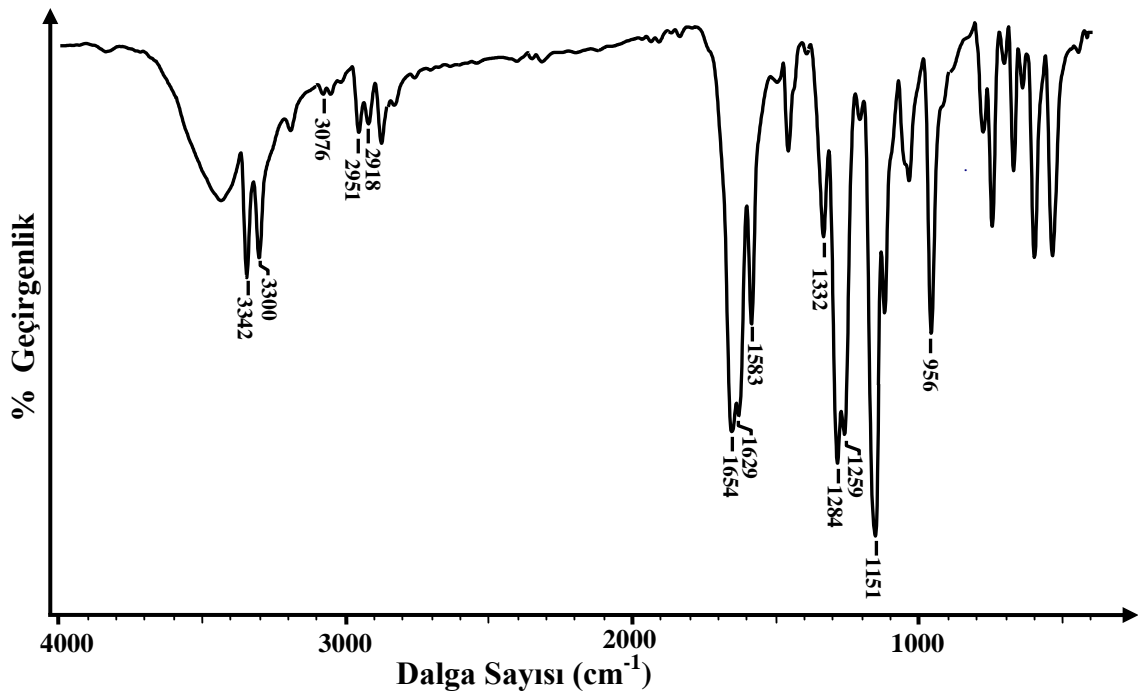
Şekil 4.1. Na(sac)·H₂O tuzunun IR spektrumu



Şekil 4.2. [Ag(sac)]_n kompleksinin IR spektrumu



$[Ag_2(\mu\text{-sac})_2(\mu\text{-db})]_n (\mathbf{1})$ kompleksinin IR spektrumunda, $-\text{NH}_2$ grubuna ait karakteristik asimetrik ve simetrik gerilme titreşimleri yarılmış biçimde 3342 ve 3300 cm^{-1} 'de geldiği gözlemlendi. 3076–2872 cm^{-1} civarındaki zayıf pikler ligantlarda bulunan aromatik ve alifatik C–H gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. $\mathbf{1}$ kompleksinin IR spektrumunda $\nu(\text{C}=\text{O})$ gerilme titreşimi yarılmış ve 1654 ve 1629 cm^{-1} 'de iki ayrı pik olarak gözlemlenmiştir. Bu kaymanın nedeni karbonil oksijeninin Ag(I)'e koordine olması sonucu C–O bağ uzunluğunun artması olarak yorumlanabilir. Sac'ın karakteristik piklerinden olan $\nu_{as}(\text{SO}_2)$ gerilme titreşimi ikiye yarılmış halde 1284–1259 cm^{-1} 'de ve $\nu_s(\text{SO}_2)$ gerilme titreşimi ise 1151 cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir. 1332 ve 956 cm^{-1} 'de gözlenen orta şiddetteki pikler ise $\nu_s(\text{CNS})$ ve $\nu_{as}(\text{CNS})$ gerilme titreşimine karşılık gelmektedir (Şekil 4.3.).



Şekil 4.3. $[Ag_2(\mu\text{-sac})_2(\mu\text{-db})]_n (\mathbf{1})$ kompleksinin IR spektrumu

$\{[Ag_4(sac)_4(\mu-dp)_2] \cdot 4H_2O\}_n$ (**2**), $\{[Ag_2(sac)_2(dz)] \cdot 2H_2O\}_n$ (**3**) ve $[Ag_4(sac)_4(\mu-dn)_2] \cdot 2H_2O$ (**6**)

Yapılarında kristal suyu bulunan **2**, **3** ve **6** komplekslerinin IR spektrumları birlikte değerlendirilmiştir. Şekil 4.4., 4.5. ve 4.9.'da verilen komplekslere ait IR spektrumları incelendiğinde, H₂O moleküllerinden kaynaklanan OH gerilme titreşimleri, şiddetli ve yayvan bandlar halinde sırasıyla 3365, 3429 ve 3462 cm⁻¹'de gözlenmiştir. Komplekslerdeki NH₂ gerilme titreşimlerine ait pikler ise **2** kompleksinde 3310 cm⁻¹'de orta ve 3256 cm⁻¹'de zayıf şiddette, **3** kompleksinde 3300–3246 cm⁻¹'de orta şiddette ve **6** kompleksinde ise 3307 cm⁻¹'de şiddetli ve 3258 cm⁻¹'de orta şiddette gözlenmiştir. 3167–2851 cm⁻¹ aralığında görülen birbirine yakın pikler, sac ligantı ile dp, dz ve dn nötral ligantlarında bulunan CH/CH₂ gruplarına ait karakteristik gerilme titreşimlerinden kaynaklanmıştır.

Karbonil grubuna ait gerilme titreşimleri **2** kompleksinde 1651 cm⁻¹'de, **3** kompleksinde 1629 cm⁻¹'de ve **6** kompleksinde ise 1635 cm⁻¹'de gözlenmiştir. Sac ligantının karakteristik piklerinden olan $\nu_{as}(SO_2)$ gerilme titreşimleri **2** ve **3** komplekslerinde sırasıyla 1256, 1255 cm⁻¹'de, **6** kompleksinde ise 1259 ve 1284 cm⁻¹'de ikiye yarılmış halde ve $\nu_s(SO_2)$ gerilme titreşimleri 1149 cm⁻¹'de gözlenmiştir. Sakkarinat ligantına ait karakteristik $\nu_s(CNS)$ gerilme titreşimleri **2**, **3** ve **6** komplekslerinde 1334–1336 cm⁻¹ aralığında ve $\nu_{as}(CNS)$ gerilme titreşimleri ise üç komplekste de 958 cm⁻¹'de gelmektedir.

$\{[Ag_2(sac)_2(dz)] \cdot 2H_2O\}_n$ (**2**) kompleksinde $\nu(C=O)$ gerilme titreşim değeri beklenen değer altında gelmiştir. Azot atomundan koordine olan sac ligantının genellikle 1650 cm⁻¹ civarında geldiği görülmektedir. Bu sonuç yalnızca IR spektrumuna bakılarak yapı tayinine karar verilemeyeceğini göstermektedir (Güney et al., 2010).

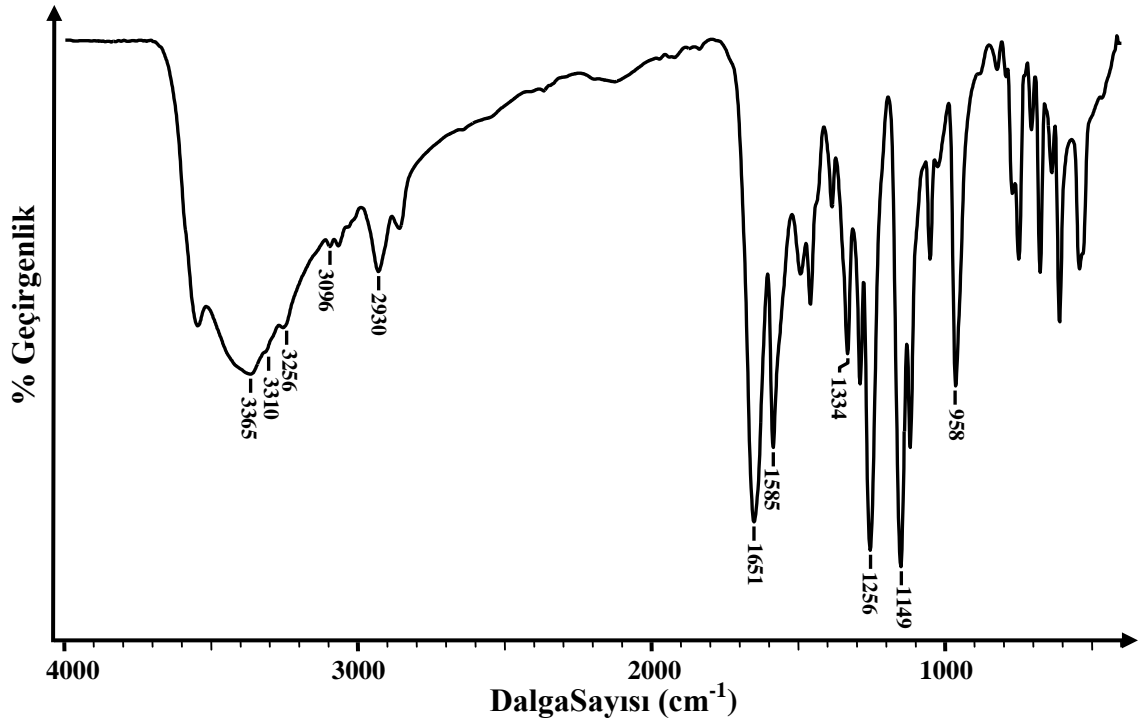
$[Ag_2(sac)_2(H_2O)(\mu-dh)]_n$ (**4**), $[Ag_2(sac)_2(H_2O)(do)]_n$ (**5a**) ve $[Ag_2(sac)_2(do)_2]$ (**5b**)

4 ve **5a** komplekslerinin IR spektrumları birlikte değerlendirilmiştir. **4** kompleksinin IR spektrumunda akua ligantına ait OH gerilme titreşimleri sırasıyla 3406 ve 3404 cm^{-1} 'de gözlenmiştir (Şekil 4.6. ve 4.7.). **4** kompleksinin yapısında bulunan 1,7–diaminoheptan (dh) ve **5a** kompleksinin yapısında bulunan 1,8–diaminooktan (do) ligantlarına ait karakteristik NH_2 gerilme titreşimleri sırasıyla 3288–3244 cm^{-1} ve 3336–3273 cm^{-1} 'de ortaya çıkmıştır. **4** ve **5a** komplekslerinde görülen aromatik (CH) ve alifatik (CH_2) gerilme titreşimlerine ait bandlar zayıf şiddette 3084–2850 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir.

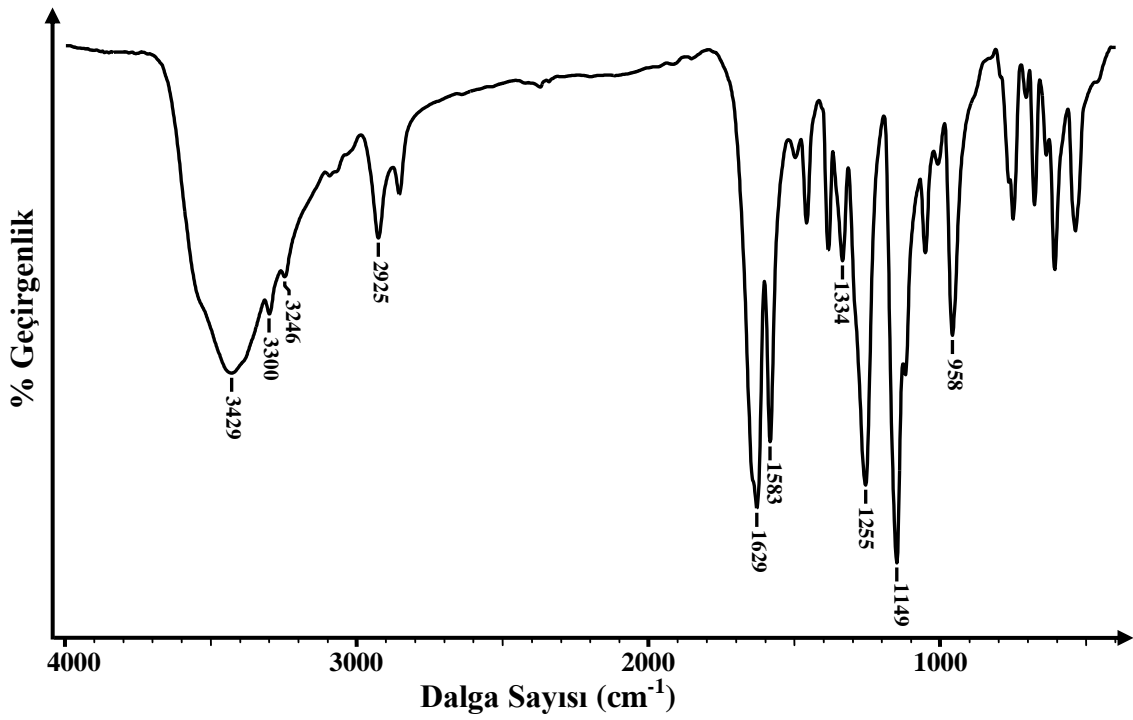
Karbonil grubuna ait gerilme titreşimleri **4** kompleksinde 1641 ve 1624 cm^{-1} 'de iki pik halinde ve **5a** kompleksinde ise 1649 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. **4** kompleksinin IR spektrumunda sakkarinat ligantına ait asimetric sülfonil grubu titreşimi 1271 ve 1261 cm^{-1} 'de iki pik halinde, simetric sülfonil grubu titreşimi ise 1151 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. **5a** kompleksinde ise, 1265 ve 1151 cm^{-1} 'de görülen şiddetli ve keskin pikler sac ligantında bulunan sülfonil gruplarına ait asimetric ve simetric gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. **4** kompleksinde $\nu_s(CNS)$ ve $\nu_{as}(CNS)$ gerilme titreşimine ait pikler 1334 ve 962 cm^{-1} 'de, **5a** kompleksinde ise 1330 ve 956 cm^{-1} 'de gelmektedir.

5b kompleksinin IR spektrumunda 1,8–diaminooktan (do) ligantına ait NH_2 gerilme titreşimi, 3334 cm^{-1} 'de şiddetli ve 3130 cm^{-1} 'de orta şiddette görülmüştür (Şekil 4.8.). 3086, 2922 ve 2850 cm^{-1} 'de görülen pikler sırasıyla sac ve do ligantlarına ait karakteristik aromatik (CH) ve alifatik (CH_2) gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

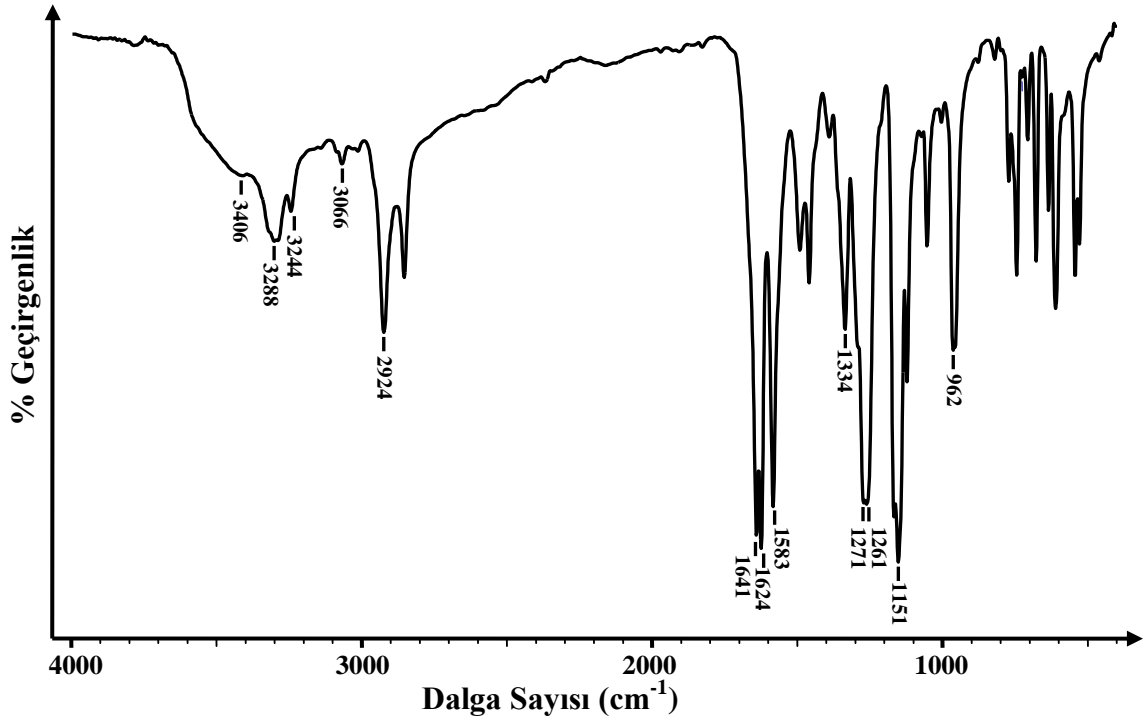
Karbonil grubunun koordinasyona katılmadığı bu komplekste $\nu(C=O)$ gerilme titreşiminin ikiye yarılmış biçimde 1647 ve 1631 cm^{-1} 'de geldiği görülmüştür. Sakkarinat ligantının karakteristik piklerinden olan $\nu_{as}(SO_2)$ ve $\nu_s(SO_2)$ gerilme titreşimleri sırasıyla 1263 ve 1151 cm^{-1} 'de, $\nu_s(CNS)$ ve $\nu_{as}(CNS)$ gerilme titreşimine ait pikler ise 1334 ve 954 cm^{-1} 'de gelmektedir.



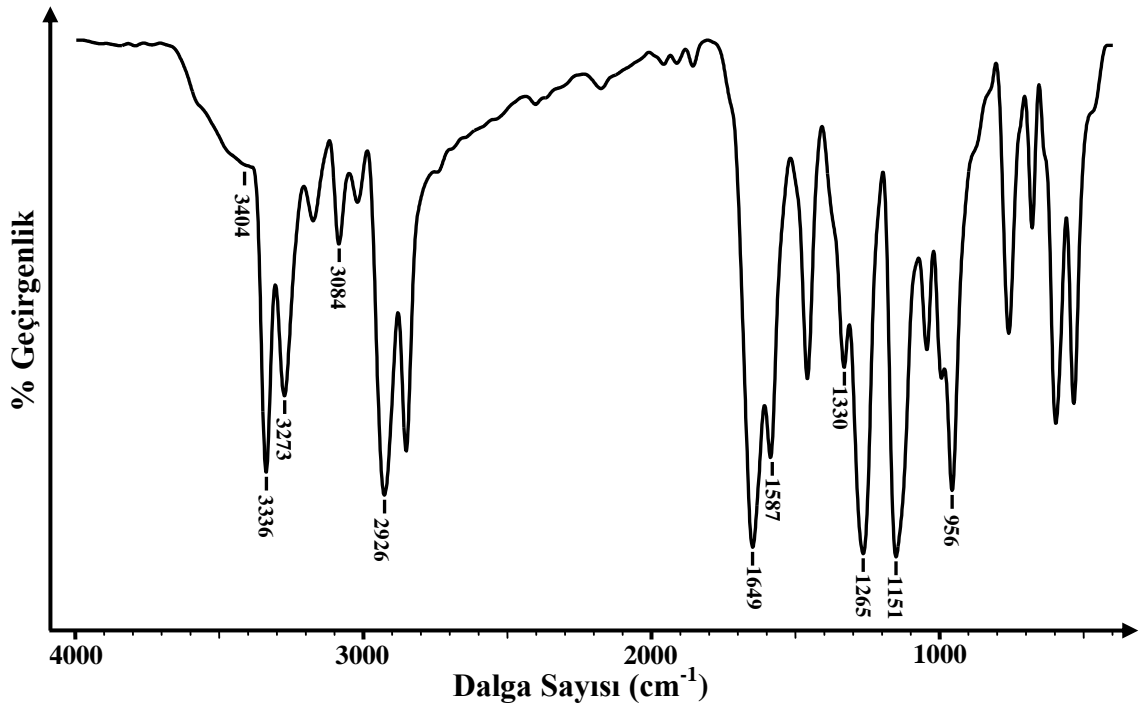
Şekil 4.4. $\{[Ag_4(sac)_4(\mu-dp)_2] \cdot 4H_2O\}_n$ (2) kompleksinin IR spektrumu



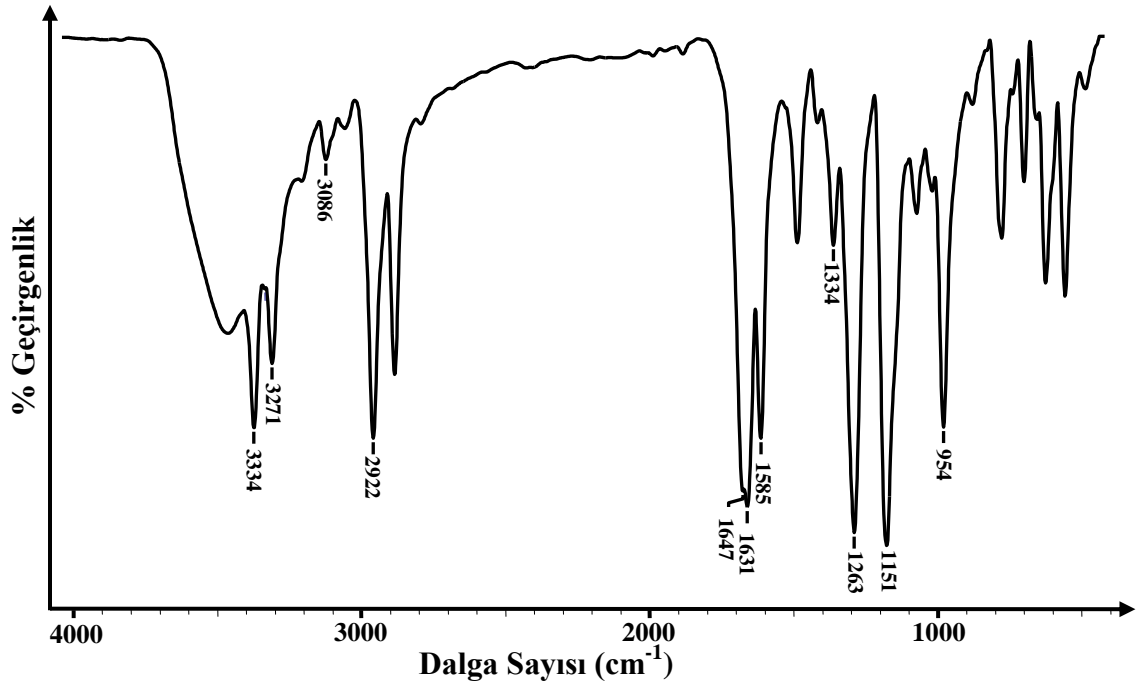
Şekil 4.5. $\{[Ag_2(sac)_2(dz)] \cdot 2H_2O\}_n$ (3) kompleksinin IR spektrumu



