



**PİRİDİN BAZLI LİGANTLARIN NİKEL(II),  
BAKIR(II) VE ÇİNKO(II) 5,5-DİETİLBARBITÜRAT  
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, YAPISAL  
KARAKTERİZASYONU VE ANTİKANSER  
ÖZELLİKLERİ**

**Feruza SUYUNOVA**



T.C.  
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PİRİDİN BAZLI LİGANTLARIN NİKEL(II), BAKIR(II) VE ÇİNKO(II) 5,5-DİETİLBARBITÜRAT KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, YAPISAL KARAKTERİZASYONU VE ANTİKANSER ÖZELLİKLERİ**

**Feruz SUYUNOVA**

Prof. Dr. Veysel T. YILMAZ  
(Danışman)

DOKTORA TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI

BURSA – 2019  
Her Hakkı Saklıdır

## TEZ ONAYI

Feruza SUYUNOVA tarafından hazırlanan ‘Piridin Bazlı Ligantların Nikel(II), Bakır(II) ve Çinko(II) 5,5-Dietilbarbitürat Komplekslerinin Sentezi, Yapısal Karakterizasyonu ve Antikanser Özellikleri’ adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

**Danışman:** Prof. Dr. Veysel T. YILMAZ

**Başkan:** Prof. Dr. Okan Zafer YEŞİLEL  
Eskişehir Osmangazi Üniversitesi  
Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü

İmza 

**Üye:** Prof. Dr. Veysel Turan YILMAZ  
Bursa Uludağ Üniversitesi  
Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü

İmza 

**Üye:** Prof. Dr. Asim OLGUN  
Bursa Uludağ Üniversitesi  
Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü

İmza 

**Üye:** Prof. Dr. Alper Tolga ÇOLAK  
Kütahya Dumlupınar Üniversitesi  
Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü

İmza 

**Üye:** Doç. Dr. Mehmet Suat AKSOY  
Bursa Uludağ Üniversitesi  
Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü

İmza 

Yukarıdaki sonucu onaylarım

  
Prof. Dr. Ali BAYRAM

Enstitü Müdürü

21/02/2019

**B. U.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;**

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

**Beyan ederim.**

**21/02/2019**

**Feruz SUYUNOVA**

## ÖZET

Doktora Tezi

### PİRİDİN BAZLI LİGANTLARIN NİKEL(II), BAKIR(II) VE ÇİNKO(II) 5,5-DİETİLBARBİTÜRAT KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, YAPISAL KARAKTERİZASYONU VE ANTİKANSER ÖZELLİKLERİ

**Feruz SUYUNOVA**

Bursa Uludağ Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

**Danışman: Prof. Dr. Veysel T. YILMAZ**

Bu çalışmada, ikincil ligantların 1,10-fenantrolin (phen), 2,2'-dipiridilamin (dpya), bis(2-piridilmetil)amin (bpma) ve 2,2':6',2''-terpiridin (terpy)'in olduğu on dört adet yeni nikel(II), bakır(II) ve çinko(II)-5,5-dietilbarbitürat (barb) kompleksleri sentezlendi. Sentezlenen komplekslerin yapıları, elementel analiz, IR, UV-vis, ESI-MS ve tek kristal X-ışını kırınımı teknikleriyle aydınlatıldı. Ayrıca komplekslerin manyetik özellikleri araştırıldı. Komplekslerin antikanser özellikleri SRB yöntemi ile farklı kanser hücrelerinde cis-platin ile karşılaştırılarak araştırıldı.

Barb ve piridin bazlı ligantlar  $[\text{Ni}(\text{phen-}\kappa^2\text{N},\text{N}')_3]\text{Cl}(\text{barb})\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Ni}(\text{barb-}\kappa^2\text{N},\text{O})(\text{dpya-}\kappa^2\text{N},\text{N}')_2]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}(\text{barb-}\kappa^2\text{N},\text{O})_2(\text{dpya-}\kappa^2\text{N},\text{N}')]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Ni}(\text{barb-}\kappa\text{N})_2(\text{OH}_2)(\text{bpma-}\kappa^3\text{N},\text{N}',\text{N}'')]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  komplekslerinde bozulmuş oktahedral,  $[\text{Cu}(\text{barb-}\kappa\text{N})(\text{barb-}\kappa^2\text{N},\text{O})(\text{phen-}\kappa^2\text{N},\text{N}')]\cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Ni}(\text{barb-}\kappa\text{N})_2(\text{terpy-}\kappa^3\text{N},\text{N}',\text{N}'')]\cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}(\text{barb-}\kappa\text{N})_2(\text{terpy-}\kappa^3\text{N},\text{N}',\text{N}'')]\cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}(\text{barb})(\text{OH}_2)(\text{terpy-}\kappa^3\text{N},\text{N}',\text{N}'')](\text{barb})\cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Zn}(\text{barb-}\kappa\text{N})_2(\text{terpy-}\kappa^3\text{N},\text{N}',\text{N}'')]\cdot \text{H}_2\text{O}$  komplekslerinde bozulmuş kare piramit,  $[\text{Cu}(\text{barb-}\kappa\text{N})_2(\text{bpma-}\kappa^3\text{N},\text{N}',\text{N}'')]\cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Zn}(\text{barb-}\kappa\text{N})_2(\text{bpma-}\kappa^3\text{N},\text{N}',\text{N}'')]\cdot \text{H}_2\text{O}$  komplekslerde bozulmuş üçgen çiftpiramit,  $[\text{Zn}(\text{barb-}\kappa\text{N})_2(\text{phen-}\kappa^2\text{N},\text{N}')]\cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Zn}(\text{barb-}\kappa\text{N})_2(\text{dpya-}\kappa^2\text{N},\text{N}')]\cdot \text{H}_2\text{O}$  komplekslerinde tetrahedral ve  $[\text{Cu}(\text{barb-}\kappa\text{N})_2(\text{phen-}\kappa^2\text{N},\text{N}')]\cdot \text{H}_2\text{O}$  kompleksinde kare düzlem geometri oluşturmaktadır. Tüm komplekslerin UV-vis spektrumları MeOH çözeltilisinde alındı ve spektrumların UV bölgesinde phen, dpya, bpma, terpy ve barb ligantlarından kaynaklanan ligant içi geçişlere ait zayıf veya şiddetli soğurma bantlar gözlemlendi. Ayrıca, Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin spektrumlarında görünür bölgede d-d geçişlerinden kaynaklanan zayıf ve yayvan soğurma bantlar görülmektedir. Manyetik değerleri ölçülen Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinde gözlenen değerler  $d^8$  ve  $d^9$  elektron dizilişi için hesaplanan değerler ile uyum içindedir.