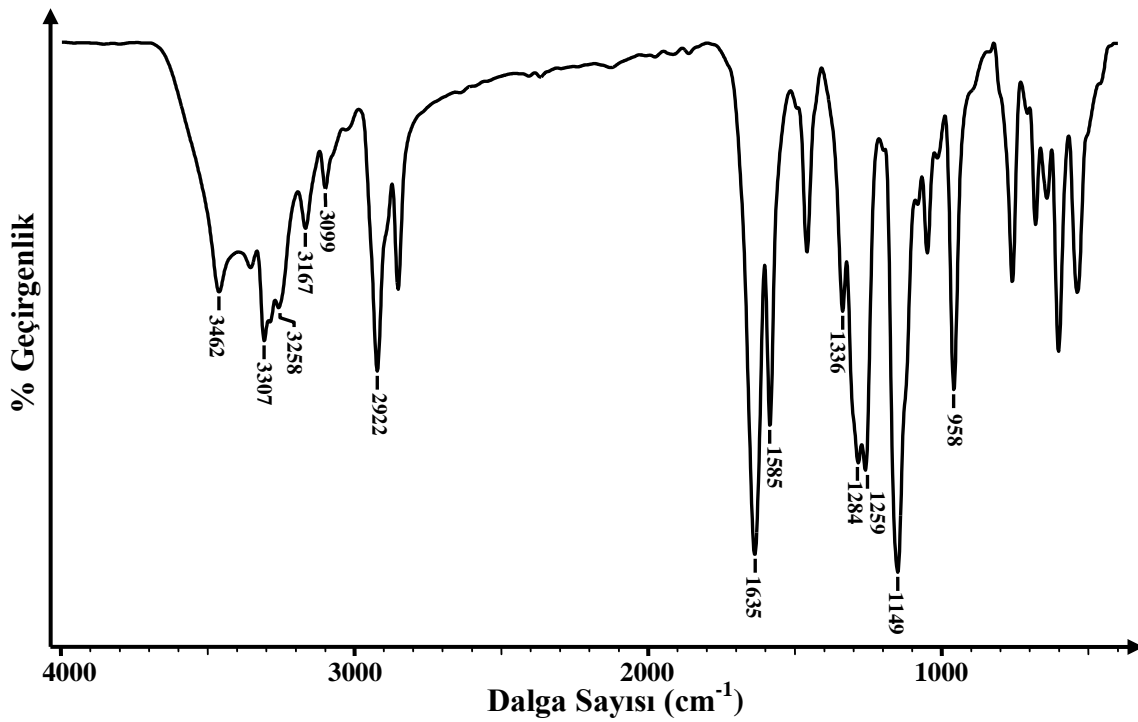
Şekil 4.6. $[Ag_2(sac)_2(H_2O)(\mu-dh)]_n$ (4) kompleksinin IR spektrumu



Şekil 4.7. $[Ag_2(sac)_2(H_2O)(do)]_n$ (5a) kompleksinin IR spektrumu



Şekil 4.8. $[Ag_2(sac)_2(do)_2]$ (5b) kompleksinin IR spektrumu



Şekil 4.9. $[Ag_4(sac)_4(\mu-dn)_2] \cdot 2H_2O$ (6) kompleksinin IR spektrumu

Çizelge 4.2. Komplekslerin karakteristik IR titreşim değerleri (cm⁻¹)*

Kompleksler	v(OH)	v(NH ₂)	v(CH/CH ₂)	v(C=O)	v(C-C)	v _s (CNS)	v _{as} (SO ₂)	v _s (SO ₂)	v _{as} (CNS)
Na(sac)·H ₂ O	3348g 3101g	–	3068z	1647ş	1587s, 1460o	1334o	1257ş	1149ş	970o
[Ag(sac)] _n	–	–	3084z, 3022z	1616ş	1575ş, 1456o	1352o	1274ş	1155ş	945ş
[Ag ₂ (μ-sac) ₂ (μ-db)] _n (1)	–	3342ş, 3300ş	3076z, 2951z, 2918z, 2872z	1654ş, 1629ş	1583ş, 1456o	1332o	1284ş, 1259ş	1151ş	956ş
{[Ag ₄ (sac) ₄ (μ-dp) ₂]·4H ₂ O} _n (2)	3545o, 3365g	3310o, 3256z	3096z, 3067z, 2930z, 2858z	1651ş	1585ş, 1458o	1334o	1256ş	1149ş	958ş
{[Ag ₂ (sac) ₂ (dz)]·2H ₂ O} _n (3)	3429g	3300o, 3246o	2925o, 2855z	1629ş	1583ş, 1458o	1334o	1255ş	1149ş	958ş
[Ag ₂ (sac) ₂ (H ₂ O)(μ-dh)] _n (4)	3406o	3288o, 3244o	3066z, 2924ş, 2853o	1641ş, 1624ş	1583ş, 1458o	1334o	1271ş, 1261ş	1151ş	962ş
[Ag ₂ (sac) ₂ (H ₂ O)(do)] _n (5a)	3404o	3336ş, 3273ş	3084o, 2926ş, 2850ş	1649ş	1587ş, 1458o	1330z	1265ş	1151ş	956ş
[Ag ₂ (sac) ₂ (do) ₂] (5b)	–	3334ş, 3271o	3086z, 2922ş, 2850ş	1647ş, 1631ş	1585ş, 1460o	1334z	1263ş	1151ş	954o
[Ag ₄ (sac) ₄ (μ-dn) ₂]·2H ₂ O (6)	3462o	3307ş, 3258o	3167o, 3099o, 2922ş, 2851ş	1635ş	1585ş, 1464o	1336z	1284ş, 1259ş	1149ş	958ş

* (g: geniş; ş: şiddetli; o: orta; z: zayıf; cm⁻¹: dalga sayısı)

4.3. X-Işınları Tek Kristal Çalışmaları

Tüm komplekslerin yapısı, X-ışınları tek kristal çalışması ile aydınlatılmıştır. Elde edilen kristal verileri Çizelge 4.3. ve Çizelge 4.4.'te özetlenmiştir.

$[\text{Ag}_2(\mu\text{-sac})_2(\mu\text{-db})]_n$ (1)

$[\text{Ag}_2(\mu\text{-sac})_2(\mu\text{-db})]_n$ (1) kompleksinin molekül yapısı Şekil 4.10.'da, bağ uzunlukları (Å), bağ açıları ($^\circ$) ve hidrojen bağ geometrileri Çizelge 4.5.'te verilmiştir. Kompleks triklinik birim hücre yapısında ve *P*-1 uzay grubunda kristallenmiştir. Sakkarinat ligantı, imino azotu ve karbonil oksijeni ile iki Ag(I) iyonuna köprü ligantı olarak koordine olmuş ve sekiz üyeli halka meydana gelmiştir. Bu sekiz üyeli çift çekirdekli birimlerin ($[\text{Ag}_2(\text{sac})_2]^{2+}$) db ligantı ile birbirine bağlamasıyla c-ekseni boyunca tekrarlanan bir boyutlu (1D) doğrusal zincir meydana gelmiştir. Ag(I) iyonlarının bozulmuş Y-şeklindeki geometrisi, sac ve db ligantlarından gelen bir oksijen ve iki azot atomları ile oluşmuştur. 1D zincirde en yakın $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ mesafesi 3,897 Å'dur. Kompleksin en önemli özelliği C-H \cdots Ag etkileşiminin bulunmasıdır. Bu tür etkileşimler Braga ve arkadaşları tarafından bağ uzunlukları ve bağ açıları dikkate alınarak iki şekilde tanımlanmıştır:

(1) Moleküllerarası çok merkezli farklı-alıcılı hidrojen bağı (IMH, intermolecular multicentre hetero-acceptor hydrogen bond, $d(\text{M}\cdots\text{H}) < d(\text{M}\cdots\text{C})$ ve $\text{M}\cdots\text{H}-\text{C} > 100^\circ$) ve (2) Moleküllerarası sözde agostik bağ (IPA, intermolecular pseudo-agostic bond, $d(\text{M}\cdots\text{H}) \approx d(\text{M}\cdots\text{C})$ ve $\text{M}\cdots\text{H}-\text{C} < 100^\circ$) (Braga et al., 1997; Thakur and Desiraju, 2006). Kompleksteki C-H \cdots Ag etkileşimlerindeki bağ uzunlukları ve bağ açısı dikkate alındığında ($d(\text{Ag1}\cdots\text{H9A}) 2,768 \text{ \AA} < d(\text{Ag1}\cdots\text{C9}) 3,312 \text{ \AA}$ ve $\text{Ag1}\cdots\text{H9A}-\text{C9}, 115,16^\circ > 100^\circ$) bu etkileşim moleküllerarası çok merkezli farklı-alıcılı hidrojen bağı (IMH) olarak isimlendirilebilir.

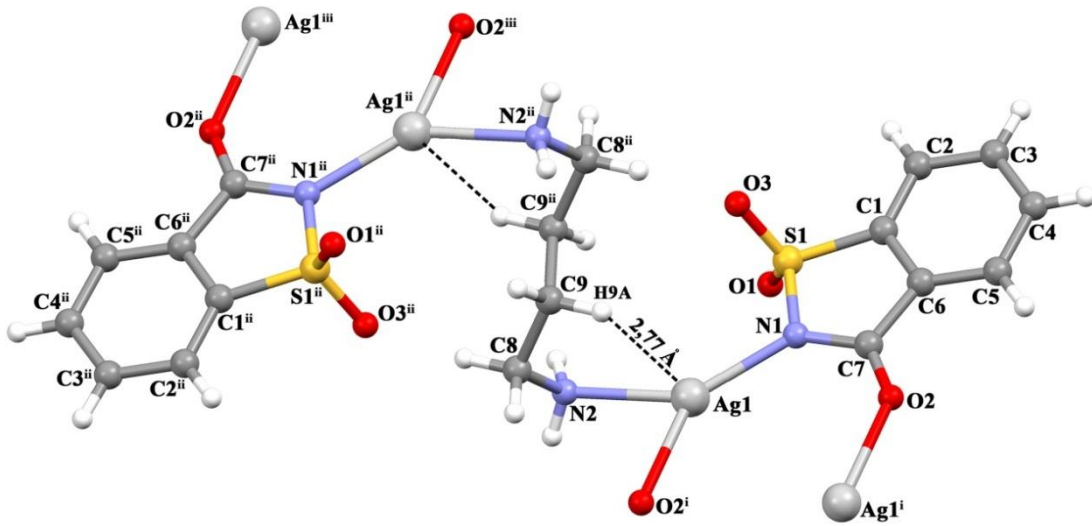
Çizelge 4.3. 1–4 komplekslerine ait kristalografik veriler

Kompleks	1	2	3	4
Formülü	$C_{18}H_{20}Ag_2N_4O_6S_2$	$C_{38}H_{52}Ag_4N_8O_{16}S_4$	$C_{20}H_{28}Ag_2N_4O_8S_2$	$C_{21}H_{28}Ag_2N_4O_7S_2$
MA (g mol⁻¹)	334,13	1436,60	732,32	728,33
Difraktometre	STOE IPDS-II			
Rad, /λ (Å)	MoK $_{\alpha}$ / 0,71073			
Sıcaklık (K)	103	293	293	100
Renk	Renksiz	Krem	Sarı	Kahverengi
Kristal sistemi	Triklinik	Monoklinik	Monoklinik	Ortorombik
Uzay grubu	<i>P-1</i>	<i>C2/c</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>Pbca</i>
a (Å)	7,3778 (1)	43,912 (1)	11,7439 (12)	21,1821 (3)
b (Å)	7,8542 (1)	10,8541 (3)	21,692 (2)	11,4983 (1)
c (Å)	9,9136 (1)	21,5655 (6)	10,7179 (11)	21,5878 (3)
α (°)	110,026 (1)	90	90	90
β (°)	92,985 (1)	101,097 (3)	103,882 (11)	90
γ (°)	92,487 (1)	90	90	90
V (Å³)	537,85 (1)	10086,5 (5)	2650,7 (5)	5257,88 (11)
Z	2	8	4	8
d (g cm⁻³)	2,063	1,892	1,835	1,840
θ_{maks} (°)	28,4	28,0	28,8	28,4
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0,017	0,041	0,113	0,064
$wR(F^2)$	0,043	0,081	0,302	0,166
S	1,12	1,05	1,02	1,04

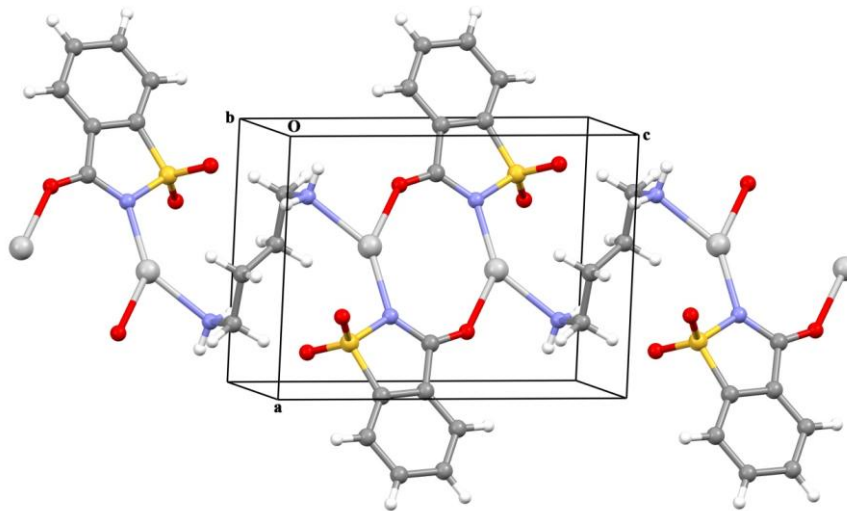
Çizelge 4.4. 5a, 5b, 6 komplekslerine ait kristalografik veriler

Kompleks	5a	5b	6
Formülü	$C_{22}H_{30}Ag_2N_4O_7S_2$	$C_{30}H_{48}Ag_2N_6O_6S_2$	$C_{46}H_{64}Ag_4N_8O_{14}S_4$
MA (gmol⁻¹)	742,36	868,62	1512,77
Difraktometre		STOE IPDS-II	
Rad, /λ (Å)		MoK $_{\alpha}$ / 0,71073	
Sıcaklık (K)	106	105	293
Renk	Sarı	Renksiz	Sarı
Kristal sistemi	Monoklinik	Triklinik, <i>Pi</i>	Triklinik, <i>Pi</i>
Uzay grubu	<i>P2₁/c</i>	P-1	P-1
a (Å)	11,5569 (3)	11,0720 (11)	8,5671 (1)
b (Å)	21,4349 (5)	12,6510 (13)	12,5818 (2)
c (Å)	10,9614 (3)	14,5820 (13)	13,4231 (2)
α (°)	90	108,547 (5)	79,353 (1)
β (°)	104,681 (1)	98,038 (5)	72,936 (1)
γ (°)	90	110,916 (5)	81,702 (1)
V (Å³)	2626,72 (12)	1733,2 (3)	1353,10 (3)
Z	4	2	1
d (g cm⁻³)	1,877	1,664	1,856
θ_{maks} (°)	28,4	29,5	28,4
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0,023	0,079	0,020
$wR(F^2)$	0,073	0,294	0,051
S	1,16	1,12	1,05

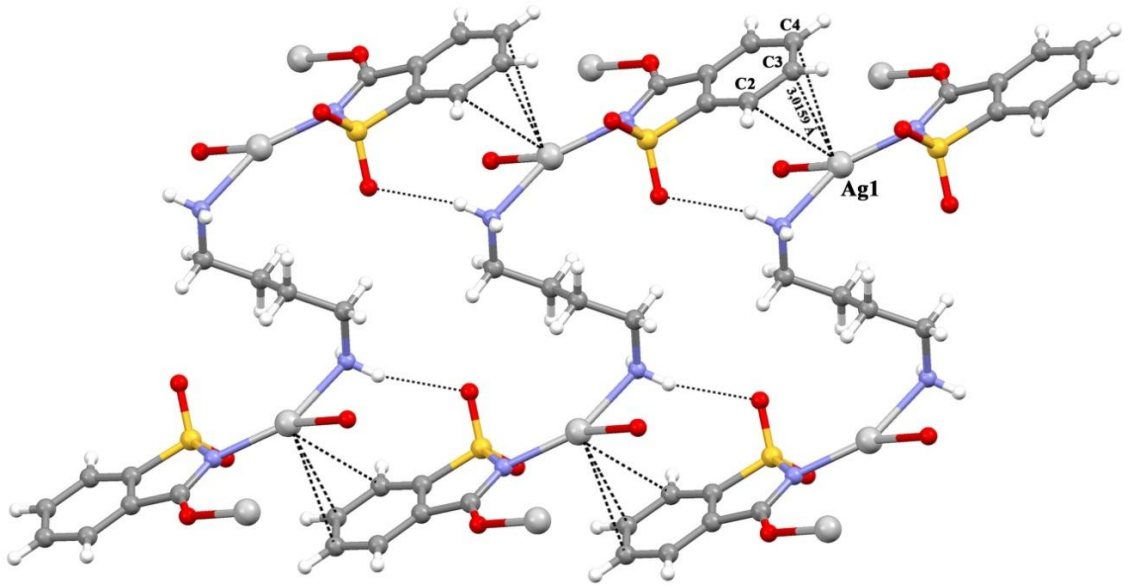
Kompleksin paketlenmesinde hidrojen bağları ve $\text{Ag}\cdots\pi$ etkileşimleri önemli rol oynamaktadır. Bir boyutlu komşu birimler arasındaki $\text{Ag}\cdots\pi$ etkileşimleri ile kompleks ikinci boyuta (2D) genişlemiştir. Ag(I) iyonu ve sac ligantının fenil halkasındaki C2, C3 ve C4 atomları arasındaki uzaklıklar sırasıyla 3,317(2), 3,016(2) ve 3,313(2) Å'dur. Bu mesafeler, gümüş ve karbon atomlarının van der Waals yarıçapları toplamından (3,42 Å) daha kısadır (Yılmaz et al., 2008). Bu nedenle bu etkileşim trihapto (η^3 -) koordinasyon olarak adlandırılabilir. İki boyutlu yapı, db ligantındaki NH_2 grubu ve sac ligantındaki sülfonil oksijen atomu arasında hidrojen bağları ile üçüncü boyuta (3D) genişlemiştir (Şekil 4.13.).



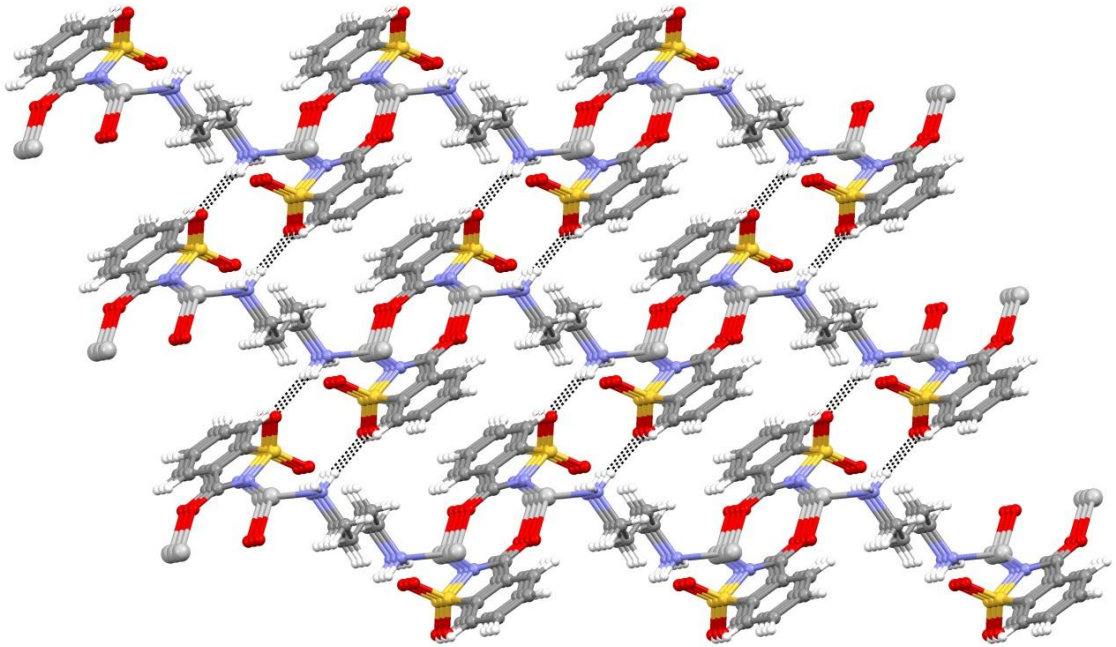
Şekil 4.10. $[\text{Ag}_2(\mu\text{-sac})_2(\mu\text{-db})]_n$ (1) kompleksinin molekül yapısı ve $\text{C-H}\cdots\text{Ag}$ etkileşimi



Şekil 4.11. $[\text{Ag}_2(\mu\text{-sac})_2(\mu\text{-db})]_n$ (1) kompleksinin birim hücresi



Şekil 4.12. $[Ag_2(\mu\text{-sac})_2(\mu\text{-db})]_n$ (**1**) kompleksindeki C–H \cdots Ag ve hidrojen bağı etkileşimleri



Şekil 4.13. $[Ag_2(\mu\text{-sac})_2(\mu\text{-db})]_n$ (**1**) kompleksinin üç boyutlu(3D) yapısı

Çizelge 4.5. $[\text{Ag}_2(\mu\text{-sac})_2(\mu\text{-db})]_n$ (1) kompleksine ait bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri

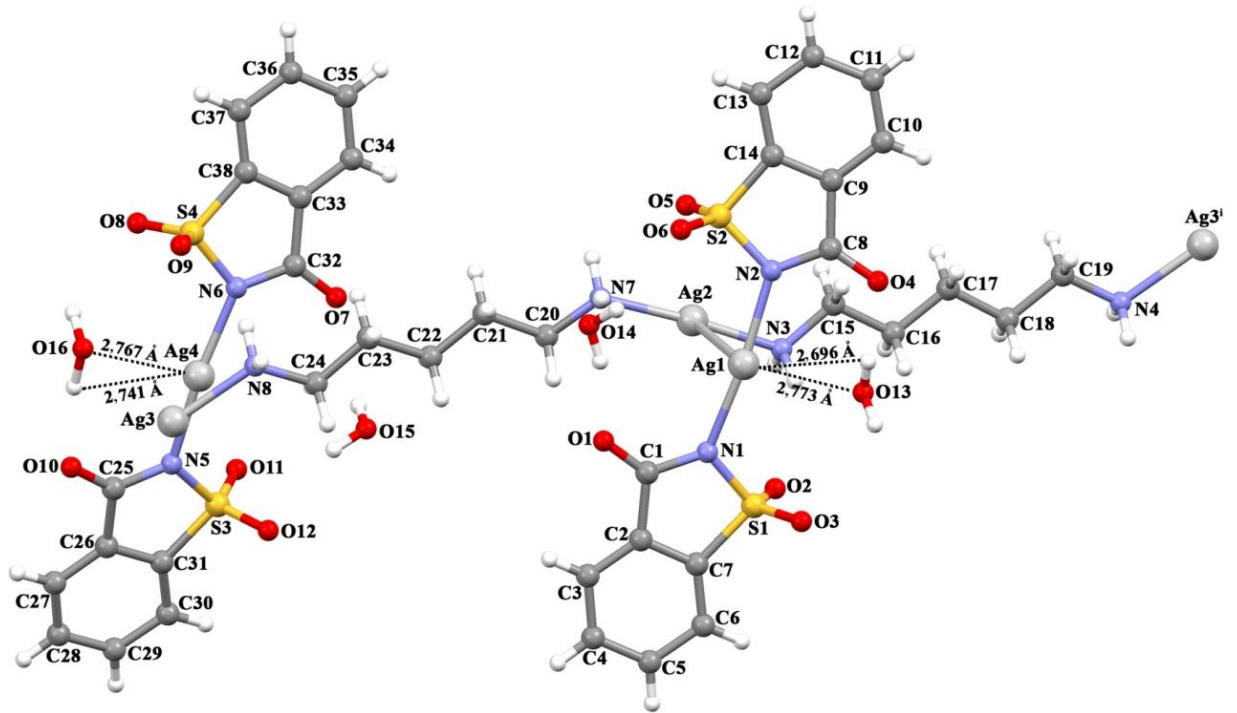
Bağ uzunlukları (Å)				
Ag1–N1	2,1546 (13)	Ag1–O2 ⁱ	2,4035 (12)	
Ag1–N2	2,2370 (14)	O2–Ag1 ⁱ	2,4035 (12)	
Ag1···Ag1 ⁱ	3,897	Ag1 ⁱⁱ ···Ag1 ⁱⁱⁱ	3,897	
Bağ açıları (°)				
N1–Ag1–N2	142,36 (5)	N1–Ag1–O2 ⁱ	138,99 (4)	
N2–Ag1–O2 ⁱ	77,88 (5)			
Hidrojen bağ geometrileri				
V–H···A	V–H	H···A	V···A	V–H···A (°)
N2–H2A···O1 ⁱⁱⁱ	0,86 (1)	2,17 (1)	3,0184 (18)	173 (2)
N2–H2B···O3 ^{iv}	0,86 (1)	2,36 (1)	3,1903 (18)	161 (2)
C2–H2···O3 ^v	0,95	2,58	3,519 (2)	170

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

$\{[\text{Ag}_4(\text{sac})_4(\mu\text{-dp})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ (2)

Kompleks 2'nin molekül yapısı Şekil 4.14.'te, bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri Çizelge 4.6.'da verilmiştir. Kompleks, monoklinik birim hücre yapısında ve $C2/c$ uzay grubunda kristallenmiştir. Kompleksin asimetrik birimi, dört Ag(I) iyonu, dört sac, iki dp ligantı ve dört kristal su molekülünden meydana gelmiştir. Komplekste hem anyonik hem de katyonik olmak üzere iki farklı birim bulunmaktadır. İki sac ligantının azot atomlarından Ag(I) iyonuna koordine olmasıyla tek çekirdekli anyonik birim, $[\text{Ag}_2(\text{sac})_4]^{2-}$ ve dp ligantının komşu iki Ag(I) iyonlarına köprü ligantı olarak koordine olmasıyla bir boyutlu (1D) çokçekirdekli katyonik birim, $[\text{Ag}_2(\mu\text{-dp})_2]_n^{2+}$, meydana gelmiştir. Her iki birimde bulunan Ag(I) iyonları iki koordinasyonlu ve doğrusal geometrilidir. Bu iki kompleks biriminin birbirine Ag–Ag etkileşimleri ile bağlanmıştır. Bu sayede Ag(I) iyonunun koordinasyon sayısı üçe çıkmış ve T şeklinde geometri meydana gelmiştir. Gümüş iyonları arasındaki mesafe, Ag1···Ag2 ve Ag3···Ag4, sırasıyla 3,073 Å ve 3,313 Å'dur. Bu değerler iki gümüş atomunun van der Waals yarıçaplarının toplamından (3,44 Å)

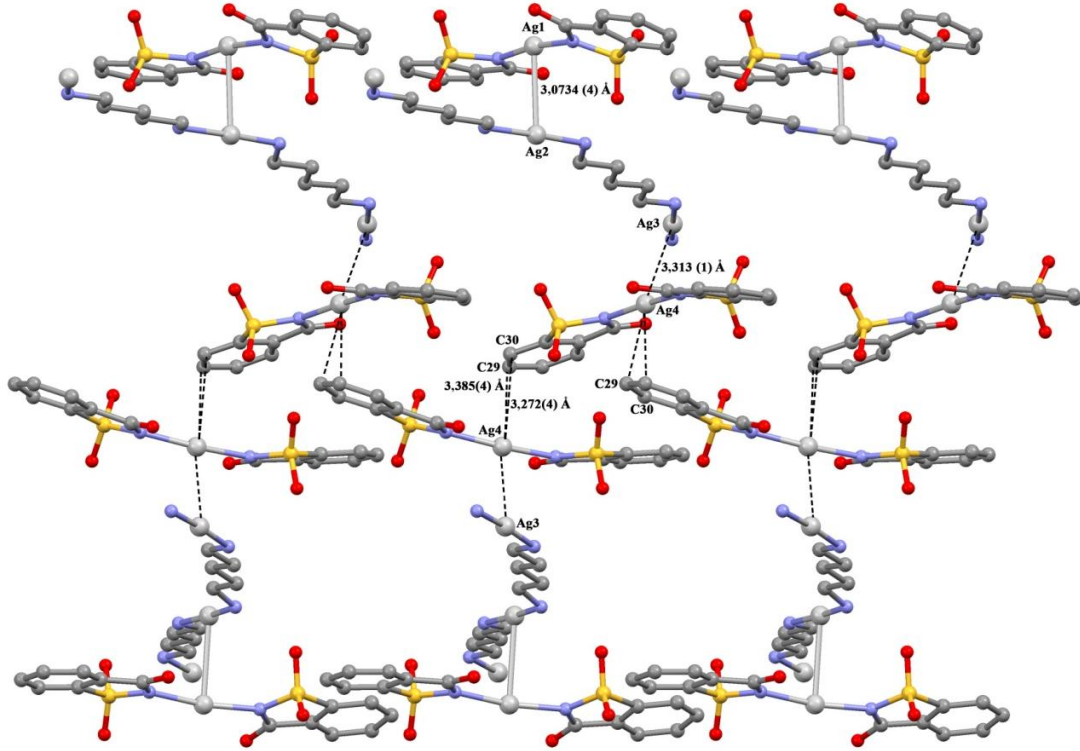
küçüktür ve arjentofilik etkileşim olarak isimlendirilmektedir (Yılmaz et al., 2008). Literatürde yer alan bilgilere göre, arjentofilik etkileşimler ile ilgili uzun zamandır araştırma yapıldığı görülmüştür. Jansen ve arkadaşları tarafından gümüş(I) komplekslerinde $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ etkileşimi olabilmesi için bağ uzunluğu için üst sınırın $3,30 \text{ \AA}$ olduğu bildirilmiştir (Jansen, 1987). Öte yandan, Dance ve arkadaşları tarafından, doğrusal geometriye sahip gümüş(I) iyonlarının koordinasyon gereksinimlerini yerine getirdiğini söylemiştir ve bu nedenle de gümüş(I) merkezleri arasında hiçbir bağlanma etkileşiminin beklenemeyeceğini ileri sürmüştür (Dance et al., 1983). Komplekste gözlenen diğer önemli etkileşim ise kristal su molekülü ile Ag(I) iyonu arasındaki IPA olarak adlandırılan $(\text{O-H})\cdots\text{Ag1}$ tipi özel hidrojen bağıdır. Bu tür etkileşimler oldukça azdır ve bağ uzunlukları ve açıları [$d(\text{Ag1}\cdots\text{H13A})$, $2,696 \text{ \AA} \approx d(\text{Ag1}\cdots\text{O13})$ $2,773 \text{ \AA}$, $\text{Ag1}\cdots\text{H13A-O13}$, $81,13^\circ < 100^\circ$; $d(\text{Ag4}\cdots\text{H16C})$, $2,741 \text{ \AA} \approx d(\text{Ag4}\cdots\text{O16})$ $2,767 \text{ \AA}$ ve $\text{Ag4}\cdots\text{H16C-O16}$, $81,11^\circ < 100^\circ$] literatürdeki değerlerle uyum içindedir (Braga et al., 1997; Thakur and Desiraju, 2006).



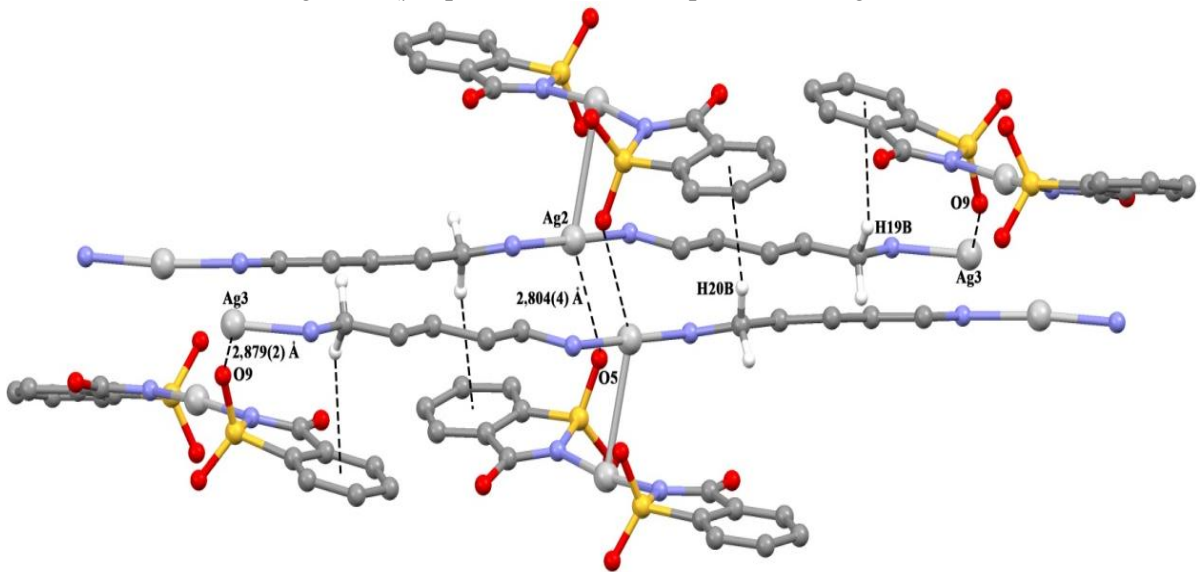
Şekil 4.14. $\{[\text{Ag}_4(\text{sac})_4(\mu\text{-dp})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ (2) kompleksinin molekül yapısı

Kompleksin kristal paketlenmesi $\text{Ag}\cdots\pi$ ve $\text{C-H}\cdots\pi$ etkileşimleri ile meydana gelmiştir. $\text{Ag}\cdots\pi$ etkileşimi, Ag_4 ile komşu birimdeki sac ligantının fenil halkası arasında oluşmuştur (Şekil 4.15.). $\text{Ag}_4\cdots\text{C}_{29}$ ve $\text{Ag}_4\cdots\text{C}_{30}$ arasındaki uzaklıklar

sırasıyla 3,385 ve 3,727 Å'dur. Sakkarinat ligantının fenil halkası ile dp ligantının C19–H19B ve C20–H20B atomları arasındaki C–H··· π etkileşimleriyle bir boyutlu tabaka iki boyutlu yapıya genişlemiştir. Ayrıca kompleksteki sakkarinat ligantlarının sülfonil oksijenleri (O5 ve O9) ile Ag(I) iyonları arasındaki Ag2–O5 ve Ag3–O9 mesafesi sırasıyla 2,804(4) Å ve 2,879(2) Å'dur (Şekil 4.16.).



Şekil 4.15. $[[Ag_4(sac)_4(\mu-dp)_2] \cdot 4H_2O]_n$ (2) kompleksindeki Ag··· π etkileşimi

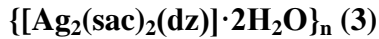


Şekil 4.16. $[[Ag_4(sac)_4(\mu-dp)_2] \cdot 4H_2O]_n$ (2) kompleksindeki C–H··· π ve S=O–Ag etkileşimleri

Çizelge 4.6. {[Ag₄(sac)₄(μ-dp)₂]·4H₂O}_n (**2**) kompleksine ait bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri

Bağ uzunlukları (Å)				
Ag1–Ag2	3,0734 (4)	Ag4–N5	2,126 (3)	
Ag1–N1	2,132 (3)	Ag2–N7	2,142 (3)	
Ag1–N2	2,130 (3)	Ag2–N3	2,142 (3)	
Ag4–Ag3	3,3128 (5)	Ag3–N8	2,139 (3)	
Ag4–N6	2,117 (3)	Ag3–N4	2,149 (4)	
Ag1···Ag2	3,073	Ag3···Ag4	3,313	
Bağ açıları (°)				
N1–Ag1–Ag2	83,00 (8)	N7–Ag2–Ag1	96,33 (9)	
N2–Ag1–Ag2	89,75 (9)	N3–Ag2–Ag1	84,60 (9)	
N2–Ag1–N1	172,24 (12)	N3–Ag2–N7	175,77 (14)	
N6–Ag4–Ag3	95,30 (8)	N8–Ag3–Ag4	79,99 (9)	
N6–Ag4–N5	170,49 (12)	N8–Ag3–N4	175,32 (12)	
N5–Ag4–Ag3	92,70 (8)	N4–Ag3–Ag4	104,69 (9)	
Hidrojen bağ geometrileri				
V–H···A	V–H	H···A	V···A	V–H···A (°)
N3–H3B···O2 ⁱⁱⁱ	0,90	2,22	3,080 (4)	160
N4–H4A···O10	0,90	2,24	3,075 (4)	153
O14–H14A···O1	0,85	1,93	2,756 (4)	163
O14–H14B···O6	0,85	2,22	2,932 (4)	142
O15–H15D···O12	0,85	2,30	3,040 (5)	146
O16–H16C···O10	0,99 (2)	1,82 (3)	2,783 (5)	166 (7)
O16–H16D···O8	0,94 (6)	2,38 (7)	3,015 (5)	124 (5)
O16–H16D···O11 ^{iv}	0,94 (6)	2,24 (6)	3,023 (5)	140 (6)
O13–H13A···O4	0,80 (5)	2,00 (5)	2,796 (5)	176 (5)
O13–H13B···O3 ^v	0,83 (5)	2,19 (5)	2,979 (5)	158 (5)

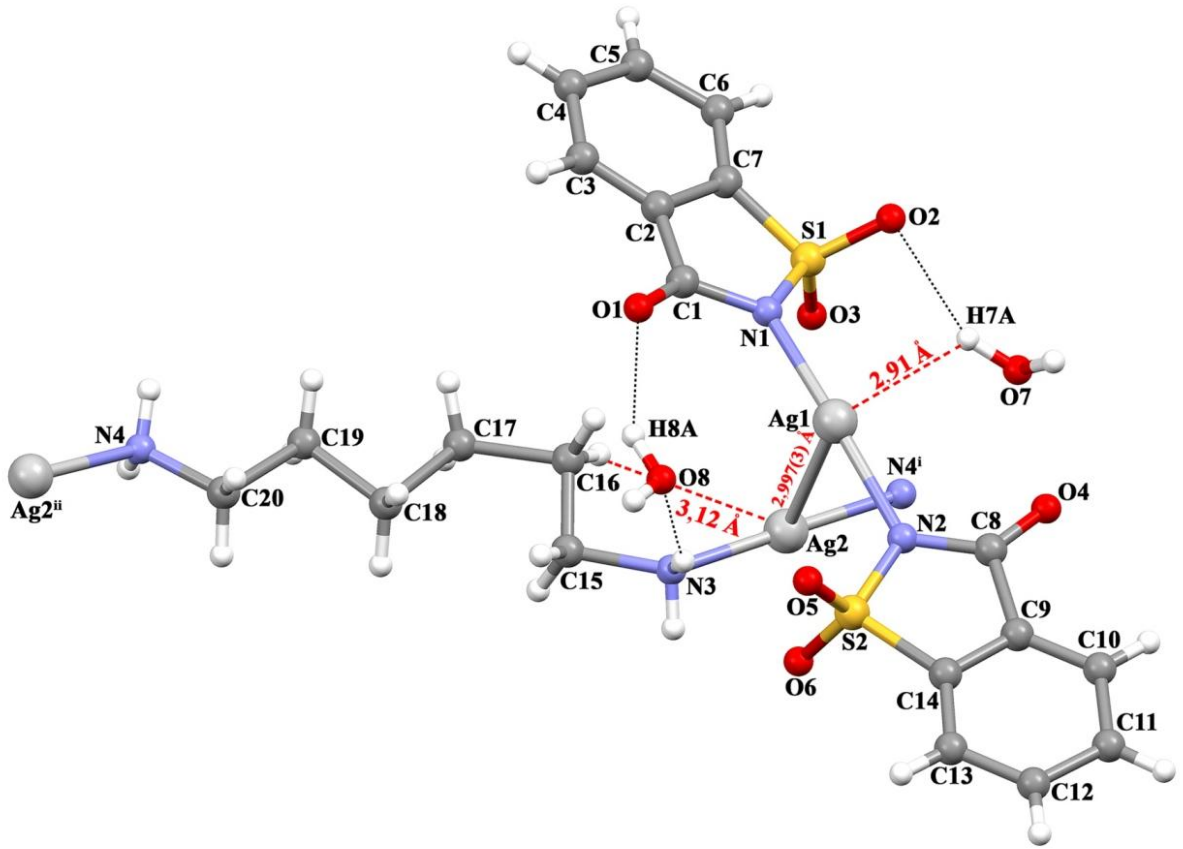
***Simetri kodları:** (i) $x+1/2, y-1/2, z$; (ii) $x-1/2, y+1/2, z$; (iii) $-x, -y+2, -z$; (iv) $-x+1/2, y-1/2, -z-1/2$; (v) $-x, y, -z+1/2$.



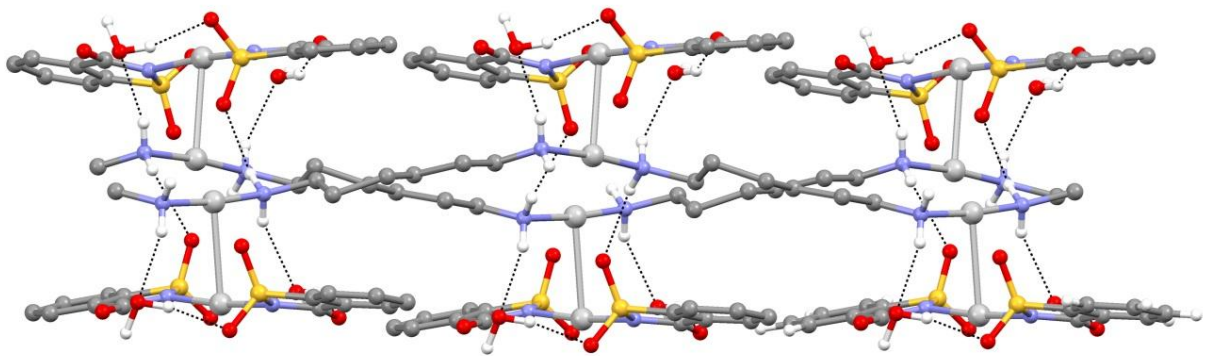
$\{[\text{Ag}_2(\text{sac})_2(\text{dz})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (3) kompleksinin molekül yapısı Şekil 4.17.'de, bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri Çizelge 4.7.'de görülmektedir.

Kompleksin asimetrik birimi, iki sac, bir dz ligantı ve iki kristal su molekülünden oluşmuştur. Kompleks 2'de olduğu gibi 3 kompleksi de anyonik $[\text{Ag}(\text{sac})_2]^-$ ve katyonik $[\text{Ag}(\text{dz})]^+$ birimlerden oluşmuştur. Tek çekirdekli $[\text{Ag}(\text{sac})_2]^-$ kompleks iyonunda sac ligantı azot atomundan Ag(I) iyonuna koordine olmuştur. Bir boyutlu (1D) $[\text{Ag}(\text{dz})]^+$ kompleks iyonunda ise dz ligantı köprü ligantı olarak iki Ag(I) iyonuna bağlanmıştır. Komşu anyonik ve katyonik kompleks iyonları arasında arjentofilik olarak adlandırılan $\text{Ag} \cdots \text{Ag}$ etkileşimi bulunmaktadır. $\text{Ag}1 \cdots \text{Ag}2$ arasındaki uzaklık 2,997(3) Å'dur. Bu değer literatürdeki çoğu Ag-sac komplekslerinde bulunan $\text{Ag} \cdots \text{Ag}$ uzaklığından ve iki Ag(I) iyonunun van der Waals yarıçaplarının toplamından (3,44 Å) oldukça kısadır (Yılmaz et al., 2008). Kompleksin diğer önemli özelliği ise O-H \cdots Ag hidrojen bağı etkileşiminin bulunmasıdır. 2 kompleksinden farklı olarak kristal su molekülü hem sülfonil oksijeni ile hidrojen bağı yapmakta hem de Ag(I) iyonu ile etkileşmektedir. Bu tür etkileşimler 1 kompleksinde de belirtildiği gibi bağ uzunluğu ($d(\text{Ag}1 \cdots \text{H}7\text{A})$ 2,91 Å < $d(\text{Ag}1 \cdots \text{O}7)$ 3,411 Å) ve bağ açısı ($\text{O}7\text{-H}7\text{A} \cdots \text{Ag}1$ 116,8 > 100 °) dikkate alındığında IMH olarak isimlendirilebilir (Braga et al., 1997; Thakur and Desiraju, 2006). IMH etkileşimi C16-H16A ile Ag2 arasında da görülmektedir. Benzer etkileşimin görüldüğü 1 kompleksi ile karşılaştırıldığında bağ mesafesinin (3,12 Å) daha uzun ve bağ açısının ise (104,61 °) daha küçük olduğu belirlenmiştir.