**Anahtar Kelimeler:** Nikel(II), Bakır(II), Çinko(II), 5,5-dietilbarbitürat  
**2018, xiii + 112 sayfa**

## ABSTRACT

PhD Thesis

### SYNTHESIS, STRUCTURAL CHARACTERIZATION AND ANTICANCER PROPERTIES OF NICKEL(II), COPPER(II) AND ZINC(II) 5,5-DIETHYLBARBITURATE COMPLEXES OF PYRIDINE BASED LIGANDS

**Feruz SUYUNOVA**

Bursa Uludag University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemistry

**Supervisor: Prof. Dr. Veysel T. YILMAZ**

In this study, fourteen new nickel(II), copper(II) and zinc(II) complexes of 5,5-diethylbarbiturate (barb) with 1,10-phenantroline (phen), 2,2'-dipyridylamine (dpya), bis(2-pyridylmethyl)amine (bpma) and 2,2':6',2''-terpyridine (terpy) were synthesized. The structures of the synthesized complexes were identified by elemental analysis, IR, UV-vis, ESI-MS and X-ray single crystal diffraction techniques. In addition, magnetic properties of the complexes were studied. Anticancer activity of the complexes was assessed by SRB assay in different cancer cells and compared to those of cis-platin.

The barb and pyridine based ligands form a distorted octahedral geometry in  $[\text{Ni}(\text{phen-}\kappa^2\text{N},\text{N}')_3]\text{Cl}(\text{barb})\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Ni}(\text{barb-}\kappa^2\text{N},\text{O})(\text{dpya-}\kappa^2\text{N},\text{N}')_2]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}(\text{barb-}\kappa^2\text{N},\text{O})_2(\text{dpya-}\kappa^2\text{N},\text{N}')]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Ni}(\text{barb-}\kappa\text{N})_2(\text{OH}_2)(\text{bpma-}\kappa^3\text{N},\text{N}',\text{N}'')]\cdot 2\text{Hbarb}\cdot \text{H}_2\text{O}$ , a distorted square pyramidal geometry in  $[\text{Cu}(\text{barb-}\kappa\text{N})(\text{barb-}\kappa^2\text{N},\text{O})(\text{phen-}\kappa^2\text{N},\text{N}')]\cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Ni}(\text{barb-}\kappa\text{N})_2(\text{terpy-}\kappa^3\text{N},\text{N}',\text{N}'')]\cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}(\text{barb-}\kappa\text{N})_2(\text{terpy-}\kappa^3\text{N},\text{N}',\text{N}'')]\cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}(\text{barb})(\text{OH}_2)(\text{terpy-}\kappa^3\text{N},\text{N}',\text{N}'')](\text{barb})\cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Zn}(\text{barb-}\kappa\text{N})_2(\text{terpy-}\kappa^3\text{N},\text{N}',\text{N}'')]\cdot \text{H}_2\text{O}$  complexes, a distorted trigonal bipyramidal geometry in  $\text{Cu}(\text{barb-}\kappa\text{N})_2(\text{bpma-}\kappa^3\text{N},\text{N}',\text{N}'')\cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Zn}(\text{barb-}\kappa\text{N})_2(\text{bpma-}\kappa^3\text{N},\text{N}',\text{N}'')]\cdot \text{H}_2\text{O}$ , a tetrahedral geometry in  $[\text{Zn}(\text{barb-}\kappa\text{N})_2(\text{phen-}\kappa^2\text{N},\text{N}')]\cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Zn}(\text{barb-}\kappa\text{N})_2(\text{dpya-}\kappa^2\text{N},\text{N}')]$  and a square planar geometry in  $[\text{Cu}(\text{barb-}\kappa\text{N})_2(\text{phen-}\kappa^2\text{N},\text{N}')]$ . The UV-vis spectra of all the complexes in MeOH displayed a number of strong absorption bands in the UV region, due to ligand-centred transitions of the phen, dpya, bpma, terpy and barb moieties. Further, in the spectra of Ni(II) and Cu(II) complexes, relatively weak and broad absorption bands in the visible region are due to d-d transitions. The measured magnetic moments of the Ni(II) and Cu(II) complexes agree well with the calculated values for spin only  $d^8$  and  $d^9$  configurations.

**Key words:** Nickel(II), Copper(II), Zinc(II), 5,5-diethylbarbiturate  
**2018, xiii+112 pages**

## TEŞEKKÜR

Bu tez çalıőmasının hazırlanmasında ve yürütülmesinde, beni yönlendiren, çalıőmalarım süresince benden bilgi, öneri ve hoşgörülerini esirgemeyen değerli hocalarım, Sayın Prof. Dr. Veysel Turan YILMAZ'a ve Dr. Öğr. Üyesi Ceyda İÇSEL'e saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Antikanser çalıőmalarımı gerçekleőtirdiđi için Prof. Dr. Engin ULUKAYA ve ekibine teşekkür ederim.

Benim Türkiye'de eğitimimi devam ettirmeme olanak sağlayan Yurtdıőı Türkler ve Akraba Toplulukları Türkiye Bursları Kurumuna teşekkür ederim.

Ayrıca tüm eğitim ve öğretim hayatım boyunca beni maddi ve manevi destekleyen aileme de teşekkürü bir borç bilirim.

Feruz SUYUNOVA  
21/02/2019



## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET .....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR .....	iii
İÇİNDEKİLER .....	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xi
1. GİRİŞ .....	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI .....	2
2.1. Nikel, Bakır ve Çinkonun Genel Özellikleri .....	2
2.2. Barbitürik Asit ve Türevleri .....	2
2.3. Barbitürik Asit ve Türevlerinin Sentezi, Karakterizasyonu .....	4
2.4. Ligant Olarak Barbitürat .....	7
2.5. Metal Barbitürat Komplekslerinin Biyolojik Aktiviteleri .....	13
2.6. Çalışmanın Amacı .....	13
3. MATERYAL VE YÖNTEM .....	15
3.1. Materyallar .....	15
3.2. Kullanılan Cihazlar .....	15
3.3. Komplekslerin Sentezi .....	16
3.4. Sitotoksosite Çalışmaları .....	20
4. BULGULAR ve TARTIŞMA .....	21
4.1. Komplekslerin Sentezi ve Fiziksel Özellikleri .....	21
4.2. İnfrared (FT-IR) Çalışmaları .....	23
4.3. UV–vis Çalışmaları .....	34
4.4. ESI-MS Kütle Spektrometresi Çalışmaları .....	43
4.5. X-Işını Kırınımı Çalışmaları .....	53
4.5.1. $[\text{Ni}(\text{phen-}\kappa^2\text{N},\text{N}')_3]\text{Cl}(\text{barb})\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .....	53
4.5.2. $[\text{Cu}(\text{barb-}\kappa\text{N})(\text{barb-}\kappa^2\text{N},\text{O})(\text{phen-}\kappa^2\text{N},\text{N}')]\cdot \text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{Cu}(\text{barb-}\kappa\text{N})_2(\text{phen-}\kappa^2\text{N},\text{N}')]\cdot$ ..	56
4.5.3. $[\text{Zn}(\text{barb-}\kappa\text{N})_2(\text{phen-}\kappa^2\text{N},\text{N}')]\cdot \text{H}_2\text{O}$ .....	61



4.5.4. [Ni(barb- $\kappa^2N,O$ )(dp $\kappa^2N,N'$ ) <sub>2</sub> ]Cl·2H <sub>2</sub> O .....	64
4.5.5. [Cu(barb- $\kappa^2N,O$ ) <sub>2</sub> (dp $\kappa^2N,N'$ )]·2H <sub>2</sub> O .....	67
4.5.6. [Zn(barb- $\kappa N$ ) <sub>2</sub> (dp $\kappa^2N,N'$ )] .....	70
4.5.7. [Ni(barb- $\kappa N$ ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)(bp $\kappa^3N,N',N''$ )]·( barbH) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O .....	72
4.5.8. [Cu(barb- $\kappa N$ ) <sub>2</sub> (bp $\kappa^3N,N',N''$ )]·H <sub>2</sub> O .....	76
4.5.9. [Zn(barb- $\kappa N$ ) <sub>2</sub> (bp $\kappa^3N,N',N''$ )]·H <sub>2</sub> O .....	79
4.5.10. [Ni(barb- $\kappa N$ ) <sub>2</sub> (terp $\kappa^3N,N',N''$ )]·H <sub>2</sub> O .....	82
4.5.11.[Cu(barb- $\kappa N$ )(H <sub>2</sub> O)(terp $\kappa^3N,N',N''$ )]barb·H <sub>2</sub> O ve [Cu(barb- $\kappa N$ ) <sub>2</sub> (terp $\kappa^3N,N',N''$ )]·H <sub>2</sub> O .....	85
4.5.12. [Zn(barb- $\kappa N$ ) <sub>2</sub> (terp $\kappa^3N,N',N''$ )]·H <sub>2</sub> O .....	90
4.6. Antikanser Aktivite Çalışmaları .....	93
5. SONUÇ .....	96
KAYNAKLAR .....	99
ÖZGEÇMİŞ .....	107

## SİMGELER ve KISALTMALAR

<b>Simge</b>	<b>Açıklama</b>
A	Absorbans
Å	Angstrom
$\lambda$	Dalga Boyu
$\nu$	Dalga Sayısı
°C	Santigrat Derece
g	Gram
M	Molarite
$\mu$	Manyetik Momentum
$\Lambda_0$	Molar İletkenlik
% T	Yüzde Geçirgenlik
$\epsilon$	Molar Sönüm Katsayısı

<b>Kısaltma</b>	<b>Açıklama</b>
BM	Bhor Magneton
cm	Santimetre
E.N.	Erime Noktası
IR	Kızılötesi
M	Molarite
mL	Millilitre
mmol	Millimol
m/z	Kütle/Yük
M.K.	Mol Kütleli
nm	Nanometre
UV	Mor ötesi Bölge
vis	Görünür Bölge