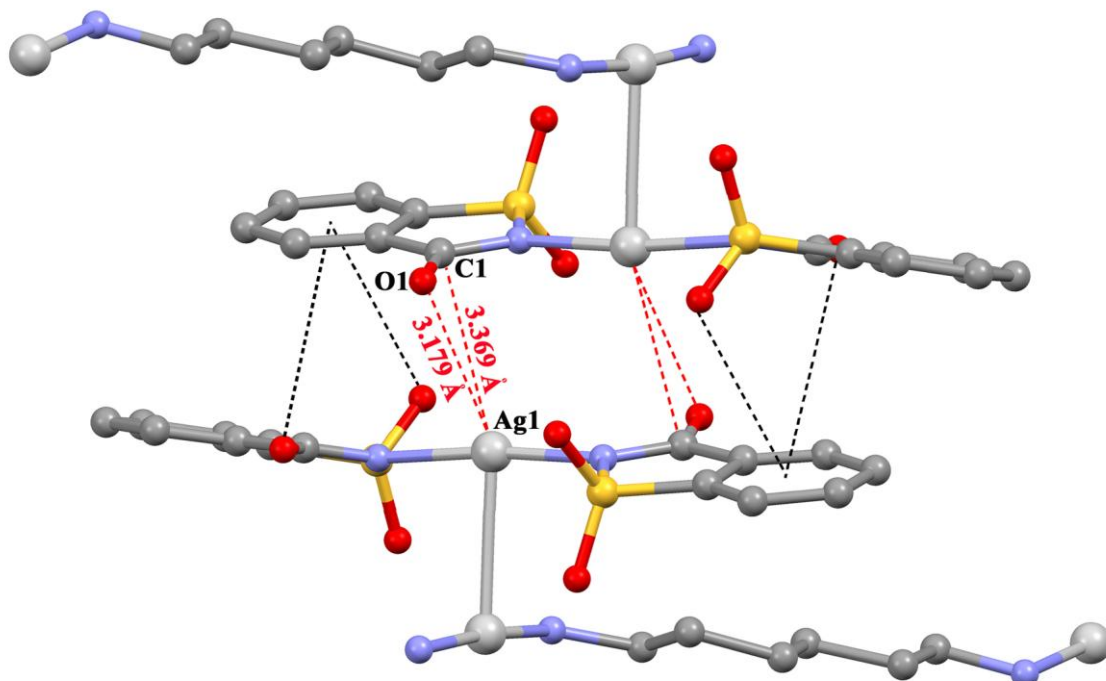
3 kompleksindeki birbirine komşu 1D yapıların, dz ligantındaki NH_2 grubu ile sac ligantındaki sülfonil oksijen atomları arasındaki hidrojen bağları ile birleşmesiyle kompleksin iki boyutlu (2D) supramoleküler yapısı meydana gelmiştir (Şekil 4.18.). Kompleksin üç boyutlu yapısı ise $\text{C}=\text{O} \cdots \pi$, $\text{S}=\text{O} \cdots \pi$ ve literatürde az rastlanan $(\text{C}=\text{O}) \cdots \text{Ag}$ etkileşimleriyle oluşmaktadır (Şekil 4.19.).



Şekil 4.17. $\{[Ag_2(sac)_2(dz)] \cdot 2H_2O\}_n$ (3) kompleksinin molekül yapısı



Şekil 4.18. $\{[Ag_2(sac)_2(dz)] \cdot 2H_2O\}_n$ (3) kompleksindeki hidrojen bağı etkileşimi



Şekil 4.19. {[Ag₂(sac)₂(dz)]·2H₂O}_n (**3**) kompleksindeki (C=O)···Ag etkileşimi

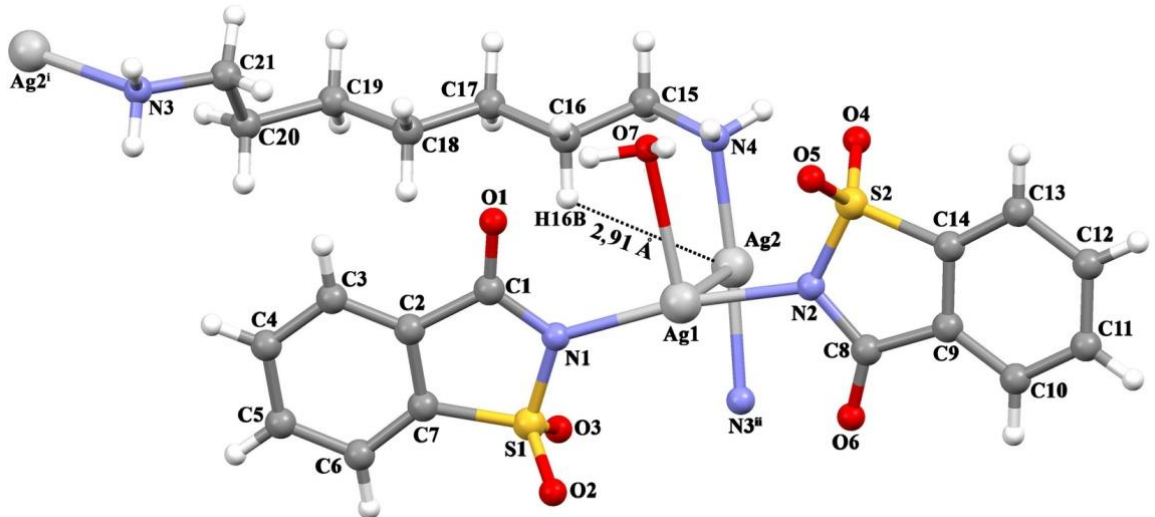
Çizelge 4.7. {[Ag₂(sac)₂(dz)]·2H₂O}_n (**3**) kompleksine ait bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri

Bağ uzunlukları (Å)				
N1–Ag1	2,129 (14)	N3–Ag2	2,056 (14)	
N2–Ag1	2,120 (14)	Ag2–Ag1	2,995 (2)	
N4–Ag2	2,167 (15)			
Bağ açıları (°)				
N3–Ag2–N4	175,0 (6)	N2–Ag1–N1	174,3 (6)	
N3–Ag2–Ag1	91,9 (5)	N1–Ag1–Ag2	83,4 (5)	
N4–Ag2–Ag1	92,8 (4)	N2–Ag1–Ag2	91,1 (4)	
Hidrojen bağ geometrileri				
V–H···A	V–H	H···A	V···A	V–H···A (°)
N4–H4A···O3 ⁱⁱⁱ	0,90	2,40	3,01 (2)	125
N4–H4B···O7	0,90	2,18	3,039 (16)	160
N3–H3A···O6 ^{iv}	0,90	2,23	3,050 (19)	151
O8–H8A···O4	0,85	2,44	2,761 (18)	103
O7–H7A···O5	0,91	2,181 (11)	3,016 (11)	153,2 (3)

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

[Ag₂(sac)₂(H₂O)(μ-dh)]_n (4)

Kompleks 4'ün molekül yapısı Şekil 4.20.'de, bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri Çizelge 4.8.'de verilmiştir. X-ışınları tek kristal analizi ile kompleks ortorombik birim hücre yapısında ve *Pbca* uzay grubunda kristallendiği belirlenmiştir. Kompleksin asimetrik birimi, iki Ag(I) iyonu iki sac, bir dh ligandı ve bir akua ligantından meydana gelmiştir. 4 kompleksi tek [Ag(sac)₂]⁻ ve çokçekirdekli [Ag(μ-dh)]⁺¹ olmak üzere iki farklı kompleks biriminden oluşmaktadır. Bu birimler birbirine arjentofilik olarak adlandırılan Ag–Ag etkileşimleri ile bağlanmaktadır. Ag1⋯Ag2 etkileşim değerinin 2,9632(7) Å'dur. Bu değer iki gümüş atomunun van der Waals yarıçaplarının toplamından (3,44 Å) küçüktür ve arjentofilik etkileşim olarak isimlendirilmektedir (Yılmaz et al., 2008). Kompleksin en ilgi çekici özelliği, Ag1 iyonu ve akua ligantının O–H grubu arasında nadiren meydana gelen moleküller arası (O–H)⋯Ag etkileşimidir [Ag2⋯H16B = 2,91 Å, Ag1⋯O7 = 2,634 Å, C16–H16B⋯Ag2 = 114,36 °]. Kompleks moleküller arası (O–H)⋯Ag yakın etkileşimi sergilemesi yönüyle IMF olarak adlandırılan özel hidrojen bağına iyi bir örnek temsil etmektedir (Şekil 4.20.).



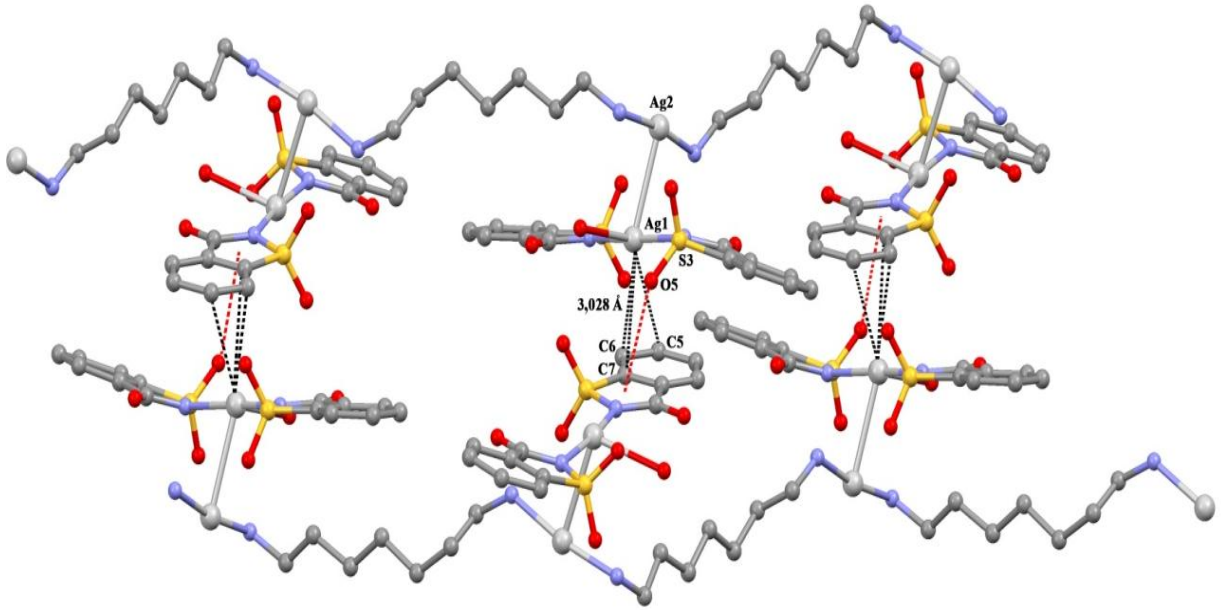
Şekil 4.20. [Ag₂(sac)₂(H₂O)(μ-dh)]_n (4) kompleksinin molekül yapısı

Kompleksin paketlenmesinde $Ag \cdots \pi$ etkileşimleri önemli rol oynamaktadır. Bir boyutlu komşu birimler arasındaki $Ag \cdots \pi$, $(C-H \cdots Ag)$ ve $S=O \cdots \pi$ etkileşimleri ile kompleks ikinci boyuta (2D) genişlemiştir (Şekil 4.21.). $Ag(I)$ iyonu ve sac ligantının fenil halkasındaki C5, C6 ve C7 atomları arasındaki uzaklıklar sırasıyla 3,133(6), 3,028(6) ve 3,598(6) Å'dur. $Ag \cdots C5$ ve $Ag \cdots C6$ bağ uzunlukları, gümüş ve karbon atomlarının van der Waals yarıçapları toplamından (3,42 Å) daha kısadır (Yılmaz et al., 2008). Bu nedenle bu etkileşim dihapto (η^2 -) olarak olarak adlandırılabilir.

Çizelge 4.8. $[Ag_2(sac)_2(H_2O)(\mu-dh)]_n$ (4) kompleksine ait bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri

Bağ uzunlukları (Å)				
Ag1–N1	2,133 (5)	Ag2–N4	2,149 (9)	
Ag1–N2	2,133 (5)	Ag2–N3	2,172 (10)	
Ag1–Ag2	2,9632 (7)	Ag1–O1	3,361	
Bağaçları (°)				
N1–Ag1–Ag2	99,84 (13)	N4–Ag2–Ag1	89,5 (2)	
N1–Ag1–N2	170,46 (19)	N4–Ag2–N3	171,9 (3)	
N2–Ag1–Ag2	76,41 (13)	N3–Ag2–Ag1	82,6 (2)	
Hidrojen bağ geometrileri				
V–H \cdots A	V–H	H \cdots A	V \cdots A	V–H \cdots A (°)
N3–H3A \cdots O6	0,92	2,19	3,074 (10)	160
N3–H3B \cdots O3	0,92	2,17	3,043 (10)	157
N4–H4A \cdots O7	0,92	2,38	3,234 (9)	155
O7–H7A \cdots O1	0,97 (2)	1,88 (4)	2,784 (7)	154 (8)
N4–H4B \cdots O3 ⁱⁱⁱ	0,92	2,23	3,066 (9)	151
O7–H7B \cdots O2 ^{iv}	0,83 (7)	2,32 (9)	3,037 (7)	144 (7)
C5–H5 \cdots O2 ^v	0,95	2,51	3,336 (8)	145
C11–H11 \cdots O1 ^{vi}	0,95	2,47	3,198 (9)	134
C6–H6 \cdots O5 ^{vii}	0,95	2,34	3,205 (8)	151

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



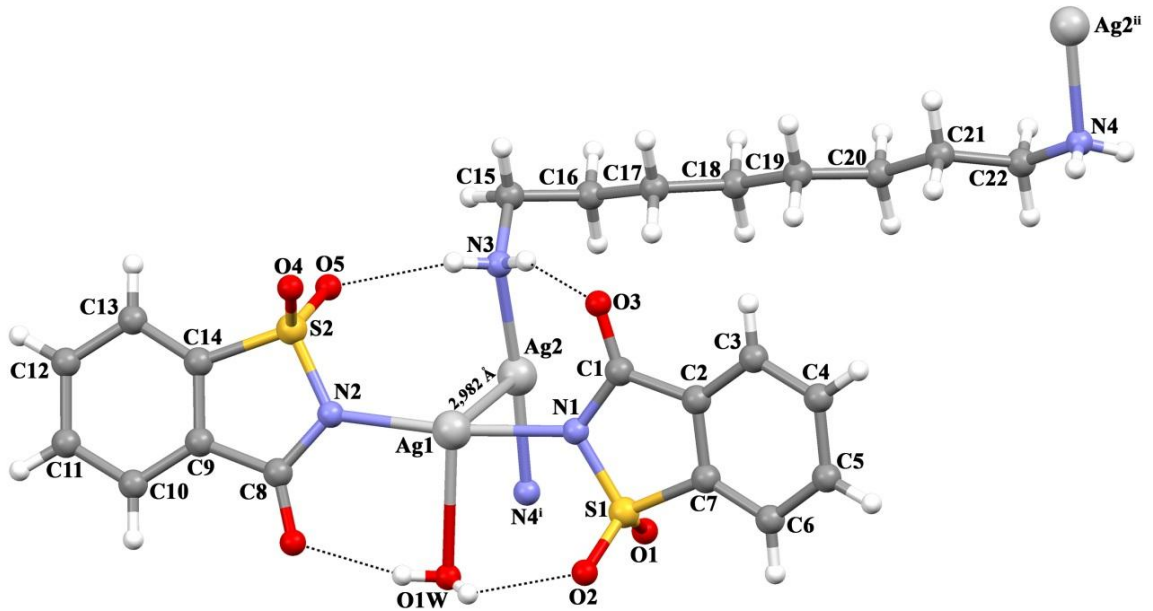
Şekil 4.21. $[\text{Ag}_2(\text{sac})_2(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-dh})]_n$ (**4**) kompleksindeki C–H \cdots Ag ve S=O \cdots π etkileşimleri

$[\text{Ag}_2(\text{sac})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{do})]_n$ (**5a**)

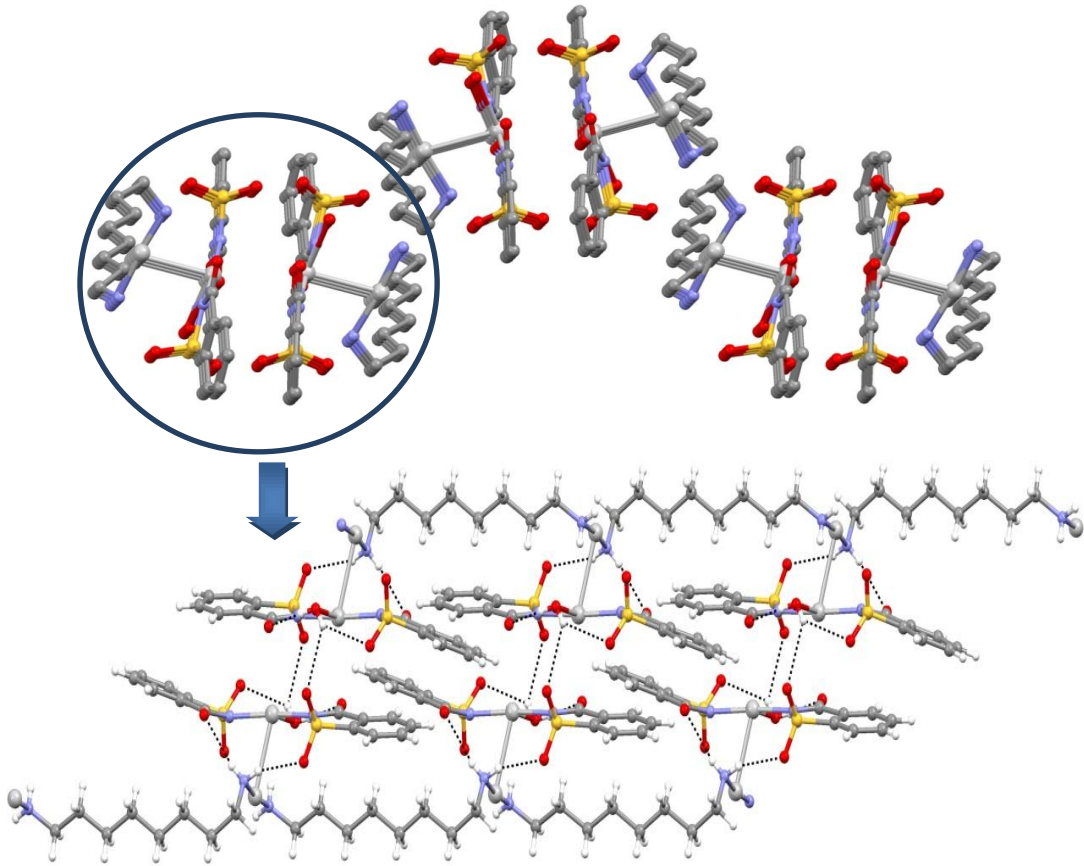
$[\text{Ag}_2(\text{sac})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{do})]_n$ (**5a**) kompleksinin molekül yapısı Şekil 4.22.'de, bağ uzunlukları (Å), bağ açıları ($^\circ$) ve hidrojen bağ geometrileri Çizelge 4.9.'da görülmektedir. X-ışınları tek kristal analizi ile kompleksin monoklinik birim hücre yapısında ve $P2_1/c$ uzay grubunda kristallendiği belirlenmiştir. **5a** kompleksinin asimetrik biriminde iki sac, bir aqua ve bir do ligandı bulunmaktadır. Kompleks, daha önceki komplekslerde olduğu gibi anyonik ve katyonik kompleks iyonlarından oluşmuştur. İki sac ligantının azot atomundan Ag(I) iyonunun koordine olmasıyla doğrusal geometrili tek çekirdekli, T-geometrili $[\text{Ag}(\text{sac})_2(\text{H}_2\text{O})]^-$ kompleks anyonu ve çok çekirdekli $[\text{Ag}(\text{do})]^{+1}$ katyonu oluşmuştur. Bu iyonlar arjentofilik Ag \cdots Ag etkileşimleri ile birbirine bağlanmıştır. Ag1 \cdots Ag2 arasındaki uzaklığın (2,9820(3) Å) kısa olması gümüş(I) iyonları arasındaki etkileşimin önemli olduğunu göstermiştir (Yılmaz et al., 2008). Bu etkileşime, NH_2 grubu ile karbonil ve sülfonil oksijen atomları arasındaki kuvvetli hidrojen bağları da katkı sağlamaktadır (Şekil 4.22.).

Komşu bir boyutlu kompleks birimleri, sülfonil oksijeni ile akua ligantları arasındaki hidrojen bağları ile ikinci boyuta genişlemiştir. $Ag \cdots \pi$, $S=O \cdots \pi$ ve $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri de yapının ikinci boyuta genişlemesine katkı sağlamıştır. $Ag1$ iyonları ile komşu birimdeki sac ligantına ait tiazol halkası arasındaki en yakın mesafe $3,328(2)$ Å olarak ölçülmüştür. Kompleksin ikinci boyuta genişlemesine katkısı olan $S=O \cdots \pi$ etkileşimi bu tür komplekslerde nadir görülmektedir. Sülfonil oksijen atomu ile komşu birimdeki fenil halkası arasındaki en yakın mesafe ise $3,095(2)$ Å'dur. Ayrıca, komşu birimlerdeki fenil ve tiazol halkaları arasındaki mesafe ise $3,834(1)$ Å olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.24.). $[Ag_2(H_2O)(sac)_2(do)]_n$ (**5a**) kompleksindeki hidrojen bağı etkileşimleri Şekil 4.22. ve 4.23.'de gösterilmiştir.

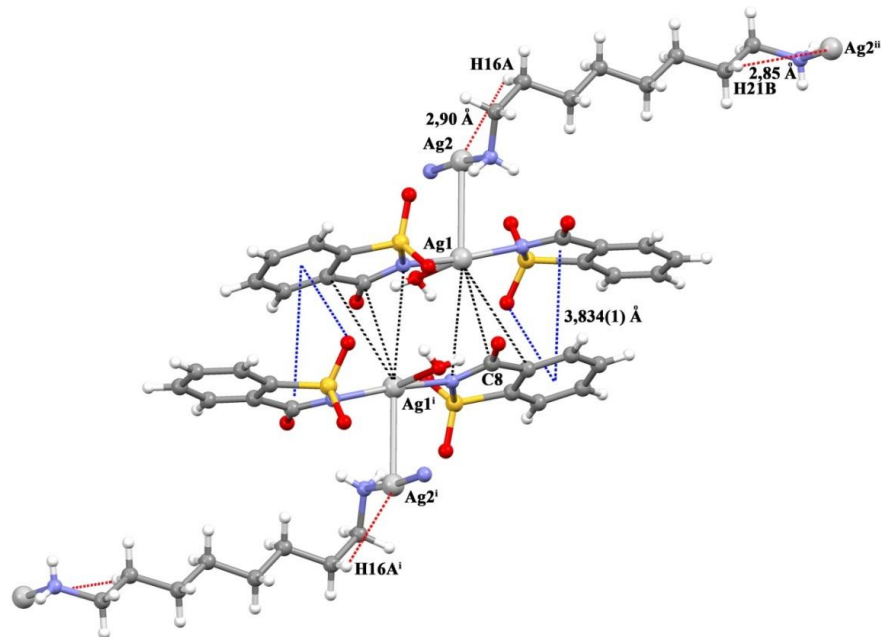
5a kompleksinde de IMH olarak adlandırılan $C-H \cdots Ag$ etkileşimleri bulunmaktadır [$Ag_2 \cdots H16A = 2,90$ Å, $Ag_2 \cdots C16 = 3,499$ Å ($d(Ag_2 \cdots H16A) < d(Ag_2 \cdots C16)$) ve $H3B-N3 \cdots Ag1$ açısı $105,09^\circ$ ($C16-H16A \cdots Ag_2 > 100^\circ$)] (Şekil 4.23.) (Braga et al., 1997).