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa

Şekil 2.1. 5,5-Dietilbarbitürik asidin açık yapısı ve IUPAC'a göre adlandırılması.....	3
Şekil 2.2. Barbitürik asidin sentezi.....	4
Şekil 2.3. 5,5'-Dietilbarbitürik asidin sentezi.....	5
Şekil 2.4. Disübstitüe barbitürik asidin pH'a bağlı mono- ve dianyon yapısı .....	6
Şekil 2.5. Na(barb)'ın sentezi.....	6
Şekil 2.6. Barbitürat anyonu.....	7
Şekil 2.7. Barb ligantının tek ve çift dişli koordinasyon şekilleri.....	8
Şekil 2.8. [Cu(barb) <sub>2</sub> (bapa)] kompleksinin molekül yapısı.....	9
Şekil 2.9. [Ni(barb-O) <sub>2</sub> (hepy)]·2H <sub>2</sub> O kompleksinin molekül yapısı.....	9
Şekil 2.10. [Cu(barb) <sub>2</sub> (dmen)]·0.5H <sub>2</sub> O kompleksinin molekül yapısı.....	10
Şekil 2.11. {Re(CO) <sub>5</sub> } <sub>2</sub> (debarb) kompleksinin molekül yapısı.....	10
Şekil 2.12. {[Ag(μ-ampy)][Ag(μ-barb) <sub>2</sub> ]} <sub>n</sub> kompleksinin molekül yapısı.....	11
Şekil 2.13. [Ag <sub>2</sub> (barb)(pipet)] <sub>n</sub> kompleksinin molekül yapısı.....	12
Şekil 2.14. [Ni(barb-N,O)(aepy) <sub>2</sub> ](barb)·H <sub>2</sub> O kompleksinin molekül yapısı.....	12
Şekil 4.1. [Ni(phen-κ <sup>2</sup> N,N') <sub>3</sub> ]Cl(barb)·7H <sub>2</sub> O kompleksinin IR spektrumu.....	26
Şekil 4.2. [Cu(barb-κN)(barb-κ <sup>2</sup> N,O)(phen-κ <sup>2</sup> N,N')]·H <sub>2</sub> O kompleksinin IR spektrumu .. .....	27
Şekil 4.3. [Zn(barb-κN) <sub>2</sub> (phen-κ <sup>2</sup> N,N')]·H <sub>2</sub> O kompleksinin IR spektrumu.....	27
Şekil 4.4. [Ni(barb-κ <sup>2</sup> N,O)(dpya-κ <sup>2</sup> N,N') <sub>2</sub> ]Cl·2H <sub>2</sub> O kompleksinin IR spektrumu.....	28
Şekil 4.5. [Cu(barb-κ <sup>2</sup> N,O) <sub>2</sub> (dpya-κ <sup>2</sup> N,N')]·2H <sub>2</sub> O kompleksinin IR spektrumu.....	29
Şekil 4.6. [Zn(barb-κN) <sub>2</sub> (dpya-κ <sup>2</sup> N,N')] kompleksinin IR spektrumu.....	29
Şekil 4.7. [Ni(barb-κN) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)(bpma-κ <sup>3</sup> N,N',N'')]·(barbH) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O kompleksinin IR spektrumu .....	30
Şekil 4.8. [Cu(barb-κN) <sub>2</sub> (bpma-κ <sup>3</sup> N,N',N'')]·H <sub>2</sub> O kompleksinin IR spektrumu .....	31
Şekil 4.9. [Zn(barb-κN) <sub>2</sub> (bpma-κ <sup>3</sup> N,N',N'')]·H <sub>2</sub> O kompleksinin IR spektrumu.....	31
Şekil 4.10. [Ni(barb-κN) <sub>2</sub> (terpy-κ <sup>3</sup> N,N',N'')]·H <sub>2</sub> O kompleksinin IR spektrumu.....	32
Şekil 4.11. [Cu(barb-κN)(OH <sub>2</sub> )(terpy-κ <sup>3</sup> N,N',N'')]·(barb)·H <sub>2</sub> O kompleksinin IR spektrumu .....	33
Şekil 4.12. [Zn(barb-κN) <sub>2</sub> (terpy-κ <sup>3</sup> N,N',N'')]·H <sub>2</sub> O kompleksinin IR spektrumu.....	33
Şekil 4.13. [Ni(phen-κ <sup>2</sup> N,N') <sub>3</sub> ]Cl(barb)·7H <sub>2</sub> O kompleksinin UV-vis spektrumu .....	36

Şekil 4.14. [Cu(barb-κN)(barb-κ <sup>2</sup> N,O)(phen-κ <sup>2</sup> N,N')]·H <sub>2</sub> O kompleksinin UV–vis spektrumu .....	36
Şekil 4.15. [Zn(barb-κN) <sub>2</sub> (phen-κ <sup>2</sup> N,N')]·H <sub>2</sub> O kompleksinin UV–vis spektrumu.....	37
Şekil 4.16. [Ni(barb-κ <sup>2</sup> N,O)(dpya-κ <sup>2</sup> N,N') <sub>2</sub> ]Cl·2H <sub>2</sub> O kompleksinin UV–vis spektrumu .....	38
Şekil 4.17. [Cu(barb-κ <sup>2</sup> N,O) <sub>2</sub> (dpya-κ <sup>2</sup> N,N')]·2H <sub>2</sub> O kompleksinin UV–vis spektrumu..	38
Şekil 4.18. [Zn(barb-κN) <sub>2</sub> (dpya-κ <sup>2</sup> N,N')] kompleksinin UV–vis spektrumu.....	39
Şekil 4.19. [Ni(barb-κN) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)(bpma-κ <sup>3</sup> N,N',N'')]·(barbH) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O kompleksinin UV–vis spektrumu .....	39
Şekil 4.20. [Cu(barb-κN) <sub>2</sub> (bpma-κ <sup>3</sup> N,N',N'')]·H <sub>2</sub> O kompleksinin UV–vis spektrumu..	40
Şekil 4.21. [Zn(barb-κN) <sub>2</sub> (bpma-κ <sup>3</sup> N,N',N'')]·H <sub>2</sub> O kompleksinin UV–vis spektrumu..	41
Şekil 4.22. [Ni(barb-κN) <sub>2</sub> (terpy-κN,N',N'')]·H <sub>2</sub> O kompleksinin UV–vis spektrumu.....	42
Şekil 4.23. [Cu(barb-κN)(OH <sub>2</sub> )(terpy-κ <sup>3</sup> N,N',N'')]·(barb)·H <sub>2</sub> O kompleksinin UV– vis spektrumu .....	42
Şekil 4.24. [Zn(barb-κN) <sub>2</sub> (terpy-κ <sup>3</sup> N,N',N'')]·H <sub>2</sub> O kompleksinin UV–vis spektrumu..	43
Şekil 4.25. [Ni(phen-κ <sup>2</sup> N,N') <sub>3</sub> ]Cl(barb)·7H <sub>2</sub> O kompleksinin ESI-MS kütle spektrumu ..	47
Şekil 4.26. [Cu(barb-κN)(barb-κ <sup>2</sup> N,O)(phen-κ <sup>2</sup> N,N')]·H <sub>2</sub> O kompleksinin ESI-MS kütle spektrumu .....	47
Şekil 4.27. [Zn(barb-κN) <sub>2</sub> (phen-κ <sup>2</sup> N,N')]·H <sub>2</sub> O kompleksinin ESI-MS kütle spektrumu ..	48
Şekil 4.28. [Ni(barb-κ <sup>2</sup> N,O)(dpya-κ <sup>2</sup> N,N') <sub>2</sub> ]Cl·2H <sub>2</sub> O kompleksinin ESI-MS kütle spektrumu .....	48
Şekil 4.29. [Cu(barb-κ <sup>2</sup> N,O) <sub>2</sub> (dpya-κ <sup>2</sup> N,N')]·2H <sub>2</sub> O kompleksinin ESI-MS kütle spektrumu .....	49
Şekil 4.30. [Zn(barb-κN) <sub>2</sub> (dpya-κ <sup>2</sup> N,N')] kompleksinin ESI-MS kütle spektrumu .....	49
Şekil 4.31. [Ni(barb-κN) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)(bpma-κ <sup>3</sup> N,N',N'')]·(barbH) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O kompleksinin ESI-MS spektrumu .....	50
Şekil 4.32. [Cu(barb-κN) <sub>2</sub> (bpma-κ <sup>3</sup> N,N',N'')]·H <sub>2</sub> O kompleksinin ESI-MS kütle spektrumu .....	50
Şekil 4.33. [Zn(barb-κN) <sub>2</sub> (bpma-κ <sup>3</sup> N,N',N'')]·H <sub>2</sub> O kompleksinin ESI-MS kütle spektrumu .....	51