Şekil 4.22. $[Ag_2(H_2O)(sac)_2(do)]_n$ (**5a**) kompleksinin molekül yapısı



Şekil 4.23. $[\text{Ag}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{sac})_2(\text{do})]_n$ (**5a**) kompleksindeki hidrojen bağı etkileşimi



Şekil 4.24. $[\text{Ag}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{sac})_2(\text{do})]_n$ (**5a**) kompleksindeki C-H...Ag, S=O... π ve π ... π etkileşimleri

Çizelge 4.9. $[\text{Ag}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{sac})_2(\text{do})]_n$ (**5a**) kompleksine ait bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri

Bağ uzunlukları (Å)				
Ag2–N4	2,134 (2)	Ag1–N2	2,132 (2)	
Ag2–N3	2,139 (2)	Ag1–N1	2,144 (2)	
Ag2–Ag1	2,9820 (3)			
Bağ açıları (°)				
N4–Ag2–N3	174,06 (10)	N2–Ag1–N1	172,91 (8)	
N4–Ag2–Ag1	91,81 (7)	N2–Ag1–Ag2	101,77 (6)	
N3–Ag2–Ag1	82,59 (6)	N1–Ag1–Ag2	74,13 (6)	
Hidrojen bağ geometrileri				
V–H...A	V–H	H...A	V...A	V–H...A (°)
O1W–H1A...O6	0,79 (4)	1,99 (4)	2,758 (3)	164 (4)
O1W–H1B...O2	0,72 (4)	2,34 (4)	2,905 (3)	136 (4)
N3–H3A...O3	0,78 (3)	2,38 (3)	3,122 (3)	157 (3)
N3–H3B...O5	0,82 (3)	2,20 (3)	2,974 (3)	156 (3)
N4–H4A...O5 ⁱⁱⁱ	0,83 (4)	2,40 (4)	3,078 (3)	139 (3)
O1W–H1B...O4 ^{iv}	0,72 (4)	2,54 (4)	3,048 (3)	129 (4)

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

$[\text{Ag}_2(\text{sac})_2(\text{do})_2]$ (**5b**)

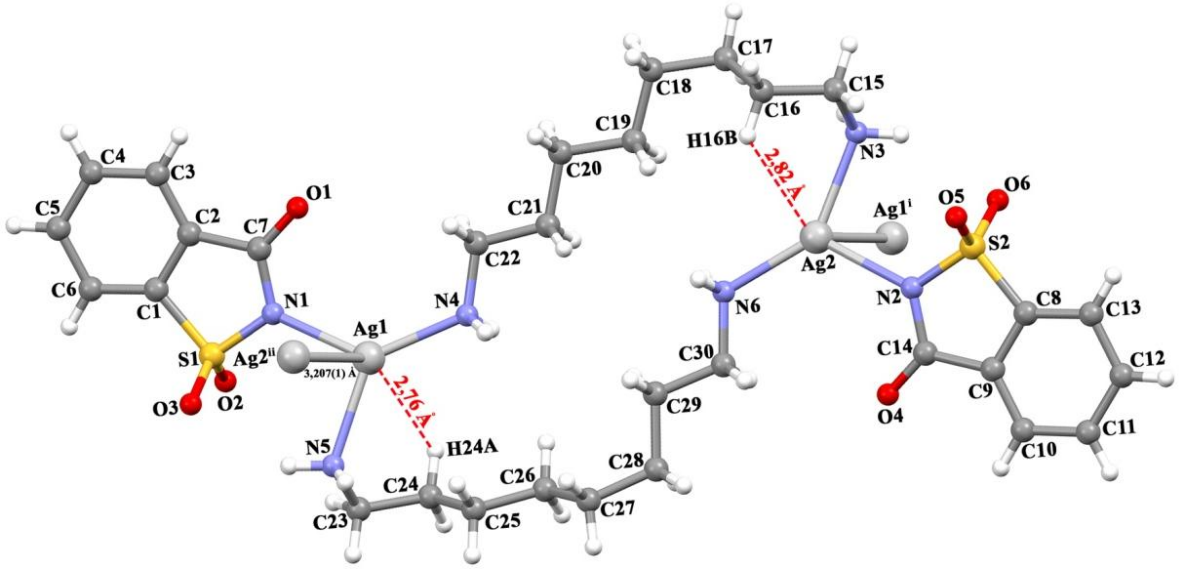
Aynı ligantları içeren **5a** ve **5b** kompleksleri farklı sıcaklıklarda sentezlenmiştir. Çok çekirdekli ve bir boyutlu **5a** kompleksinden farklı olarak, **5b** kompleksinde iki çekirdekli yapı oluşmuştur. **5b**'nin molekül yapısı ve C–H...Ag etkileşimi Şekil 4.25.'te, bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri Çizelge 4.10.'da verilmiştir. X–ışınları tek kristal analizi ile kompleksin triklinik birim hücre yapısında ve $P-1$ uzay grubunda kristallendiği belirlenmiştir. **5b** kompleksinde do ligantının Ag(I) iyonuna köprü olarak koordine olmasıyla 22– üyeli iki çekirdekli halka meydana gelmiştir. Halkanın kararlılığına C–H...Ag etkileşiminin de katkısı olduğu düşünülmektedir. C–H...Ag etkileşimindeki bağ uzunlukları ve bağ açıları dikkate alındığında [$\text{H}24\text{A}\cdots\text{Ag}1 = 2,76 \text{ Å}$, $\text{C}24\text{-H}24\text{A}\cdots\text{Ag}1 = 115,77^\circ$ $\text{H}16\text{B}\cdots\text{Ag}2 = 2,82 \text{ Å}$, $\text{C}16\text{-H}16\text{B}\cdots\text{Ag}2 = 119,13^\circ$] bu etkileşim de IMH olarak adlandırılabilir (Şekil 4.26.). **5b** kompleksinde Ag(I) iyonlarının Y– şeklindeki geometrisi sac ligantı ile tamamlanmış ve kompleksin bir boyutlu yapısı komşu birimler arasındaki Ag...Ag

etkileşimleri ile oluşmuştur ($Ag1 \cdots Ag2 = 3,207 \text{ \AA}$). Ayrıca, 1D yapıda, çift çekirdekli komşu kompleksler arasında $C-H \cdots \pi$ etkileşimleri bulunmaktadır. $C19 \cdots Cg1$ ve $C27 \cdots Cg2$ arasındaki uzaklıkların sırasıyla 3,104 ve 2,640 \AA olduğu bulunmuştur [$Cg1 = C1, C2, C3, C4, C5, C6$ ve $Cg2 = C8, C9, C10, C11, C12$ ve $C13$] (Şekil 4.26.). Komşu 1D çok çekirdekli zincirler do ligantındaki NH_2 grubu ve sac ligantındaki karbonil ve sülfonil oksijen atomları arasında hidrojen bağı yaparak ikinci boyuta (2D) genişlemiştir (Şekil 4.27.).

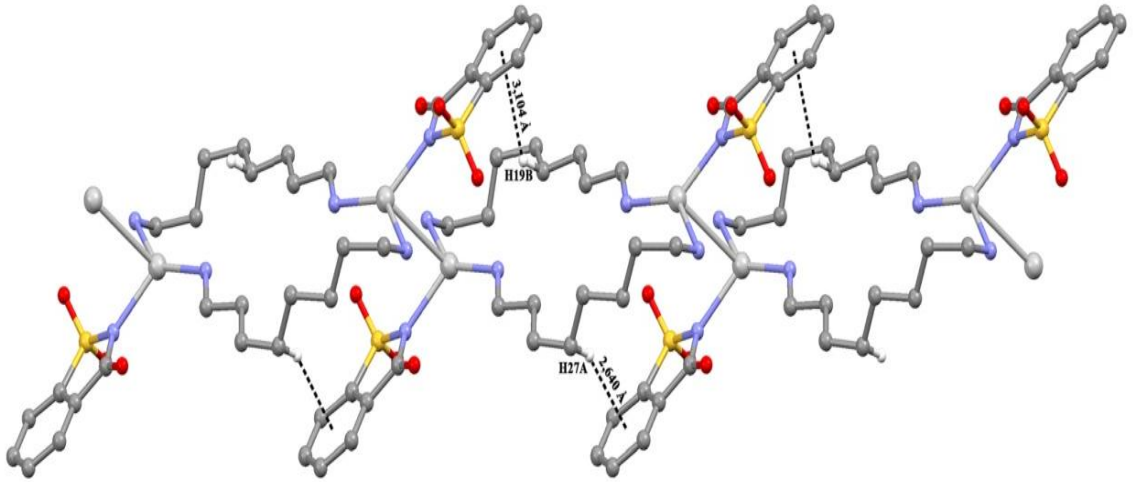
Çizelge 4.10. $[Ag_2(sac)_2(do)_2]$ (**5b**) kompleksine ait bağ uzunlukları (\AA), bağ açıları ($^\circ$) ve hidrojen bağ geometrileri

Bağ uzunlukları (\AA)				
Ag2–N6	2,202 (8)	Ag1–N4	2,200 (8)	
Ag2–N3	2,283 (7)	Ag1–N1	2,249 (7)	
Ag2–N2	2,313 (7)	Ag1–N5	2,314 (7)	
Ag2–Ag1 ⁱ	3,2069 (11)	Ag1–Ag2 ⁱⁱ	3,2069 (11)	
Bağ açıları ($^\circ$)				
N6–Ag2–N3	141,5 (3)	N4–Ag1–N1	131,4 (3)	
N6–Ag2–N2	121,1 (3)	N4–Ag1–N5	131,0 (3)	
N3–Ag2–N2	96,7 (3)	N1–Ag1–N5	97,2 (3)	
N6–Ag2–Ag1 ⁱ	110,5 (2)	N4–Ag1–Ag2 ⁱⁱ	110,7 (2)	
N3–Ag2–Ag1 ⁱ	79,8 (2)	N1–Ag1–Ag2 ⁱⁱ	80,7 (2)	
N2–Ag2–Ag1 ⁱ	81,8 (2)	N5–Ag1–Ag2 ⁱⁱ	78,62 (19)	
Hidrojen bağ geometrileri				
V–H \cdots A	V–H	H \cdots A	V \cdots A	V–H \cdots A ($^\circ$)
N3–H3A \cdots O6	0,92	2,40	3,2146	148
N3–H3B \cdots O1 ⁱ	0,92	2,18	3,0825	168
N4–H4A \cdots O6 ⁱⁱ	0,92	2,22	2,9547	136
N4–H4B \cdots O2 ⁱⁱⁱ	0,92	2,12	3,0201	166
N5–H5A \cdots O4 ⁱⁱ	0,92	2,15	3,0661	173
N5–H5B \cdots O3	0,92	2,38	3,1892	146
N6–H6A \cdots O5 ^{iv}	0,92	2,10	2,9960	166
N6–H6B \cdots O3 ⁱ	0,92	2,19	2,9491	140
C3–H3 \cdots O1 ^v	0,95	2,32	3,1783	150
C6–H6 \cdots O3 ^{vi}	0,95	2,41	3,2829	153
C10–H10 \cdots O4 ^{vii}	0,95	2,43	3,2079	139
C13–H13 \cdots O6 ^{viii}	0,95	2,43	3,3415	160

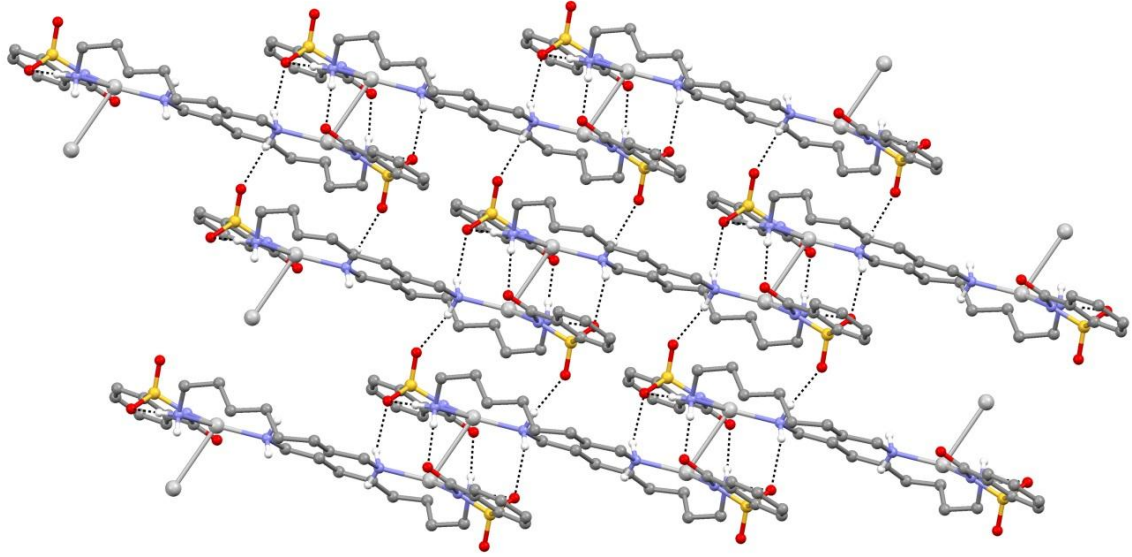
*Simetri kodları: (i) $x+1, y, z$; (ii) $x-1, y, z$; (iii) $-1-x, -y, -z$; (iv) $1-x, 1-y, 1-z$; (v) $-1-x, 1-y, -z$; (vi) $-2-x, -y, -z$; (vii) $1-x, -y, 1-z$; (viii) $2-x, 1-y, 1-z$.



Şekil 4.25. $[Ag_2(sac)_2(do)_2]$ (**5b**) kompleksinin molekül yapısı ve C–H \cdots Ag etkileşimi



Şekil 4.26. $[Ag_2(sac)_2(do)_2]$ (**5b**) kompleksindeki Ag \cdots Ag ve C–H \cdots π etkileşimleri

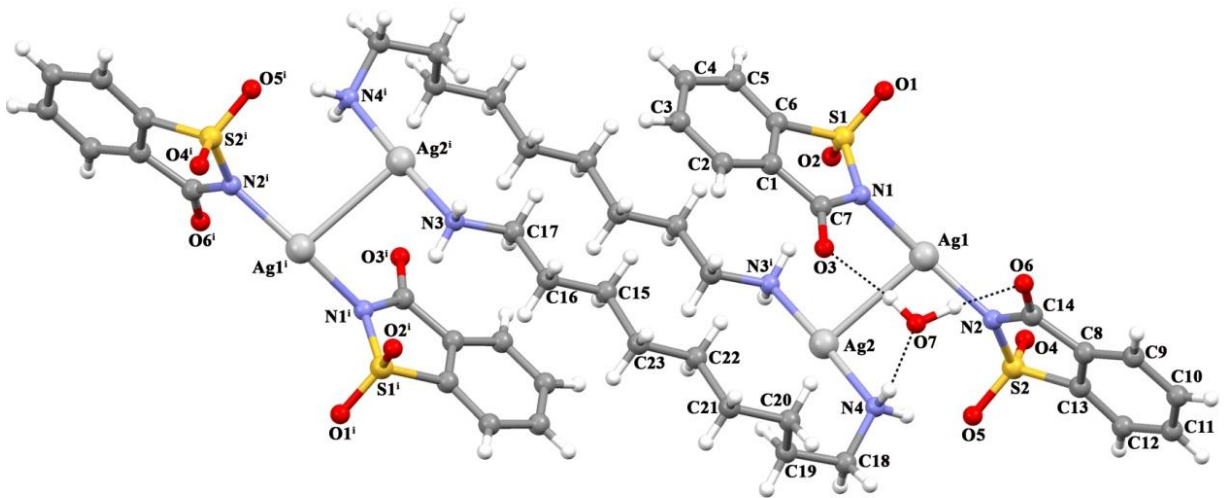


Şekil 4.27. $[Ag_2(sac)_2(do)_2]$ (**5b**) kompleksinin iki boyutlu (2D) yapısı

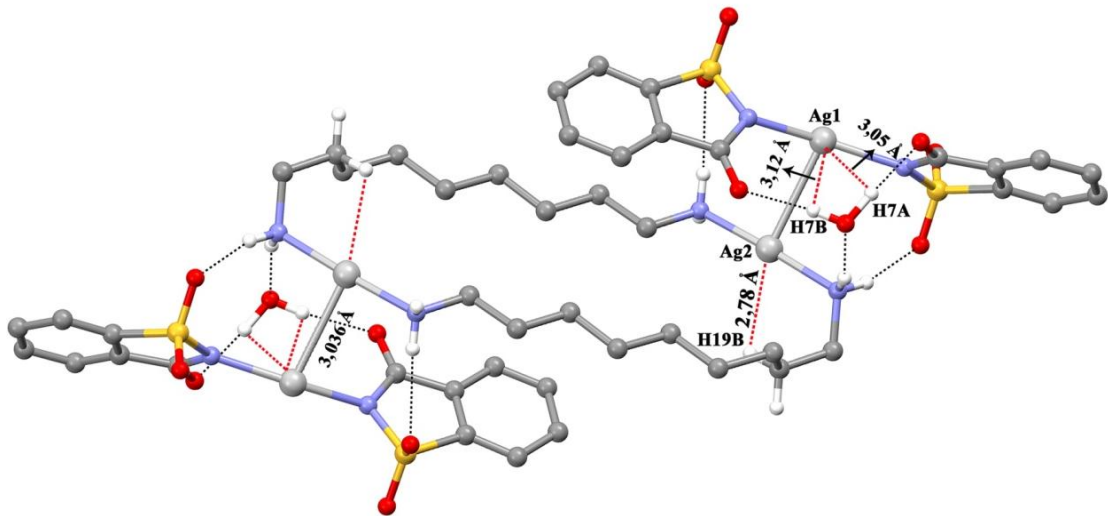
$[Ag_4(sac)_4(\mu-dn)_2] \cdot 2H_2O$ (**6**)

$[Ag_4(sac)_4(\mu-dn)_2] \cdot 2H_2O$ (**6**) kompleksinin molekül yapısı Şekil 4.28.'de, bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri Çizelge 4.11.'de görülmektedir. X-ışınları tek kristal analizi ile kompleksin triklinik birim hücre yapısında ve $P-1$ uzay grubunda kristallendiği belirlenmiştir. **6** kompleksi de anyon ve kation birimlerinden meydana gelmiştir. Anyonik kısım Ag(I) iyonuna iki sac ligantının azot atomundan koordine olmasıyla, kationik kısım ise dn ligantının iki Ag(I) iyonuna köprü olarak koordine olmasıyla oluşmuştur. İki dn ligantının Ag(I) iyonuna köprü olarak koordine olmasıyla 24- üyeli iki metali bir halka meydana gelmiştir. Bu halkanın Ag...Ag etkileşimi ($Ag1 \cdots Ag2 = 3,0357(2)$ Å) ile $[Ag(sac)_2]^-$ iyonuna bağlanmasıyla dört çekirdekli yapı elde edilmiştir. Şekil 4.29.'da görüldüğü gibi her iki Ag(I) iyonu da doğrusal geometriye sahiptir ve $Ag1 \cdots Ag1$ arasındaki etkileşimi dikkate aldığımızda geometrilerinin T-şekline genişlediği düşünülmektedir. Yapıda bulunan kristal su molekülleri ise $[Ag(sac)_2]^-$ iyonundaki sülfonil ve karbonil oksijen atomları ve 24 üyeli $[Ag_2(dn)_2]^{2+}$ iyonunda bulunan NH_2 grubu ile güçlü hidrojen bağları yapmış ve yapının kararlılığına katkı sağlamıştır. Hidrojen bağlarının da katkısıyla Ag(I) iyonuna yaklaşan kristal su molekülleri Şekil 4.29.'da gösterildiği gibi Ag(I) ile zayıf O7-

H7 \cdots Ag1 hidrojen bağ etkileşimi yapmıştır. **5b** kompleksinde olduğu gibi C–H \cdots Ag etkileşimi de görülmüştür. H19 \cdots Ag1 arasındaki mesafe 2,78  olarak bulunmuştur. Diğer komplekslerden farklı olarak fenil halkasındaki C10–H10 ile Ag1 arasındaki bağ uzunlukları ve bağ açısı dikkate alındığında moleküllerarası agostik bağ (IPA) olarak tanımlanan (C10–H10) \cdots Ag1 etkileşimi oluşmuştur [d(Ag1 \cdots H10 = 2,996 ) \approx d(Ag1 \cdots C10 = 3,165 ) ve Ag1 \cdots H10–C10 = 91,84 $^\circ$ < 100 $^\circ$] (şekil 4.30.). Bu etkileşim sakkarinat komplekslerinde ilk kez gözlenmiştir.

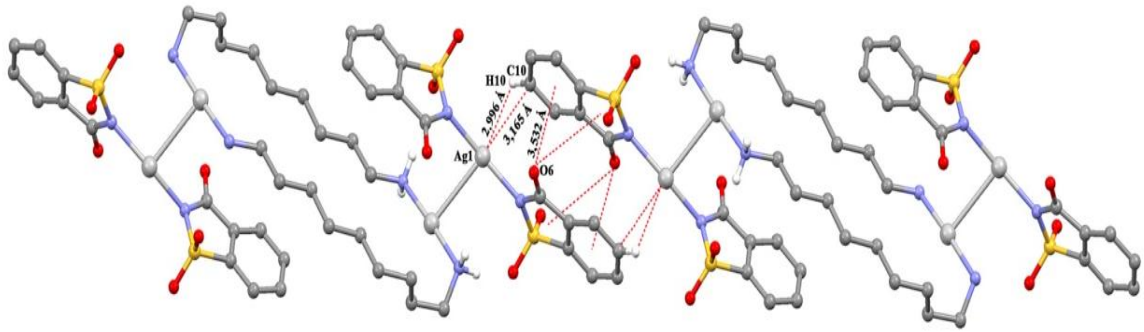


şekil 4.28. [Ag₄(sac)₄(μ -dn)₂] \cdot 2H₂O (**6**) kompleksinin molekül yapısı

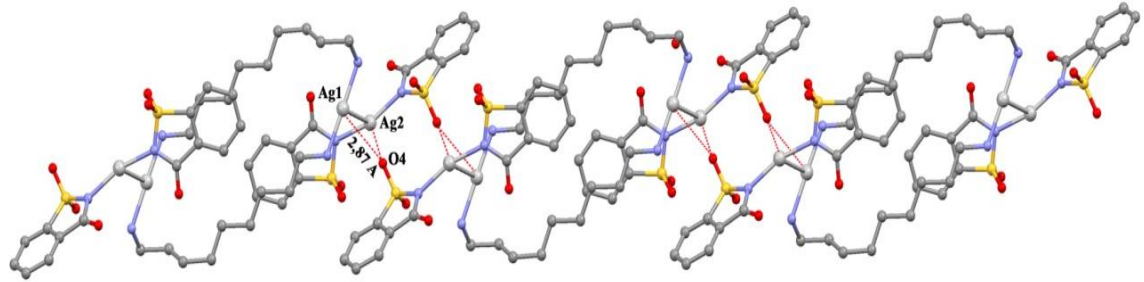


şekil 4.29. [Ag₄(sac)₄(μ -dn)₂] \cdot 2H₂O (**6**) kompleksindeki Ag \cdots Ag ve C–H \cdots Ag etkileşimleri

Komşu dört çekirdekli birimler $(C10-H10)\cdots Ag1$ etkileşiminin yanısıra, $C=O\cdots\pi$ etkileşimleri ile bir boyutlu yapıya genişlemiştir [$C14-O6\cdots Cg1 = 3,532 \text{ \AA}$, $Cg1 = C8, C9, C10, C11, C12$ ve $C13$] (Şekil 4.30.). $S=O\cdots Ag$ etkileşimleri ile de üç boyutlu supramoleküler yapı oluşmuştur. $S2=O4\cdots Ag1$ ve $S2=O4\cdots Ag2$ etkileşimlerinde $S=O\cdots Ag$ arasındaki mesafelerin sırasıyla $2,869$ ve $3,157 \text{ \AA}$ olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.31.)