Şekil 4.34. [Ni(barb- $\kappa N$ ) <sub>2</sub> (terpy- $\kappa^3 N, N', N''$ )]·H <sub>2</sub> O kompleksinin ESI-MS kütle spektrumu .....	51
Şekil 4.35. [Cu(barb- $\kappa N$ )(OH <sub>2</sub> )(terpy- $\kappa^3 N, N', N''$ )]barb·H <sub>2</sub> O kompleksinin ESI-MS kütle spektrumu .....	52
Şekil 4.36. [Zn(barb- $\kappa N$ ) <sub>2</sub> (terpy- $\kappa^3 N, N', N''$ )]·H <sub>2</sub> O kompleksinin ESI-MS kütle spektrumu .....	52
Şekil 4.37. [Ni(phen- $\kappa^2 N, N'$ ) <sub>3</sub> ]Cl(barb)·7H <sub>2</sub> O kompleksinin molekül yapısı.....	54
Şekil 4.38. [Ni(phen- $\kappa^2 N, N'$ ) <sub>3</sub> ]Cl(barb)·7H <sub>2</sub> O kompleksinde koordinasyon küresi dışında yer alan barb anyonlarının hidrojen bağlarıyla oluşturduğu dimerik yapıların su molekülleri ile hidrojen bağları ile oluşturduğu supramoleküler örgünün <i>c</i> eksenini üzerinden görünümü .....	55
Şekil 4.39. [Cu(barb- $\kappa N$ )(barb- $\kappa^2 N, O$ )(phen- $\kappa^2 N, N'$ )]·H <sub>2</sub> O kompleksinin molekül yapısı .....	58
Şekil 4.40. [Cu(barb- $\kappa N$ ) <sub>2</sub> (phen- $\kappa^2 N, N'$ )] kompleksinin molekül yapısı.....	59
Şekil 4.41. [Cu(barb- $\kappa N$ )(barb- $\kappa^2 N, O$ )(phen- $\kappa^2 N, N'$ )]·H <sub>2</sub> O kompleksinin hidrojen bağları ile <i>b</i> eksenini üzerinden istiflenmesi .....	60
Şekil 4.42. [Cu(barb- $\kappa N$ ) <sub>2</sub> (phen- $\kappa^2 N, N'$ )] moleküllerinin <i>c</i> eksenini üzerinden istiflenmesi .....	61
Şekil 4.43. [Zn(barb- $\kappa N$ ) <sub>2</sub> (phen- $\kappa^2 N, N'$ )]·H <sub>2</sub> O kompleksinin molekül yapısı .....	62
Şekil 4.44. [Zn(barb- $\kappa N$ ) <sub>2</sub> (phen- $\kappa^2 N, N'$ )]·H <sub>2</sub> O kompleksinin hidrojen bağları ile oluşturduğu zincirli yapının <i>b</i> eksenini üzerinden görünümü .....	63
Şekil 4.45. [Ni(barb- $\kappa^2 N, O$ )(dp $\kappa^2 N, N'$ ) <sub>2</sub> ]Cl·2H <sub>2</sub> O kompleksinin molekül yapısı .....	65
Şekil 4.46. [Ni(barb- $\kappa^2 N, O$ )(dp $\kappa^2 N, N'$ ) <sub>2</sub> ]Cl·2H <sub>2</sub> O kompleksinin hidrojen bağları ile <i>a</i> eksenini üzerinden istiflenmesi .....	66
Şekil 4.47. [Cu(barb- $\kappa^2 N, O$ ) <sub>2</sub> (dp $\kappa^2 N, N'$ )]·2H <sub>2</sub> O kompleksinin molekül yapısı .....	68
Şekil 4.48. [Cu(barb- $\kappa^2 N, O$ ) <sub>2</sub> (dp $\kappa^2 N, N'$ )]·2H <sub>2</sub> O moleküllerinin hidrojen bağları ile <i>c</i> eksenini üzerinden istiflenmesi .....	69
Şekil 4.49. [Zn(barb- $\kappa N$ ) <sub>2</sub> (dp $\kappa^2 N, N'$ )] kompleksinin molekül yapısı.....	71
Şekil 4.50. [Zn(barb- $\kappa N$ ) <sub>2</sub> (dp $\kappa^2 N, N'$ )] moleküllerinin hidrojen bağları aracılığı ile <i>c</i> eksenini üzerinden istiflenmesi .....	72
Şekil 4.51. [Ni(barb- $\kappa N$ ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)(bp $\kappa^3 N, N', N''$ )]·(barbH) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O kompleksinin molekül yapısı .....	74

Şekil 4.52. [Ni(barb-κN) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)(bpma-κ <sup>3</sup> N,N',N'')](barbH) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O moleküllerinin <i>c</i> ekseninden hidrojen bağları ile istiflenmesi .....	76
Şekil 4.53. [Cu(barb-κN) <sub>2</sub> (bpma-κ <sup>3</sup> N,N',N'')].H <sub>2</sub> O kompleksinin molekül yapısı.....	78
Şekil 4.54. [Cu(barb-κN) <sub>2</sub> (bpma-κ <sup>3</sup> N,N',N'')].H <sub>2</sub> O moleküllerinin <i>a</i> ekseninden hidrojen bağları ile istiflenmesi .....	79
Şekil 4.55. [Zn(barb-κN) <sub>2</sub> (bpma-κ <sup>3</sup> N,N',N'')].H <sub>2</sub> O kompleksinin molekül yapısı.....	81
Şekil 4.56. [Zn(barb-κN) <sub>2</sub> (bpma-κ <sup>3</sup> N,N',N'')].H <sub>2</sub> O moleküllerinin hidrojen bağları ile <i>a</i> ekseninden istiflenmesi .....	81
Şekil 4.57. [Ni(barb-κN) <sub>2</sub> (terpy-κ <sup>3</sup> N,N',N'')].H <sub>2</sub> O kompleksinin molekül yapısı.....	84
Şekil 4.58. [Ni(barb-κN) <sub>2</sub> (terpy-κ <sup>3</sup> N,N',N'')].H <sub>2</sub> O moleküllerinin hidrojen bağları ile <i>a</i> ekseninden istiflenmesi .....	85
Şekil 4.59. [Cu(barb-κN)(OH <sub>2</sub> )(terpy-κ <sup>3</sup> N,N',N'')].barb·H <sub>2</sub> O kompleksinin molekül yapısı.....	87
Şekil 4.60. [Cu(barb-κN) <sub>2</sub> (terpy-κ <sup>3</sup> N,N',N'')].H <sub>2</sub> O kompleksinin molekül yapısı .....	87
Şekil 4.61. [Cu(barb-κN)(H <sub>2</sub> O)(terpy-κ <sup>3</sup> N,N',N'')].barb·H <sub>2</sub> O moleküllerinin hidrojen bağları ile oluşturduğu zincir yapısının <i>a</i> ekseninden görünümü .....	88
Şekil 4.62. [Cu(barb-κN) <sub>2</sub> (terpy-κ <sup>3</sup> N,N',N'')].H <sub>2</sub> O moleküllerinin hidrojen bağları ile <i>a</i> ekseninden istiflenmesi .....	89
Şekil 4.63. [Zn(barb-κN) <sub>2</sub> (terpy-κ <sup>3</sup> N,N',N'')].H <sub>2</sub> O kompleksinin molekül yapısı.....	91
Şekil 4.64. [Zn(barb-κN) <sub>2</sub> (terpy-κ <sup>3</sup> N,N',N'')].H <sub>2</sub> O moleküllerinin hidrojen bağları ile <i>a</i> ekseninden istiflenmesi .....	92
Şekil 4.65. [Cu(barb-κN)(barb-κ <sup>2</sup> N,O)(phen-κ <sup>2</sup> N,N')].H <sub>2</sub> O (10µM) kompleksi ile 48 saat inkübasyon sonrası kanser hücrelerinin mikroskopik görüntüsü .....	94
Şekil 4.66. [Cu(barb-κN) <sub>2</sub> (bpma-κ <sup>3</sup> N,N',N'')].H <sub>2</sub> O (a) ve [Cu(barb-κN)(OH <sub>2</sub> )(terpy-κ <sup>3</sup> N,N',N'')].barb·H <sub>2</sub> O (b) (50µM) kompleksleri ile 48 saat inkübasyon sonrası kanser hücrelerinin mikroskopik görüntüsü.....	95

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 2.1. Barbitürik asit türevleri .....	4
Çizelge 2.2. Barbitürik asit ve sodyum barbitalin bazı fiziksel özellikleri .....	6
Çizelge 3.1. Sentezlenen komplekslerde ikincil ligant olarak kullanılan piridin bazlı ligantlar .....	16
Çizelge 4.1. Komplekslerin bazı fiziksel özellikleri .....	22
Çizelge 4.2. Komplekslerin verimi ve elemental analiz sonuçları .....	23
Çizelge 4.3. Nikel(II), bakır(II) ve çinko(II)-barb komplekslerinin önemli IR titreşimleri (cm <sup>-1</sup> ) .....	24
Çizelge 4.4. Nikel(II), bakır(II) ve çinko(II)-barb komplekslerinin UV-vis spektroskopik verileri .....	34
Çizelge 4.5. Nikel(II), bakır(II) ve çinko(II)-barb komplekslerine ait ESI-MS kütle spektrometresi verileri ( <i>m/z</i> ) ve buna karşılık gelen tahmini yapıları .....	45
Çizelge 4.6. [Ni(phen-κ <sup>2</sup> N,N') <sub>3</sub> ]Cl(barb)·7H <sub>2</sub> O kompleksine ait kristalografik veriler..	53
Çizelge 4.7. [Ni(phen-κ <sup>2</sup> N,N') <sub>3</sub> ]Cl(barb)·7H <sub>2</sub> O kompleksinin seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağları .....	56
Çizelge 4.8. [Cu(barb-κN)(barb-κ <sup>2</sup> N,O)(phen-κ <sup>2</sup> N,N')]·H <sub>2</sub> O ve [Cu(barb-κN) <sub>2</sub> (phen-κ <sup>2</sup> N,N')] komplekslerine ait kristalografik veriler .....	57
Çizelge 4.9. [Cu(barb-κN)(barb-κ <sup>2</sup> N,O)(phen-κ <sup>2</sup> N,N')]·H <sub>2</sub> O kompleksinin seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°)ve hidrojen bağları .....	59
Çizelge 4.10. [Cu(barb-κN) <sub>2</sub> (phen-κ <sup>2</sup> N,N')] kompleksinin seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°)ve hidrojen bağları .....	60
Çizelge 4.11. [Zn(barb-κN) <sub>2</sub> (phen-κ <sup>2</sup> N,N')]·H <sub>2</sub> O kompleksine ait kristalografik veriler ..	62
Çizelge 4.12. [Zn(barb-κN) <sub>2</sub> (phen-κ <sup>2</sup> N,N')]·H <sub>2</sub> O kompleksinin seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağları .....	63
Çizelge 4.13. [Ni(barb-κ <sup>2</sup> N,O)(dpya-κ <sup>2</sup> N,N') <sub>2</sub> ]Cl·2H <sub>2</sub> O kompleksine ait kristalografik veriler .....	64
Çizelge 4.14. [Ni(barb-κ <sup>2</sup> N,O)(dpya-κ <sup>2</sup> N,N') <sub>2</sub> ]Cl·2H <sub>2</sub> O kompleksinin seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağları .....	66