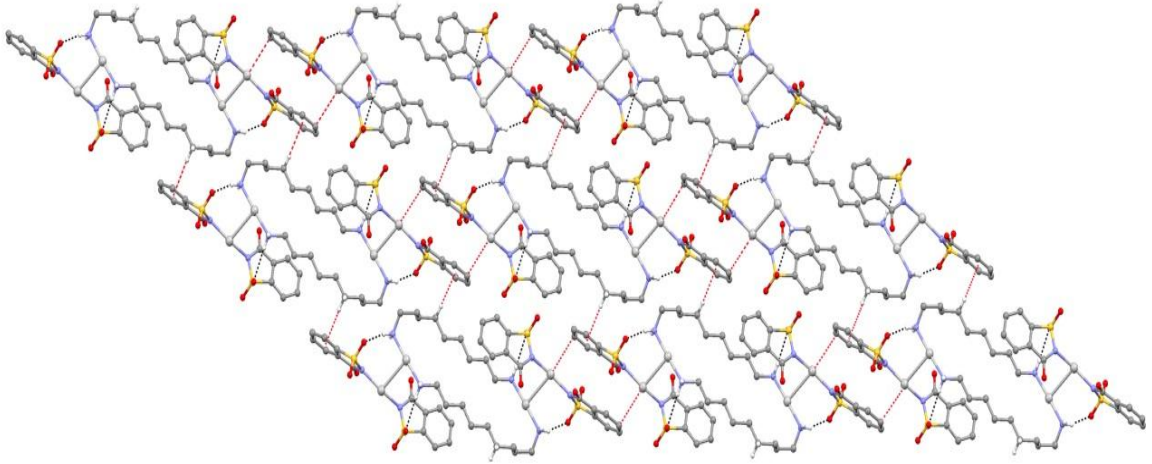


Şekil 4.30. $[Ag_4(sac)_4(\mu-dn)_2]\cdot 2H_2O$ (6) kompleksindeki $C=O\cdots\pi$ ve $(C-H)\cdots Ag$ etkileşimleri

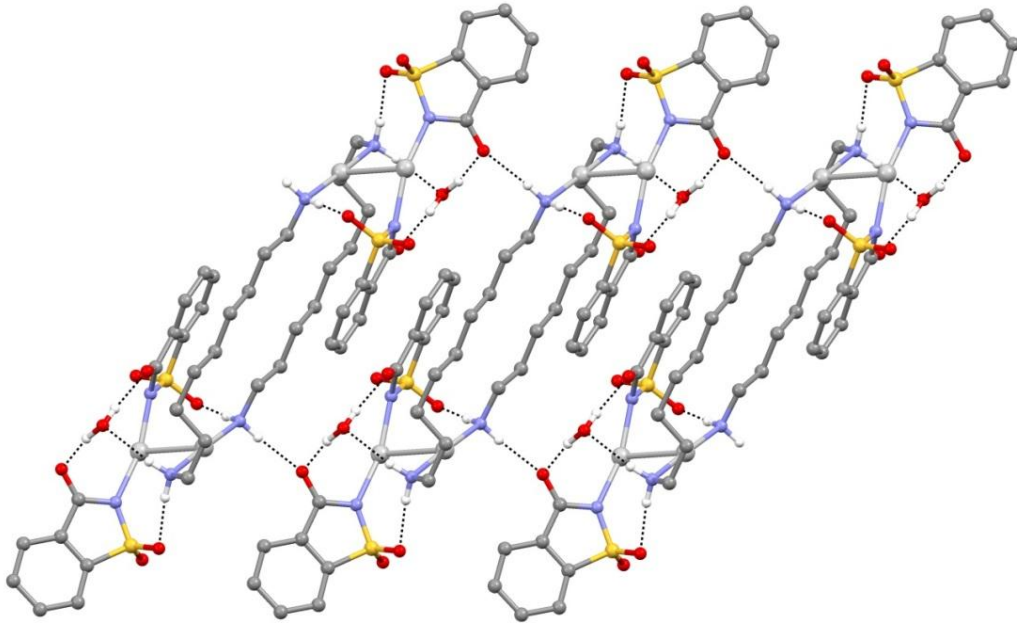


Şekil 4.31. $[Ag_4(sac)_4(\mu-dn)_2]\cdot 2H_2O$ (6) kompleksindeki $S=O-Ag$ etkileşimi

Ayrıca kompleksin üç boyutlu yapısının oluşumuna $C-H\cdots\pi$ etkileşimi ve dört çekirdekli birimler arasındaki hidrojen bağları da büyük katkı sağlamıştır. $C21-H21A\cdots Cg1$ etkileşiminde $C21\cdots Cg1$, $H21A\cdots Cg1$ arasındaki uzunluklar ve $C21-H21A\cdots Cg1$ arasındaki açı sırasıyla $3,591$, $2,897 \text{ \AA}$ ve $129,31^\circ$ olduğu belirlenmiştir ($Cg1 = C8-C9-C10-C11-C12$, Şekil 4.32. ve Şekil 4.33.).



Şekil 4.32. $[Ag_4(sac)_4(\mu-dn)_2] \cdot 2H_2O$ (**6**) kompleksindeki C-H... π ve (C-H)...Ag etkileşimleri



Şekil 4.33. $[Ag_4(sac)_4(\mu-dn)_2] \cdot 2H_2O$ (**6**) kompleksinde dört çekirdekli birimler arasındaki hidrojen bağları

Çizelge 4.11. $[\text{Ag}_4(\text{sac})_4(\text{dn})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**6**) kompleksine ait bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağ geometrileri

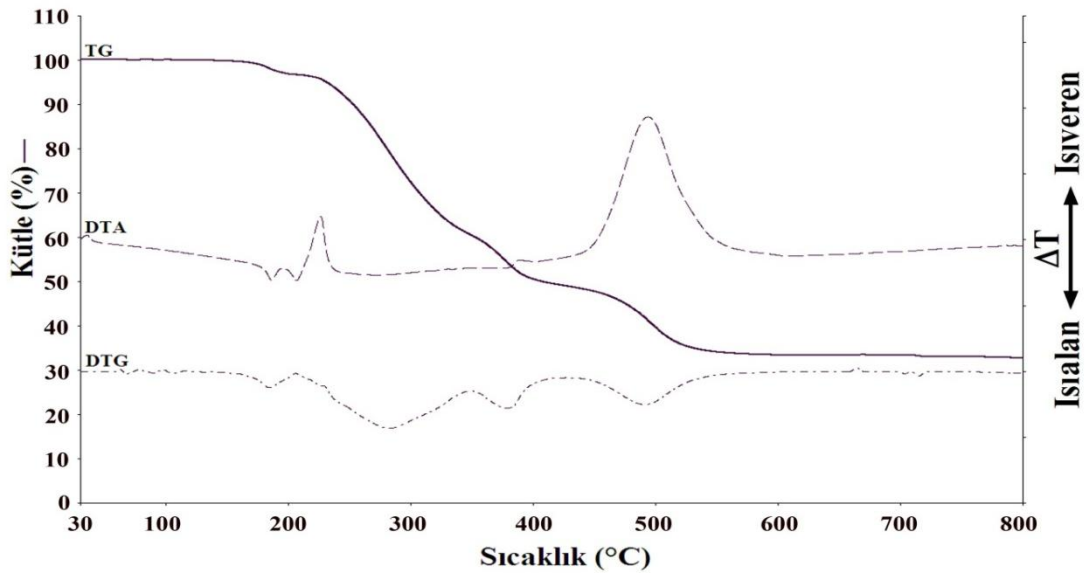
Bağ uzunlukları (Å)				
Ag1–N1	2,1312 (14)	Ag2–N3	2,1123 (15)	
Ag1–N2	2,1378 (14)	Ag2–N4	2,1189 (15)	
Ag1–Ag2	3,0357 (2)			
Bağ açıları (°)				
N1–Ag1–N2	162,44 (6)	N3–Ag2–N4	177,31 (6)	
N1–Ag1–Ag2	86,16 (4)	N3–Ag2–Ag1	92,15 (4)	
N2–Ag1–Ag2	96,46 (4)	N4–Ag2–Ag1	90,46 (4)	
Hidrojen bağ geometrileri				
V–H...A	V–H	H...A	V...A	V–H...A (°)
N3–H3A...O2	0,90	2,36	3,255 (2)	174
N4–H4A...O5	0,90	2,22	3,092 (2)	163
N4–H4B...O7	0,90	2,15	3,009 (2)	159
O7–H7A...O6	0,99 (2)	1,86 (2)	2,8421 (19)	170 (3)
O7–H7B...O3	0,85 (2)	1,93 (2)	2,7756 (19)	173 (3)
C3–H3...O2 ⁱⁱ	0,93	2,43	3,285 (2)	153
C12–H12...O2 ⁱⁱⁱ	0,93	2,29	3,138 (2)	152
N3–H3B...O6 ^{iv}	0,90	2,02	2,866 (2)	157

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

4.4. Termal Analiz Çalışmaları

Uzun zincirli diamin ligantları içeren gümüş(I)–sakkarinat komplekslerinin termal analiz eğrileri (TG, DTG ve DTA) Şekil 4.34.-4.40.'da verilmiştir. Termal bozunmalarına ilişkin termoanalitik veriler ise Çizelge 4.12.'de özetlenmiştir.

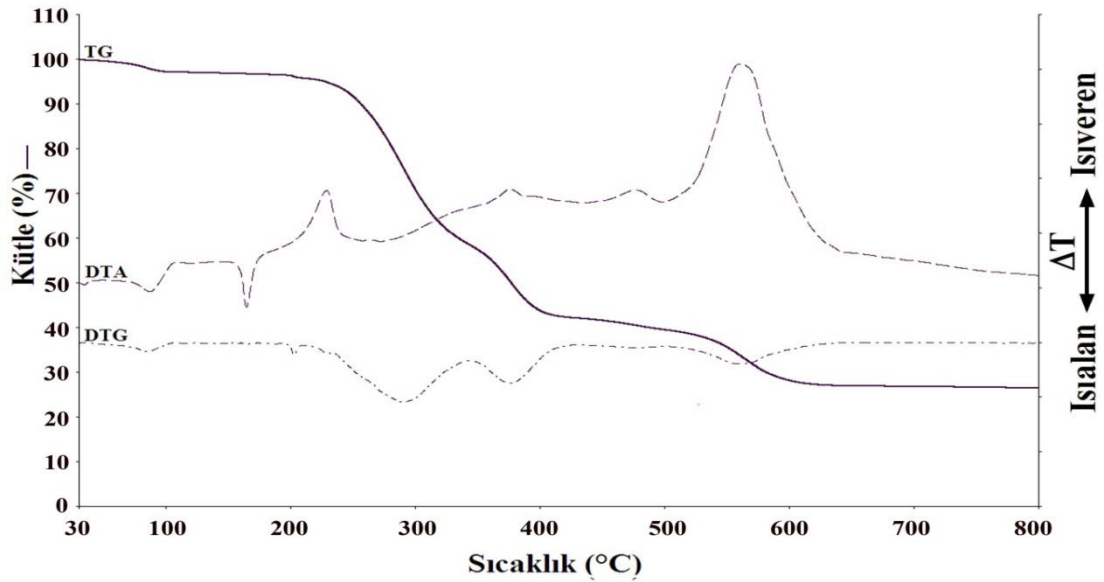
1 kompleksinin termal bozunması dört basamakta gerçekleşmiştir (Şekil 4.34.). Susuz kompleks 160 °C'ye kadar karardır ve 160–227 °C aralığında meydana gelen basamakta db ligantı ısıtarak uzaklaşmıştır ($DTG_{maks} = 185$ °C, $DTA_{maks} = 186$ ve 207 °C, den. % 11,98; hes. % 13,19). Kompleksin DTA eğrisindeki ısıveren pikin 227 °C'de faz geçişinden kaynaklandığı düşünülmektedir. 227-584 °C'deki basamakta, sac ligantı yanarak yapıdan uzaklaşmıştır ($DTG_{maks} = 283, 376$ ve 491 °C, den. % 54,48; hes. % 54,52; $DTA_{maks} = 494$ °C) ve bozunma ürününün metalik gümüş olduğu yapılan hesaplamalarla anlaşılmıştır. Toplam kütle kaybı (den. % 66,45), hesaplanan (hes. % 67,71) değer ile uyumludur.



Şekil 4.34. $[Ag_2(\mu\text{-sac})_2(\mu\text{-db})]_n$ (1) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri

2 kompleksi dört basamakta bozunmuştur (Şekil 4.35.). 70-105 °C aralığında gerçekleşen ilk basamak dört kristal su molekülünün yapıdan uzaklaşmasına aittir ($DTG_{maks} = 86$ °C, den. % 3,41, hes. % 5,01). Kompleksin DTA eğrisinde 165 °C'de

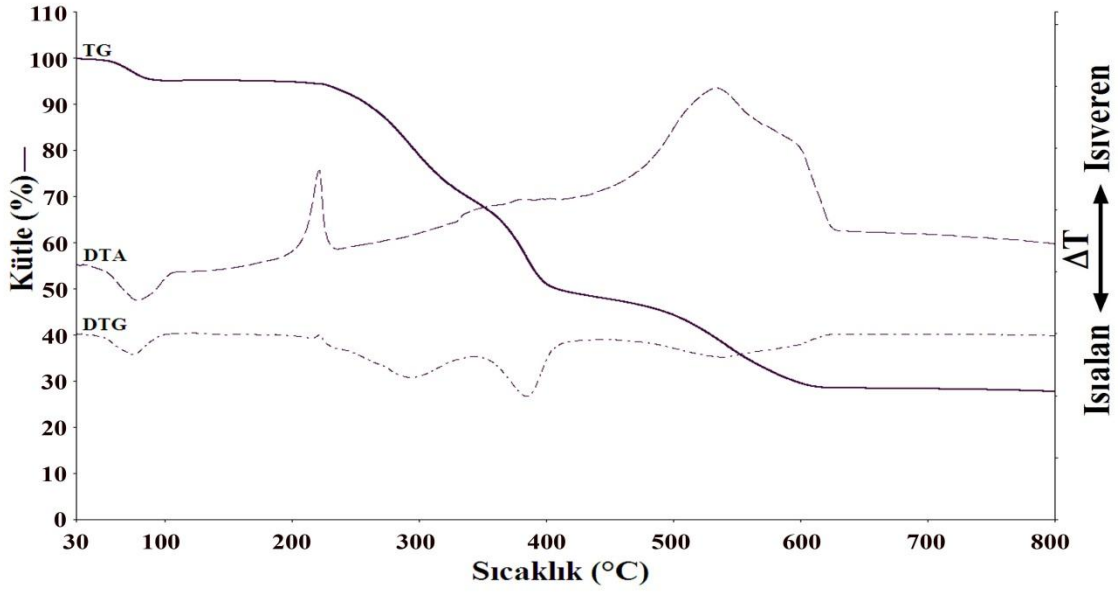
meydana gelen keskin endotermik pik ise kompleksin erimesine karşılık gelmiştir. Ayrıca DTA eğrisindeki ısıveren pikin 228 °C’de faz geçişinden kaynaklandığı düşünülmektedir. 228–299 °C aralığındaki basamakta iki dp ligantı uzaklaşmaktadır ($DTG_{maks.} = 290$ °C, den. % 15,94; hes. % 14,23). Takip eden basamakta ise dört sac ligantı iki basamakta yanarak bozunmuştur ($DTG_{maks.} = 377$ ve 561 °C, $DTA_{maks.} = 562$ °C, den. % 53,56; hes. % 50,73). Toplam kütle kaybı % 72,91’dir ve hesaplanan (hes. % 69,97) değer ile uyumludur. 628 °C’deki son ürünün metalik gümüş olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.35. $\{[Ag_4(sac)_4(\mu-dp)_2] \cdot 4H_2O\}_n$ (2) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri

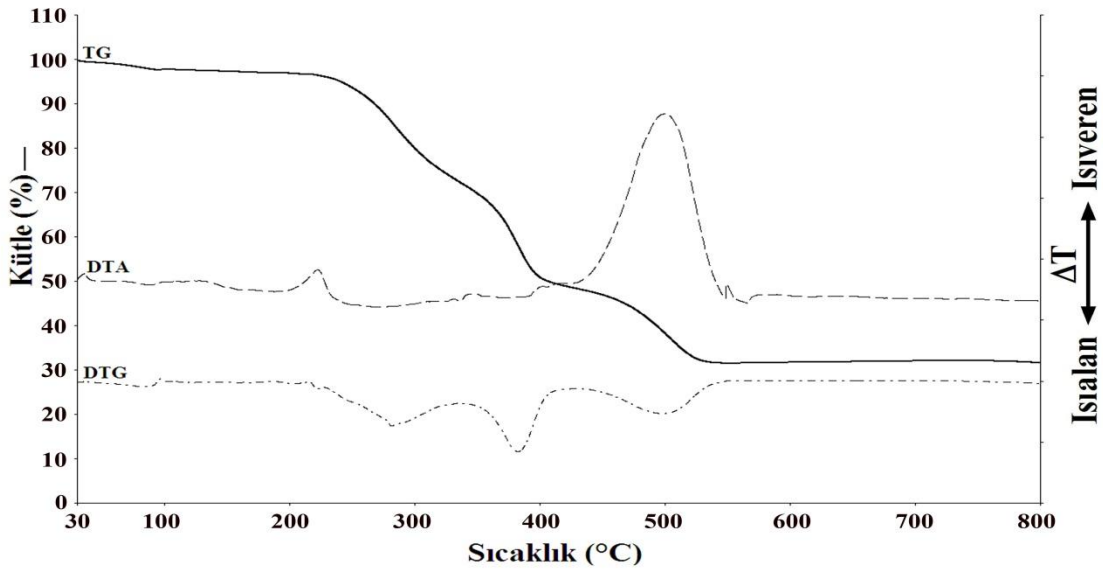
3 kompleksinin Şekil 4.36.’da verilen termal analiz eğrileri incelendiğinde dört bozunduğu görülmektedir. 53-102 °C aralığında gerçekleşen ilk basamakta iki kristal suyu ısıtılarak uzaklaşmaktadır ($DTG_{maks.} = 75$ °C, den. % 4,49; hes. % 4,92). Susuz kompleks 221 °C’ye kadar kararlıdır. Kompleksin DTA eğrisindeki ısıveren pikin 221 °C’de faz geçişinden kaynaklandığı düşünülmektedir. 221–346 °C’deki basamakta dz ligantı uzaklaşmaktadır ($DTG_{maks.} = 294$ °C, den. % 14,70; hes. % 15,87). 346–621 °C aralığındaki basamakta ise iki sac ligantı yapıdan yanarak bozunmuştur ($DTG_{maks.} = 386$ °C ve 540 °C, $DTA = 535$ °C, den. % 52,25; hes. % 49,75). Toplam kütle kaybının %

71,44 (hes. % 70,54) ve 621 °C'deki bozunma ürününün metalik gümüş olduğu belirlenmiştir.



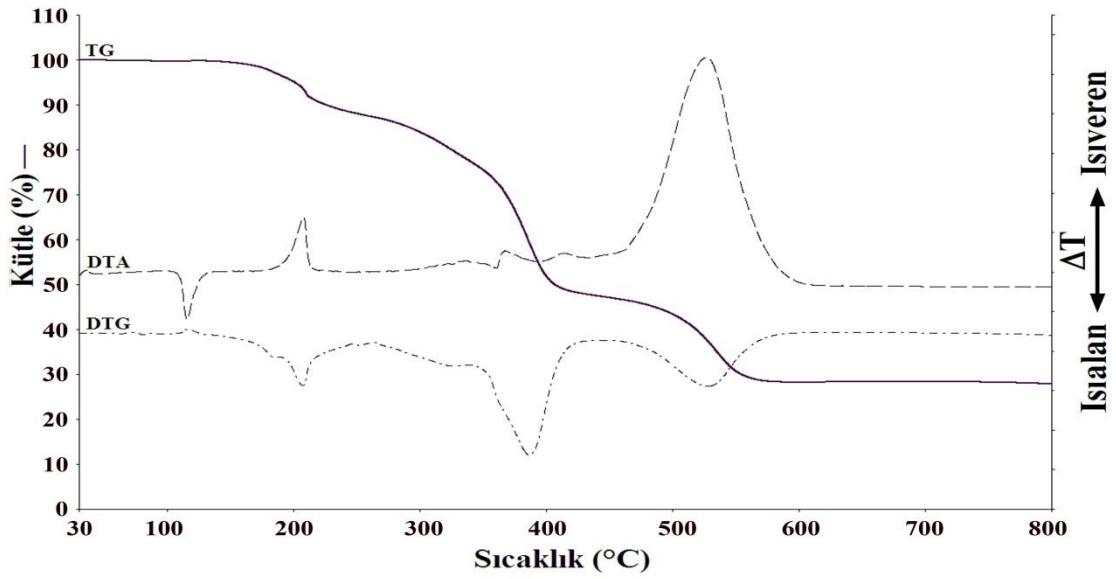
Şekil 4.36. $\{[Ag_2(sac)_2(dz)] \cdot 2H_2O\}_n$ (3) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri

$[Ag_2(sac)_2(H_2O)(\mu-dh)]_n$ kompleksinin termal bozunması dört basamakta gerçekleşmiştir (Şekil 4.37.). 61–120 °C aralığında gerçekleşen ilk basamakta akua ligantı ısı olarak uzaklaşmaktadır ($DTG_{maks} = 83$ °C, den. % 2,45; hes. % 2,47). Kompleks kristal su ayrıldıktan sonra 222 °C'ye kadar kararlıdır. Kompleksin DTA eğrisindeki ısıveren pikin 222 °C'de faz geçişinden kaynaklandığı düşünülmektedir. 222–292 °C aralığındaki sıcaklıkta meydana gelen basamakta dh ligantı ısı olarak uzaklaşmaktadır ($DTG_{maks} = 282$ °C, den. % 15,19; hes. % 17,88). Takip eden ekzotermik basamak iki sac ligantının yanmasına karşılık gelmektedir ($DTG_{maks} = 383$ ve 498 °C, $DTA_{maks} = 500$ °C, den. % 50,84; hes. % 50,03). Toplam kütle kaybı % 68,48'dir ve hesaplanan (hes. % 70,38) değer ile uyumludur. Termal bozunma ürünü metalik gümüştür.



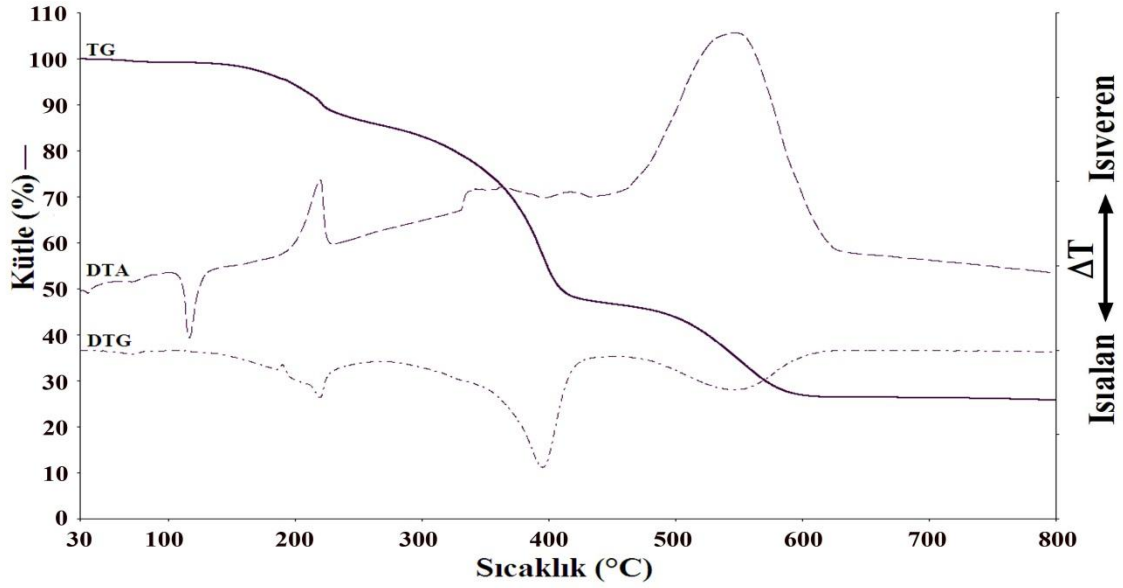
Şekil 4.37. $[Ag_2(sac)_2(H_2O)(\mu-dh)]_n$ (**4**) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri

$[Ag_2(sac)_2(H_2O)(do)]_n$ (**5a**) kompleksinin Şekil 4.38.'de verilen termal analiz eğrileri incelendiğinde beş bozunma basamağı göstermektedir. 60–351 °C aralığında gerçekleşen ilk basamakta akua ligantı ve nötral ligant (do) aynı anda yapıdan uzaklaşmıştır ($DTG_{maks} = 71, 184$ ve 207 °C , den. % 22,49; hes. % 21,86). Kompleksin DTA eğrisinde 115 °C'de erime olayı meydana gelmiştir. 351–639 °C aralığında gerçekleşen basamakta ise iki sac ligantı yanmıştır ($DTG_{maks} = 387$ ve 529 °C, $DTA_{maks} = 527$ °C, den. % 50,93; hes. % 49,08). Son olarak bozunma ürününün metalik gümüş olduğu hesaplanmıştır. Toplam kütle kaybı (den. %73,42), hesaplanan (hes. % 70,94) değer ile uyumludur.



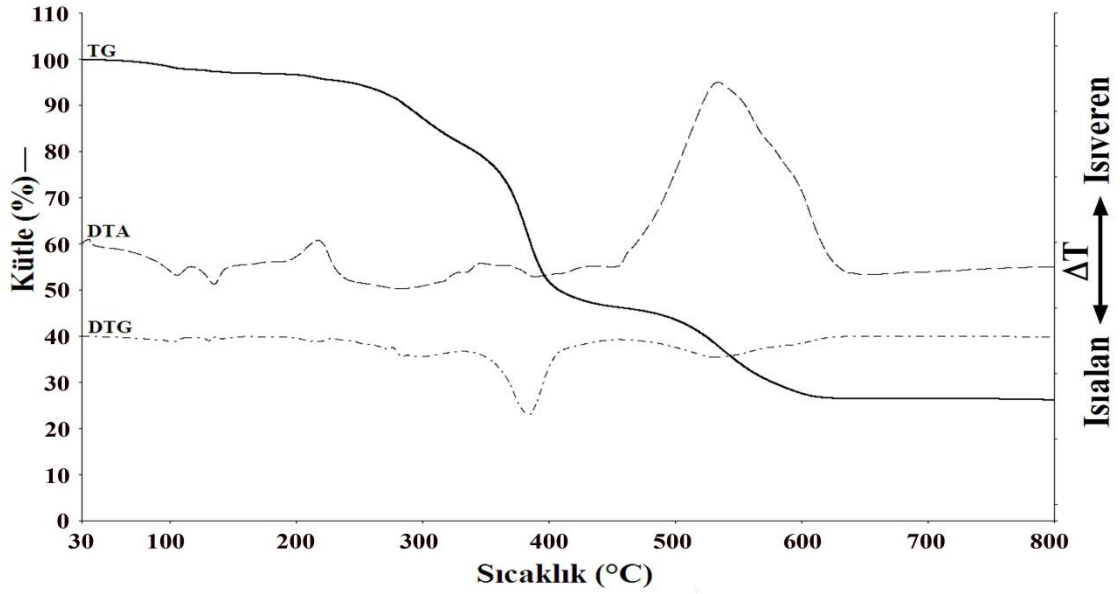
Şekil 4.38. $[Ag_2(sac)_2(H_2O)(do)]_n$ (**5a**) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri

Yapısında su molekülü bulundurmeyen $[Ag_2(sac)_2(do)_2]$ (**5b**) kompleksi dört basamakta bozunmuştur. Bozunma 116 °C'de erimeyle başlamıştır. 183–363 °C aralığında gerçekleşen basamakta iki do ligantı ısıvererek yapıdan uzaklaşmaktadır ($DTG_{maks} = 190$ ve 219 °C, den. % 29,33; hes. % 33,22). 363–610 °C aralığındaki basamak iki sac ligantının yanmasıyla ilişkilidir ($DTG_{maks} = 395$ ve 548 °C, $DTA_{maks} = 544$ °C, den. % 44,12; hes. % 41,95). Bozunma ürünü olarak metalik gümüş kalmıştır. Toplam kütle kaybı (den. % 73,45), hesaplanan (hes. % 75,16) değer ile uyumludur (Şekil 4.39.).



Şekil 4.39. $[Ag_2(sac)_2(do)_2]$ (**5b**) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri

6 kompleksinin termal bozunması beş basamakta gerçekleşmiştir (Şekil 4.40.). 30–115 °C’deki birinci basamakta iki kristal suyu ısıtarak uzaklaşmıştır ($DTG_{maks} = 102$ °C, den. % 2,25; hes. % 2,38). 115–217 °C aralığındaki sıcaklıktaki basamak, iki nötral ligantın (dn) ısıtarak yapıdan uzaklaşmasına karşılık gelmektedir ($DTG_{maks} = 131$ ve 215 °C, den. % 18,56; hes. % 20,93). Kompleksin DTA eğrisindeki ısıveren pikin 217 °C’de faz geçişinden kaynaklandığı düşünülmektedir. 336–635 °C aralığında dört sac ligantı yapıdan yanarak uzaklaşmıştır ($DTG_{maks} = 384$ ve 534 °C , $DTA_{maks} = 533$ °C, den. % 52,71; hes. % 48,17). Son bozunma ürünü olarak metalik gümüş kalmıştır. Toplam kütle kaybı (den. % 73,52), hesaplanan (hes. % 71,48) değer ile uyumludur.



Şekil 4.40. $[Ag_4(sac)_4(\mu-dn)_2] \cdot 2H_2O$ (**6**) kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri

Termal analiz çalışmaları ile komplekslerin termal kararlılıkları da belirlenebilmektedir. Komplekslerin termal kararlılıkları dehidrasyondan sonraki bozunma basamaklarının sıcaklığı dikkate alınarak belirlenmiştir.

Kararlılık sırasının, $160\text{ }^\circ\text{C}$ (**1**) > $120\text{ }^\circ\text{C}$ (**4**) > $115\text{ }^\circ\text{C}$ (**6**) > $112\text{ }^\circ\text{C}$ (**5b**) > $106\text{ }^\circ\text{C}$ (**5a**) > $105\text{ }^\circ\text{C}$ (**2**) > $102\text{ }^\circ\text{C}$ (**3**) şeklinde olduğu gözlenmiştir.

Çizelge 4.12. (1–4) nolu komplekslerin TG, DTG ve DTA eğrilerinden elde edilen termoanalitik sonuçlar*

Kompleksler	Bozunma		DTG _{maks.} (°C)	ΔH (kJ/mol)	Uzaklaşan Grup	Ağırlık Kaybı %		Top. Ağırlık Kaybı %		Önerilen Bozunma Ürünü
	Basa.	Aralığı (°C)				Hes.	Den.	Hes.	Den.	
[Ag ₂ (μ-sac) ₂ (μ-db)] (1)	1	160–227	185(+)	-11,00	db	13,19	11,98	67,71	66,45	[Ag ₂ (μ-sac) ₂]
	2–4	227–584	283(+), 376(-), 491(-)	-311,64	2sac	54,52	54,48			2Ag
{[Ag ₄ (sac) ₄ (μ-dp) ₂ ·4H ₂ O] _n } (2)	1	70–105	86(+)	65,70	4H ₂ O	5,01	3,41	69,97	72,91	[Ag ₄ (sac) ₄ (dp) ₂]
	2	105–299	290(+)	108,14	2dp	14,23	15,94			[Ag ₄ (sac) ₄]
	3,4	299–628	377(-), 561(-)	-4752,68	4(sac)	50,73	53,56			4Ag
{[Ag ₂ (sac) ₂ (dz)]·2H ₂ O} _n } (3)	1	53–102	75(+)	3,05	2H ₂ O	4,92	4,49	70,54	71,44	[Ag ₂ (sac) ₂ (dz)]
	2	221–346	294(+)	634,83	dz	15,87	14,70			[Ag ₂ (sac) ₂]
	3,4	346–621	386(-), 540(-)	-2425,76	2(sac)	49,75	52,25			2Ag
[Ag ₂ (sac) ₂ (H ₂ O)(μ-dh)] _n (4)	1	61–120	83(+)	6,730	H ₂ O	2,47	2,45	70,38	68,48	[Ag ₂ (sac) ₂ (dh)]
	2	222–292	282(+)	6,57	dh	17,88	15,19			[Ag ₂ (sac) ₂]
	3,4	292–567	383(-), 498(-)	-688,51	2(sac)	50,03	50,84			2Ag

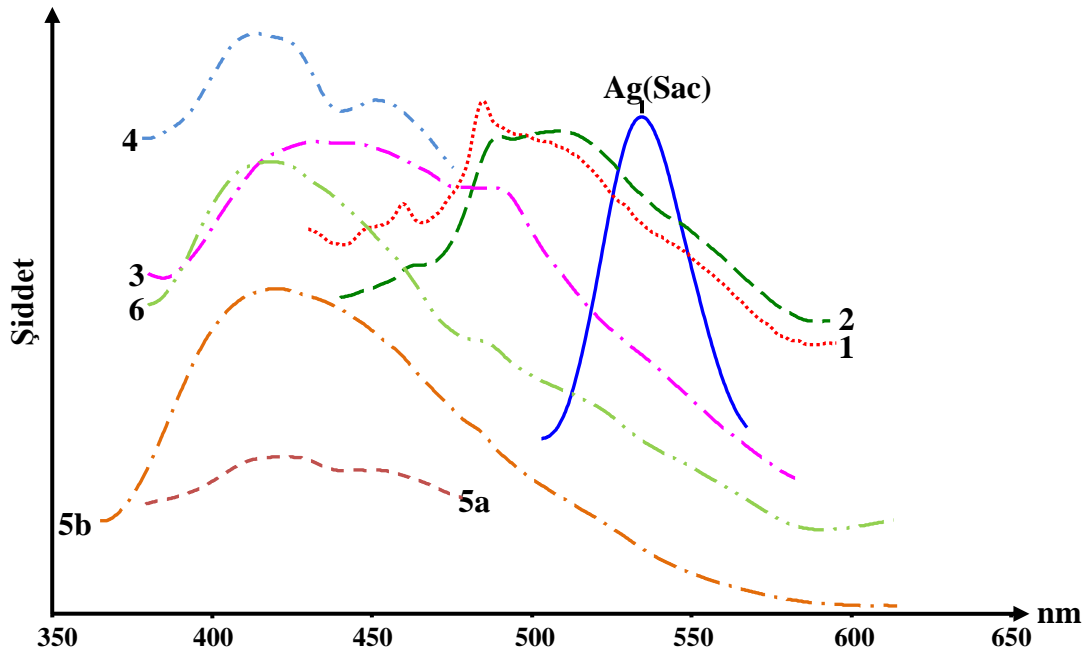
Çizelge 4.12. (devam) (5a, 5b ve 6) nolu komplekslerin TG, DTG ve DTA eğrilerinden elde edilen termoanalitik sonuçlar*

Kompleksler	Bozunma		DTG _{maks.} (°C)	ΔH (kJ/mol)	Uzaklaşan Grup	Ağırlık Kaybı %		Top. Ağırlık Kaybı %		Önerilen Bozunma Ürünü
	Basa.	Aralığı (°C)				Hes.	Den.	Hes.	Den.	
[Ag ₂ (sac) ₂ (H ₂ O)(do)] _n (5a)	1-3	60- 351	71(+), 184(+), 207(-)	101,37	H ₂ O+do	21,86	22,49	70,94	73,42	[Ag ₂ (sac) ₂]
	4,5	351- 639	387(-), 529(-)	-2043,38	2(sac)	49,08	50,93			2Ag
[Ag ₂ (sac) ₂ (do) ₂] (5b)	1,2	183- 363	190(+), 219(-)	11,36	2do	33,22	29,33	75,16	73,45	[Ag ₂ (sac) ₂]
	3,4	363- 610	395(-), 548(-)	-3462,40	2(sac)	41,95	44,12			2Ag
[Ag ₄ (sac) ₄ (μ-dn) ₂ ·2H ₂ O] (6)	1	30- 115	102(+)	33,33	2H ₂ O	2,38	2,25	71,48	73,52	[Ag ₄ (sac) ₄ (dn) ₂]
	2,3	115- 217	131(+), 215(-)	-104,98	2dn	20,93	18,56			[Ag ₄ (sac) ₄]
	4,5	336- 635	384(-), 534(-)	-1986,83	4(sac)	48,17	52,71			4Ag

* (+) Isıalan ve (-) Isıveren

4.5. Fotolüminesans Spektroskopisi Çalışması

Gümüş(I)-sakkarinatın ve sentezlenen komplekslerin lüminesans özellikleri benzer koşullar altında oda sıcaklığında ve katı halde araştırılmıştır. $[\text{Ag}(\text{sac})]_n$ ve komplekslerin emisyon spektrumları Şekil 4.41.'de, $[\text{Ag}(\text{sac})]_n$ ve komplekslere ait emisyon ve uyarma dalga boyları Çizelge 4.13.'te verilmiştir. Komplekslerdeki emisyon bandlarının, $[\text{Ag}(\text{sac})]_n$ ile karşılaştırıldığında maviye kaydığı belirlenmiştir. Bu emisyonların, metalden liganta yük transfer geçişlerinden (MLCT) kaynaklandığı düşünülmektedir (Yılmaz et al., 2006).



Şekil 4.41. Komplekslerin oda sıcaklığında ve katı halde emisyon spektrumu

Çizelge 4.13. Komplekslerin emisyon ve uyarma maksimum dalga boyları

Kompleksler	$\lambda_{\text{emis.}}$ (nm)	$\lambda_{\text{uyar.}}$ (nm)	Kompleksler	$\lambda_{\text{emis.}}$ (nm)	$\lambda_{\text{uyar.}}$ (nm)
Na(sac)	399	275	4	414, 451	292
$[\text{Ag}(\text{sac})]_n$	534	387	5a	421, 448	292
1	448, 459, 484	344	5b	420	346
2	462, 489, 505	346	6	418, 484	345
3	436, 484	344			

BÖLÜM 5

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Tez kapsamında, bir seri şeklinde, sistematik olarak farklı zincir uzunluğuna sahip çift dişli diamin ligantları ile yeni karışık ligantlı yedi Ag(I)–Sakkarinat (sac) kompleksi sentezlenmiştir. Farklı sıcaklıklarda tekrarlanan sentezlerde sadece do ligantı ile iki farklı yapıda kompleks elde edilmiştir. Bu komplekslerin yapıları, elementel analiz, IR spektroskopisi ve X–ışınları tek kristal kırınım yöntemleriyle aydınlatılmıştır. Komplekslerin kapalı formüllerinin, $[Ag_2(\mu-sac)_2(\mu-db)]_n$ (**1**), $\{[Ag_4(sac)_4(\mu-dp)_2] \cdot 4H_2O\}_n$ (**2**), $\{[Ag_2(sac)_2(dz)] \cdot 2H_2O\}_n$ (**3**), $[Ag_2(sac)_2(H_2O)(\mu-dh)]_n$ (**4**), $[Ag_2(sac)_2(H_2O)(do)]_n$ (**5a**), $[Ag_2(sac)_2(do)_2]$ (**5b**) ve $[Ag_4(sac)_4(\mu-dn)_2] \cdot 2H_2O$ (**6**) şeklinde olduğu belirlenmiştir. Ayrıca komplekslerin termal analiz (TG, DTA, DTG) ve lüminesans özellikleri incelenmiştir.

Elementel analiz sonuçlarına göre tüm komplekslerde Ag(I) : sac oranının 1:1 ve Ag(I) : db; dp; dz; dh; do ve dn oranının 1:2 olduğu tespit edilmiştir [db = 1,4–diaminobütan, dp = 1,5–diaminopentan, dz = 1,6–diaminoheksan, dh = 1,7–diaminoheptan, do = 1,8–diaminooktan ve dn = 1,9–diaminononan].

Bu çalışma kapsamında iki, dört ve çok çekirdekli 7 kompleks sentezlenmiştir. $[Ag_2(sac)_2(do)_2]$ kompleksi iki çekirdekli, $[Ag_4(sac)_4(\mu-dn)_2] \cdot 2H_2O$ kompleksi dört çekirdekli ve $[Ag_2(\mu-sac)_2(\mu-db)]_n$, $\{[Ag_4(sac)_4(\mu-dp)_2] \cdot 4H_2O\}_n$, $\{[Ag_2(sac)_2(dz)] \cdot 2H_2O\}_n$ ve $[Ag_2(sac)_2(H_2O)(\mu-dh)]_n$ komplekslerinin ise çok çekirdekli olduğu bulunmuştur.

Hazırlanan komplekslerde, Ag(I) iyonunun doğrusal, Y- ve T- geometriye sahip olduğu belirlenmiştir. Bu sonuç Ag(I)'in farklı koordinasyon özellikleri sergilemesini bir kez daha doğrulanmıştır.

Komplekslerin en önemli özelliği zayıf hidrojen bağı olarak tanımlanan C-H...Ag, (O-H)...Ag ve O-H...Ag etkileşimlerinin bulunmasıdır. Bu tür etkileşimler Braga ve arkadaşları tarafından bağ uzunlukları ve bağ açıları dikkate alınarak iki şekilde tanımlanmıştır: (1) Moleküllerarası çok merkezli farklı-alıcılı hidrojen bağı (IMH, intermolecular multicentre hetero-acceptor hydrogen bond), $d(M\cdots H) < d(M\cdots C)$ ve $M\cdots H-C > 100^\circ$ ve (2) Moleküllerarası agostik bağ (IPA, intermolecular pseudo-agostic bond), $d(M\cdots H) \approx d(M\cdots C)$ ve $M\cdots H-C < 100^\circ$.

Komplekslerin yapılarındaki kristal suyu ve/veya akua ligantları termal analiz çalışmalarıyla da belirlenmiştir. Termal analiz çalışmaları incelendiğinde ilk basamakların, kristal suyu ve/veya akua ligantlarının yapıdan ayrılmasına karşılık geldiği gözlenmiştir. Orta basamaklarda ise nötral ligantların ısı alarak yapıdan uzaklaştığı tespit edilmiştir. Son basamaklarda yapılarında bulunan sac ligantlarının ısı vererek bozduğu ve tüm komplekslerde bozunma ürünlerinin metalik gümüş olduğu belirlenmiştir.

Dehidrasyondan sonraki bozunma basamaklarının sıcaklığı dikkate alındığında komplekslerin genel termal kararlılık sırasının, 160°C (1) $>$ 120°C (4) $>$ 115°C (6) $>$ 112°C (5b) $>$ 106°C (5a) $>$ 105°C (2) $>$ 102°C (3) şeklinde olduğu gözlenmiştir. Polimerik $[Ag_2(\mu\text{-sac})_2(\mu\text{-db})]$ kompleksinin en yüksek termal kararlılığa sahip olduğu belirlenmiştir (160°C).

Gümüş(I)-sakkarinatın ve sentezlenen komplekslerin lüminesans özellikleri benzer koşullar altında oda sıcaklığında ve katı halde araştırılmıştır. Komplekslerdeki emisyon bandlarının, $[Ag(\text{sac})]$ ile karşılaştırıldığında maviye kaydığı belirlenmiştir. Bu emisyonların, metalden liganta yük transfer geçişlerinden (MLCT) kaynaklandığı düşünülmüştür.

5.2. Öneriler

1. Yapılan literatür incelemesinde karışık ligantlı Ag(I)–sakkarinat (sac) bileşiklerinin sayısının arttığı görülmektedir. Farklı nötral ligantlar kullanılarak da yeni kompleksler elde edilebilir.
2. Farklı pH aralıklarında sakkarinat ligantının koordinasyon davranışları incelenebilir.
3. Metal:ligant oranı, sıcaklık ve çözücü gibi parametreler değiştirilerek yeni kompleksler sentezlenebilir. Komplekslerin sentezine sıcaklığın etkisini araştırmak amacıyla farklı sıcaklıklarda tekrarlanan sentezlerde sadece do ligantı ile iki farklı yapıda kompleks elde edilmiştir.
4. Hidrotermal ve mikrodalga sentez yöntemleri ile de yeni kompleksler sentezlenebilir ve ligantların koordinasyon davranışları kıyaslanabilir.
5. Sentezlediğimiz komplekslerin antiseptik Ag(I) bileşiklerinde olduğu gibi biyolojik aktiviteleri incelenebilir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Ager, D.J., Pantaleone, D.P., Henderson, S.A., Katritzky, A.R., Prakash, I. and Walters, D.E., 1998, Commercial, synthetic nonnutritive sweeteners, *Angewandte Chemie International Edition*, 37, 1802–1817.
- Ahmed, K.J., Habib, A., Haider, S.Z., Malik, K.M.A. and Hursthouse, M.B., 1981, Synthesis and some properties of metal–saccharin complexes with the general formula $[M(\text{sac})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *Inorganica Chimica Acta*, 56, 37 p.
- Akhbari, K., Morsali, A., Rafiei, S. and Zeller, M., 2008, A new two-dimensional Ag^{I} coordination polymer with $\text{Ag} \cdots \text{C}$ interactions: Thermal, fluorescence, structural and solution studies, *Journal of Organometallic Chemistry*, 693, 257–262.
- Alışır Hamamcı, S., 2008, Karışık ligantlı gümüş(I)-sakkarin komplekslerinin sentezi, spektroskopik, termik ve yapısal özellikleri, Doktora tezi, O.M.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, 97 s.
- Andac, O., Topcu, Y., Yılmaz, V.T., and Harrison, W.T.A., 2001, trans–Bis (diethanolamine–N, O) bis (saccharinato–N) cadmium (II), *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, 58, 14–16.
- Anderson, J. and Deskins, B., 1995, *The Nutrition Bible*, William Morrow and Company, New York, 476 p.
- Baran, E.J. and Wagner, C.C., 2001, Vibrational spectra of silver saccharinate, *Journal of Raman Spectroscopy*, 32, 1064–1066.
- Baran, E.J. and Yılmaz, V.T., 2006, Metal complexes of saccharin, *Coordination Chemistry Reviews* 250, 1980–1999.
- Bell, R. and Higginson, W., 1949, The catalyzed dehydration of acetaldehyde hydrate, and the effect of structure on the velocity of protolytic reactions, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 197, 141–159.
- Blake, A.J., Baum, G., Champness, N.R., Chung, S.S.M., Cooke, P.A., Fenske, D., Khlobystov, A.N., Lemenovskii, D.A., Li, W.S. and Schroder, M., 2000, Long–range chain orientation in 1D coordination polymers as a function of anions and intermolecular aromatic interactions, *Journal of The Chemical Society–Dalton Transactions*, 23, 4285–4291.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Braga, D., Grepioni, F., Tedesco, E., Biradha, K. and Desiraju, G. R., 1997, Hydrogen bonding in organometallic crystals .6. X–H–M hydrogen bonds and M– (H–X) pseudo–agostic bonds, *Organometallics*, 16, 1846–1856.
- Bugarcic, Z.D., Liehr, G. and Van Eldik, R., 2002, Kinetics and mechanism of the reaction of chelated Pd(II) complexes with thiols in acidic aqueous solution. Synthesis and crystal structure of [Pd(bpma)Cl]Cl center dot H₂O (bpma=bis(2–pyridylmethyl)amine), *Journal of the Chemical Society–Dalton Transactions*, 951–956.
- Çakır, S., Naumov, P., Bulut, I., Bicer, E., Çakır, O., Jovanovski, G., Razak, I.A., Chantrapromma, S., Fun, H.K. and Ng, S.W., 2001, Diaquabis(nicotinamide)bis(o–sulfobenzimidato–N)cadmium(II), *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 57, 431–432.
- Choi, K.Y., Kim, B.R. and Ko, J., 2007, Synthesis, properties, and crystal structures of Copper(II) di–(2–picolyl)amine complexes containing inorganic salt, *Journal of Chemical Crystallography*, 37, 847–852.
- Cotton, F.A., Lewis, G.E., Murillo, C.A., Schwotzer, W. and Valle, G., 1984, Comparative study of structures, including Jahn–Teller effects, in the saccharinate complexes, [M(sac)₂(H₂O)₄]·2H₂O, of chromium and zinc, as well as other divalent metal ions, *Inorganic Chemistry*, 23, 4038–4041.
- Cotton, F.A., Falvello, L.R., Murillo, C.A. and Valle, G., 1986, Single crystal X-ray study
- Cotton, F.A., Falvello, L.R., Llusar, R., Libby, E., Murillo, C.A. and Schwotzer, W., 1986, Synthesis and characterization of four vanadium(II) compounds, including vanadium(II) sulfate hexahydrate and vanadium(II) saccharinates, *Inorganic Chemistry*, 25, 3423–3428.
- Cotton, F., Libby, E., Murillo, C.A. and Valle, G., 1990, The synthesis of relatively air stable M(II) saccharinates, M= Cr, V, *Inorg Synth*, 27, 306–310.
- Dance, I.G., Fitzpatrick, L.J., Rae, A.D. and Scudder, M.L., 1983, The intertwined double–(–AgSR–) infin–strand chain structure of crystalline (3–methylpentane–3–thiolato) silver, in relation to (AgSr) 8 molecules in solution, *Inorganic Chemistry*, 22, 3785–3788.
- Dong, G., Cheng, H., Duan, C.Y., Qian, C.Q. and Meng, Q.J., 2002, The synthesis and structural characterisation of helical silver(I) complexes with short bis(pyridylimine) ligands, *New Journal of Chemistry*, 26, 796–802.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Di Nicola, C., Effendy., Marchetti, F., Pettinari, C., Skelton, B.W. and White, A.H., 2007, Synthesis and structural characterization of adducts of silver(I) nitrate with ER_3 (E=P, As, Sb; R = Ph, cy, o-tolyl, mes) and oligodentate aromatic bases derivative of 2,2'-bipyridyl, L, $AgNO_3:ER_3:L(1:1:1)$, *Inorganica Chimica Acta*, 360, 1433–1450.
- Effendy., Marchetti F., Pettinari, C., Skelton, B.W. and White, A.H., 2007, Synthesis and structural characterization of adducts of silver(I) perchlorate with PR_3 (R = Ph, cy, o-tolyl) and oligodentate aromatic bases derivative of 2,2'-bipyridyl, L, $AgClO_4:PR_3: L(1 :1:1)$, *Inorganica Chimica Acta*, 360, 1424–1432.
- Ellis, J.W., 1995, Overview of sweeteners, *Journal of Chemical Education*, 671 p.
- Fahlberg, C., and Remsen, I., 1879, Über die oxydation des orthotoluolsulfamids, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 12, 469–473.
- Falvello, L.R., Gomez, J., Pascual, I., Tomas, M., Urriolabeitia, E.P. and Schultz, A.J., 2001, Saccharinate as a versatile polyfunctional ligand. Four distinct coordination modes, misdirected valence, and a dominant aggregate structure from a single reaction system, *Inorganic Chemistry*, 40, 4455–4463.
- Giorgini, M.G., Pelletti, M.R., Paliani, G. and Cataliotti, R.S., 1983, Vibrational spectra and assignments of ethylenediamine and its deuterated derivatives, *Journal of Raman Spectroscopy*, 14, 16–21.
- Grupce, O., Jovanovski, G., Kaitner, B. and Naumov, P., 1999, Structural Investigation of di- μ -chloro-bissaccharinatopyridinemercury(II) by X-ray diffraction and FT IR Spectroscopy, *Croatica Chimica Acta*, 72, 465–476.
- Gümüş, S., Hamamcı, S., Yılmaz, V.T. and Kazak, C., 2007, A luminescent silver-saccharinato complex with S,S-diphenylsulfimide: synthesis, spectroscopic, thermal, structural and DFT computational studies, *Journal of Molecular Structure*, 828, 181–187.
- Güney, E., Yılmaz, V.T. and Buyukgungor, O., 2010 a, Dimeric and polymeric silver(I) saccharinato complexes of two bis(pyridine) ligands: synthesis, structural, spectroscopic, fluorescent and thermal properties, *Polyhedron*, 29, 1437–1442.
- Güney, E., Yılmaz, V.T. and Buyukgungor, O., 2010 b, A three-dimensional silver(I) coordination polymer involving a new bridging mode of saccharinate, *Inorganic Chemistry Communications*, 13, 563–567.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Gündüz, T., 1994, Koordinasyon Kimyası, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, Ankara.
- Haider, S.Z., Malik, K.M.A. and Ahmed, K.J., 1981, Synthesis and some properties of metal–saccharin complexes with the general formula $[M(\text{sac})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, J. Bangladesh Acad. Sciences, 5, 81 p.
- Haider, S.Z. and Malik, K.M.A., 1982, Metal saccharin complexes. part II. synthesis and some properties of a manganese complex of saccharin, J. Bangladesh Acad. Sciences, 6, 119 p.
- Haider, S.Z., Malik, K.M.A., Ahmed, K.J., Kauffman, G.B. and Karbassi, M., 1985, Metal complexes of saccharin, Inorganic Syntheses, 47–51.
- Haider, S.Z., Malik, K.M.A., Ahmed, K.J., Hess, H., Riffel, H. and Hursthouse, M.B., 1983, X–ray crystal structures of metal–saccharin complexes of general formula $[M(\text{sac})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, where M= Fe(II), Co(II), Ni(II) and Cu (II), Inorganica Chimica Acta, 72, 21–27.
- Haider, S.Z., Malik, K.M.A., Das, S. and Hursthouse, M. B., 1984, zinc(II) dihydrate, $[\text{Zn}(\text{sac})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, and tetraaquabis(saccharinato–N)cadmium(II) dihydrate, $[\text{Cd}(\text{sac})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Acta Crystallographica C, 40, 1147 p.
- Hamamcı, S., Yılmaz, V.T. and Harrison, W.T.A., 2005 a, A chiral coordination polymer of silver(I) with saccharinate and pyridine: synthesis, spectral, thermal, and structural characterization of $[\text{Ag}(\text{sac})(\text{py})]_n$, Structural Chemistry, 16, 379–383.
- Hamamcı, S., Yılmaz, V.T. and Harrison, W.T.A., 2005 b, Silver(I)–saccharinato complexes with 2–(aminomethyl)pyridine and 2–(2–aminoethyl)pyridine ligands: $[\text{Ag}(\text{sac})(\text{ampy})]$ and $[\text{Ag}_2(\text{sac})_2(\mu\text{-aepy})_2]$, Zeitschrift Fur Naturforschung Section B–a Journal of Chemical Sciences, 60, 978–983.
- Hamamcı, S., Yılmaz, V.T. and Buyukgungor, O., 2005, Monoclinic and triclinic concomitant polymorphs of di–pyridazine–12N: 22N'–bis[(saccharinato) silver(I)], Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications, 62, 1–3.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Hamamcı, S., Yılmaz, V.T. and Kazak, C., 2006, Synthesis and structural characterization of a coordination polymer of silver(I) with saccharinate and nicotinamide, *Structural Chemistry*, 17, 57–61.
- Hamamcı, S., Yılmaz, V. T. and Harrison, W.T.A., 2005 c, Synthesis, IR spectra, thermal analysis and crystal structure of a one-dimensional coordination polymer containing both three- and four-coordinate silver(I) centers bridged by both saccharinate and N-(2-hydroxyethyl) piperazine ligands, *Journal of molecular structure*, 734, 191–195.
- Hamamcı, S., Yılmaz, V.T., Harrison, W.T.A. and Thone, C., 2005, Silver(I)-saccharin coordination polymers with 2-pyridylmethanol and 2,6-pyridinedimethanol. Synthetic, spectroscopic, thermal and structural studies of $[Ag(sac)(\mu-mpy)]_n$ and $[Ag(\mu-sac)(dmpy)]_n$, *Solid State Sciences*, 7, 423–429.
- Hamamcı, S., Yılmaz, V.T., Gümüş, S. and Buyukgungor, O., 2008, A one-dimensional silver(I) coordination polymer with saccharin and pyrazine: synthesis, crystal structure, thermal analysis, FTIR spectra, and DFT studies, *Structural Chemistry*, 19, 123–129.
- Hamamcı, S., Yılmaz, V.T. and Buyukgungor, O., 2008, One-dimensionally hydrogen-bonded silver(I) saccharinate complexes with N-(2-aminoethyl)-piperidine and N-(2-hydroxyethyl) piperidine: synthesis, crystal structures, FTIR and thermal studies, *Zeitschrift für Naturforschung. B, A Journal of Chemical Sciences*, 63, 139 p.
- Hergold-Brundic, A., Kamenar, B. and Jovanovski, G., 1989, Structure of the 1:1 complex of mercury(II) saccharinate with 2,2'-bipyridyl, *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, 45, 556–558.
- İlker, I., Yeşilel, O.Z., Gunay, G. and Buyukgungor, O., 2009, Dinuclear and polynuclear silver(I) saccharinate complexes with 1,3-diaminopropane and N-methylethylenediamine constructed from Ag center dot center dot center dot C interactions, *Journal of Organometallic Chemistry*, 694, 4178–4184.
- Jansen, M., 1987, Homoatomic d10-d10 interactions—their effects on structure and chemical and physical-properties, *Angewandte Chemie—International Edition in English*, 26, 1098–1110.
- Johns, C.A., Golzar Hossain, G.M., Abdul Malik, K.M., Zahir Haider, S. and Rowzatur Romman, U.K., 2001, Structural studies of Ni(II), Zn(II) and Cd(II) complexes with saccharinate and 2,2'-bipyridine ligands, *Polyhedron*, 20, 721–726.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Jovanovski, G., Kamenar, B., Ferguson, G. and Kaitner, B., 1988, Structure of chloromercury(II) saccharinate, *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, 44, 616–618.
- Jovanovski, G., Kaitner, B., Grupce, O. and Naumov, P., 2004, Crystal structure, infrared and raman spectra of tripotassium trisaccharinate dihydrate, $K_3(\text{sac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *Central European Journal of Chemistry*, 2, 254–275.
- Karmakar, R., Choudhury, C.R., Batten, S.R. and Mitra, S., 2007, Two new copper(II) complexes with the shortest (N–N) diazine based rigid ligand: example of unusual tridentate coordination mode, *Journal of Molecular Structure*, 826, 75–81.
- Kamenar, B., and Jovanovski, G., 1982, Manganese(II) saccharinate hexahydrate, $\text{Mn}(\text{sac})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, and isomorphism with the analogous Fe, Co, Ni, Zn and Cd complexes, *Crystal Structure Communications*, 11, 257–261.
- Kamenar, B., Jovanovski, G. and Grudenic, D., 1982, Mercury(II) saccharinate, $\text{Hg}(\text{sac})_2$, *Crystal Structure Communications*, 11, 263 p.
- Khlobystov, A.N., Blake, A.J., Champness, N.R., Lemenovskii, D.A., Majouga, A.G., Zyk, N.V. and Schröder, M., 2001, Supramolecular design of one-dimensional coordination polymers based on silver(I) complexes of aromatic nitrogen-donor ligands, *Coordination Chemistry Reviews*, 222, 155–192.
- Liu, C.S. and Chen, P.Q., 2008, A photoluminescent hexanuclear silver(I) complex exhibiting C–H center dot center dot center dot Ag close interactions, *Inorganic Chemistry Communications*, 11, 159–163.
- Liu, C.S., Chen, P.Q., Yang, E.C., Tian, J.L., Bu, X.H., Li, Z.M., Sun, H.W. and Lin, Z., 2006, Silver(I) complexes in coordination supramolecular system with bulky acridine-based ligands: syntheses, crystal structures, and theoretical investigations on C–H \cdots Ag close interaction, *Inorganic Chemistry*, 45, 5812–5821.
- Liu, H.Y., Wu, H., Ma, J.F., Song, S.Y., Yang, J., Liu, Y.Y. and Su, Z.M., 2007, Structural study of silver(I) sulfonate complexes with pyrazine derivatives, *Inorganic Chemistry*, 46, 7299–7311.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Malik, K.M.A., Haider, S.Z., Hossain, M.A. and Hursthouse, M.B., 1984, Dipotassium sodium trisaccharinate monohydrate, $K_2Na(sac)_3 \cdot H_2O$, Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications, 40, 1696–1698.
- Ng, S.W., 1998, Ammonium saccharin, Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications, 54, 649–651.
- Naumov, P., Jovanovski, G., Grupče, O., Kaitner, B., Rae, A.D. and Ng, S.W., 2005, Solid-state structure and temperature/evacuation-induced dehydration of sodium saccharinate 1,875 hydrate, Angewandte Chemie, 117, 1277–1280.
- Ng, S.W., 1995, Crystal-structures of 2-[bis(triphenylphosphine)silver(I)]benzothiazol-3(2h)-one 1,1-dioxide and 2-[bis(triphenylphosphine)silver(I)]-4,5-dimethylisothiazol-3(2h)-one 1,1-dioxide-center-dot-ethanol, Zeitschrift Fur Kristallographie, 210, 206–209.
- Ölmez, H. ve Yılmaz, V.T., 2008, Anorganik Kimya Temel Kavramlar, Marmara Kitabevi.
- Pascual, I., 1995, Tetraamminebis (saccharinato-N) cadmium, Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications, 51, 2028–2030.
- Pitteri, B., Annibale, G., Marangoni, G., Bertolasi, V. and Ferretti, V., 2002, Base hydrolysis kinetics and equilibria of [bis(2-pyridylmethyl)amine] chloroplatinum(II) and crystal and molecular structures of [Pt(bpma)Cl]Cl center dot H_2O and [Pt(bpma)(OH₂)](ClO₄)₂ center dot 2H₂O, Polyhedron, 21, 2283–2291.
- Schmahl, D., 1983, Studies of the possible carcinogenic effect on rats of cyclamate, saccharin, cyclohexylamine, a product of their metabolism and the ortho-toluene sulfonamide admixture, Eksperimentalnaya Onkologiya, 5, 21–23.
- Schmahl, D. and Habs, M., 1984, Investigations on the carcinogenicity of the artificial sweeteners sodium cyclamate and sodium saccharin in rats in A 2-generation experiment, Arzneimittel-Forschung/Drug Research, 34, 604–606.
- Schneider, R., Hosseini, M.W., Planeix, J.M., De Cian, A. and Fischer, J., 1998, Exo-ligands based on two p-aminopyridine interconnection by tuneable alkyl chains: design, synthesis and structural analysis of silver and palladium metallamacrocycles, Chemical Communications, 16, 1625–1626.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Steed, J.W., Johnson, K., Legido, C. and Junk, P.C., 2003, Influence of hydrogen bonding on 'soft' coordination geometries: further examples, *Polyhedron*, 22, 769–774.
- Sun, C.Y., Li, L.C. and Jin, L.P., 2006, Dicarboxylate anion–dependent assembly of Co(II) and Ni(II) coordination polymers with 1,2–bis(4–pyridyl)ethane, *Polyhedron*, 25, 3017–3024.
- Thakur, T.S. and Desiraju, G.R., 2006, Misassigned C–H···Cu agostic interaction in a copper(II) ephedrine derivative is actually a weak, multicentred hydrogen bond, *Chemical Communications*, 5, 552–554.
- Topcu, Y., Andac, O., Yılmaz, V.T. and Harrison, W.T.A., 2002, Synthesis and structure of trans-bis(ethanolamine)bis(saccharinato)mercury(II), *Crystal Research and Technology*, 37, 509–513.
- Wang, Y.T., Tong, M.L., Fan, H.H., Wang, H.Z. and Chen, X.M., 2005, Homochiral crystallization of helical coordination chains bridged by achiral ligands: can it be controlled by the ligand structure?, *Dalton Transactions*, 3, 424–426.
- Wang, Y.T., Tang, G.M., Wei, Y.Q., Qin, T.X., Li, T.D., Ling, J.B. and Long, X.F., 2009, One new nonlinear optical and ferroelectric one–dimensional chain constructed by an unsymmetric bridging ligand, *Inorganic Chemistry Communications*, 12, 1164–1167.
- Weber, R., Gilles, M. and Bergerhoff, G., 1993, Crystal–structure of 1,2–benzisothiazol–3(2h)–one–1,1–dioxide, (saccharin) silver salt, Ag(sac), *Zeitschrift Fur Kristallographie*, 206, 273–274.
- Yeşilel, O.Z., Kastas, G., Darcan, C., İlker, I., Pasaoglu, H. and Buyukgungor, O., 2010, Syntheses, thermal analyses, crystal structures and antimicrobial properties of silver(I)–saccharinate complexes with diverse diamine ligands, *Inorganica Chimica Acta*, 363, 1849–1858.
- Yeşilel, O.Z., Gunay, G. and Buyukgungor, O., 2011, Novel silver(I)–saccharinate complexes exhibiting Ag··· π and C–H···Ag close interactions with a new coordination mode of saccharinate, *Polyhedron*, 30, 364–371.
- Yılmaz, V.T., Hamamcı, S. and Thöne, C., 2002, Synthesis, crystal and molecular structure of 2-pyridylethanolbis(saccharinato)mercury(II), *Crystal Research and Technology*, 37, 1143–1148.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Yılmaz, V.T., Karadag, A. and Thoene, C., 2002, Metal complexes of saccharin with the N-(2-hydroxyethyl)-ethylenediamine ligand: synthesis, characterization and spectroscopic examination. Crystal structures of trans-bis(saccharinato)bis{N-(2-hydroxyethyl)-ethylenediamine} copper(II) and cadmium(II), *Journal of Coordination Chemistry*, 55, 609–618.
- Yılmaz, V.T., Hamamcı, S. and Thone, C., 2004, Synthesis, crystal structure, IR spectra and thermal analysis of Na[Ag(sac)₂] (sac=saccharinate), *Zeitschrift Fur Anorganische und Allgemeine Chemie*, 630, 1641–1644.
- Yılmaz, V.T., Güney, S., Andac, O. and Harrison, W.T.A., 2002, Different coordination modes of saccharin in the metal complexes with 2-pyridylmethanol: synthesis, spectroscopic, thermal and structural characterization, *Polyhedron*, 21, 2393–2402.
- Yılmaz, V.T., Hamamcı, S. and Thone, C., 2003, Trans-bis(saccharinato)cadmium(II) complexes with 2-pyridylethanol: synthesis, crystal structures, spectral and thermal characterization of [Cd(sac)₂(pyet)₂] and Cd(sac)₂(H₂O)(dmsO)(pyet)], *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 629, 711–715.
- Yılmaz, V.T., Caglar, S. and Harrison, W.T.A., 2004, Synthesis, IR spectra, thermal analysis and crystal structures of bis(saccharinato)mercury(II) complexes with 2-aminomethylpyridine and 2-aminoethylpyridine, *Zeitschrift Fur Anorganische und Allgemeine Chemie*, 630, 1512–1516.
- Yılmaz, V.T., Hamamcı, S. and Kazak, C., 2005, Silver(I) saccharinato complexes with ethylenediamine and N,N-dimethylethylenediamine [Ag₂(sac)₂(en)(H₂O)]_n and [Ag₂(sac)₂(dmen)₂], *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 631, 1961–1965.
- Yılmaz, V.T., Hamamcı, S., Harrison, W.T.A. and Thone, C., 2005, Di- and tetranuclear silver(I)-saccharinate complexes with 2-pyridineethanol and 2-pyridinepropanol: Syntheses, crystal structures, spectroscopic and thermal analyses of [Ag₂(sac)₂(pyet)₂] and [Ag₄(sac)₄(pypr)₂], *Polyhedron*, 24, 693–699.
- Yılmaz, V.T., Hamamcı, S. and Gümüş, S., 2006, Photoluminescence of two silver(I)-saccharinate complexes with pyrazine and pyridazine: experiment and DFT calculations, *Chemical Physics Letters*, 425, 361–366.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Yılmaz, V.T., Hamamcı, S., Gümüş, S. and Buyukgungor, O., 2006, Syntheses, IR spectra, thermal analyses, crystal structures, luminescence properties and DFT calculations of two silver–saccharinato complexes with 2-(dimethylaminomethyl)-3-hydroxypyridine and N-(2-aminoethyl)pyrrolidine, *Journal of Molecular Structure*, 794, 142–147.
- Yılmaz, V.T., Hamamcı, S. and Buyukgungor, O., 2006, Synthesis and characterization of silver(I) saccharinate complexes with pyrazole and imidazole ligands: $[Ag(sac)(pz)(H_2O)]_n$ and $[Ag(sac)(im)] \cdot 2H_2O$, *Zeitschrift für Naturforschung*, 61b, 189–193.
- Yılmaz, V.T., Hamamcı, S. and Harrison, W.T.A., 2007, (2, 2'-bipyridine) saccharinosilver(I), *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 63, 3071–3071.
- Yılmaz, V.T., Hamamcı, S. and Kazak, C., 2007, (3–Aminopyridine–N1)(saccharinato–N) silver(I), *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 63, 3000–3000.
- Yılmaz, V.T., Senel, E., Güney, E. and Kazak, C., 2008, Two fluorescent silver(I)–saccharinato complexes of 2–methylpyrazine and pyrazine–2–carboxamide with $Ag \cdots Ag$ interactions, *Inorganic Chemistry Communications*, 11, 1330–1333.
- Yılmaz, V.T., Hamamcı, S. and Kazak, C., 2008, A novel two-dimensional silver(I) saccharinato coordination polymer constructed from weak $Ag \cdots C$ interactions: Synthesis, IR spectra and X-ray structure, *Journal of Organometallic Chemistry*, 693, 3885–3888.
- Yılmaz, V.T., Hamamcı, S. and Buyukgungor, O., 2008, One-dimensional silver coordination polymers generated from saccharinate, piperazine and N,N'-bis(2-hydroxyethyl)piperazine, *Polyhedron*, 27, 1761–1766.