Çizelge 4.15. [Cu(barb- $\kappa^2N,O$ ) <sub>2</sub> (dpya- $\kappa^2N,N'$ )]·2H <sub>2</sub> O kompleksine ait kristalografik veriler.....	67
Çizelge 4.16. [Cu(barb- $\kappa^2N,O$ ) <sub>2</sub> (dpya- $\kappa^2N,N'$ )]·2H <sub>2</sub> O kompleksinin seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağları .....	69
Çizelge 4.17. [Zn(barb- $\kappa N$ ) <sub>2</sub> (dpya- $\kappa^2N,N'$ )] kompleksine ait kristalografik veriler .....	70
Çizelge 4.18. [Zn(barb- $\kappa N$ ) <sub>2</sub> (dpya- $\kappa^2N,N'$ )] kompleksinin seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağları .....	72
Çizelge 4.19. [Ni(barb- $\kappa N$ ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)(bpma- $\kappa^3N,N',N''$ )]·(barbH) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O kompleksine ait kristalografik veriler .....	73
Çizelge 4.20. [Ni(barb- $\kappa N$ ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)(bpma- $\kappa^3N,N',N''$ )]·(barbH) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O kompleksinin seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağları .....	75
Çizelge 4.21. [Cu(barb- $\kappa N$ ) <sub>2</sub> (bpma- $\kappa^3N,N',N''$ )]·H <sub>2</sub> O kompleksine ait kristalografik veriler .....	77
Çizelge 4.22. [Cu(barb- $\kappa N$ ) <sub>2</sub> (bpma- $\kappa^3N,N',N''$ )]·H <sub>2</sub> O kompleksinin seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağları .....	78
Çizelge 4.23. [Zn(barb- $\kappa N$ ) <sub>2</sub> (bpma- $\kappa^3N,N',N''$ )]·H <sub>2</sub> O kompleksine ait kristalografik veriler .....	80
Çizelge 4.24. [Zn(barb- $\kappa N$ ) <sub>2</sub> (bpma- $\kappa^3N,N',N''$ )]·H <sub>2</sub> O kompleksinin seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağları .....	82
Çizelge 4.25. [Ni(barb- $\kappa N$ ) <sub>2</sub> (terpy- $\kappa^3N,N',N''$ )]·H <sub>2</sub> O kompleksine ait kristalografik veriler .....	83
Çizelge 4.26. [Ni(barb- $\kappa N$ ) <sub>2</sub> (terpy- $\kappa^3N,N',N''$ )]·H <sub>2</sub> O kompleksinin seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağları .....	84
Çizelge 4.27. [Cu(barb- $\kappa N$ )(H <sub>2</sub> O)(terpy- $\kappa^3N,N',N''$ )]barb·H <sub>2</sub> O ve [Cu(barb- $\kappa N$ ) <sub>2</sub> (terpy- $\kappa^3N,N',N''$ )]·H <sub>2</sub> O komplekslerine ait kristalografik veriler .....	86
Çizelge 4.28. [Cu(barb- $\kappa N$ )(H <sub>2</sub> O)(terpy- $\kappa^3N,N',N''$ )]barb·H <sub>2</sub> O kompleksinin seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağları .....	88
Çizelge 4.29. [Cu(barb- $\kappa N$ ) <sub>2</sub> (terpy- $\kappa^3N,N',N''$ )]·H <sub>2</sub> O kompleksinin seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağları.....	89
Çizelge 4.30. [Zn(barb- $\kappa N$ ) <sub>2</sub> (terpy- $\kappa^3N,N',N''$ )]·H <sub>2</sub> O kompleksine ait kristalografik veriler .....	90



Çizelge 4.31.  $[\text{Zn}(\text{barb-}\kappa\text{N})_2(\text{terpy-}\kappa^3\text{N,N',N''})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin seçilmiş bağ  
uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağları .....92

Çizelge 4.32.  $[\text{Cu}(\text{barb-}\kappa\text{N})(\text{barb-}\kappa^2\text{N,O})(\text{phen-}\kappa^2\text{N,N'})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}(\text{barb-}\kappa\text{N})_2(\text{bpma-}\kappa^3\text{N,N',N''})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  ve  $[\text{Cu}(\text{barb-}\kappa\text{N})(\text{OH}_2)(\text{terpy-}\kappa^3\text{N,N',N''})](\text{barb})\cdot\text{H}_2\text{O}$   
komplekslerinin  $\text{IC}_{50}$  ( $\mu\text{M}$ ) değerleri ..... 93



## 1. GİRİŞ

Koordinasyon kimyasında geçiş metallerinin biyolojik aktif ligantlar ile oluşturduğu kompleks bileşikler son yıllarda büyük ilgi odağı olmuştur. Bu tür kompleksler üzerinde yürütülen çalışmalar bu ligantların biyolojik sistemlerde rolünün daha iyi anlaşılmasına yol açabilir ve aynı zamanda yeni metal bazlı kemoterapötik ajanların gelişimine katkıda bulunabilir. Pirimidin halkası içeren bileşikler, nükleik asitler, çeşitli vitaminler, koenzimler ve antibiyotikler gibi birçok biyolojik sistemler için önemlidir (Hueso-Urena ve ark. 2003, Refat ve ark. 2008). Farmakolojik aktivite gösteren barbitürat türevlerinden biri olan 5,5-dietilbarbitürat, sakinleştirici, ve uyku verici ilaç olarak 'Barbital, Veronal veya Diemal' ticari adıyla piyasada bulunmaktadır. 5,5-dietilbarbitüratın timin, sitozin, urasil gibi nükleobazlarla yapısal benzerlik göstermesi ve farklı metal iyonlarıyla koordinasyona girme yeteneğine sahip olması ilaç-metal etkileşimleri konusundaki çalışmaların önemini arttırmıştır.

Antikanser, antibiyotik gibi ilaçların çeşidinin çok olması kadar, etkili ve aynı zamanda yan etkilerinin asgari düzeyde olması istenir. Bu nedenle, yüksek farmakolojik özellik sunmalarına rağmen, birçok doğal ve sentetik aday ilacın deneme aşaması sonrasında kullanımını mümkün olmamıştır.

5,5- dietilbarbitüratın farklı metal iyonlarıyla oluşturduğu kompleksler literatürde rapor edilmiştir. Bu tezde 1,10-fenantrolin (phen), 2,2'-dipiridilamin (dpya), bis(2-piridilmetil)amin (bpma) ve 2,2':6',2''-terpiridin (terpy) ligantları içeren yeni nikel(II), bakır(II) ve çinko(II)-barb komplekslerinin sentezi ve yapısal karakterizasyonu amaçlanmıştır.

## 2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

### 2.1. Nikel, Bakır ve Çinkonun Genel Özellikleri

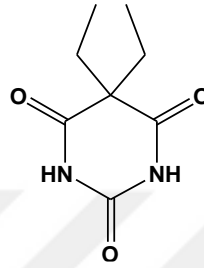
Nikel, Bakır ve Çinko birinci sıra geçiş elementleri olup periyodik tabloda sırasıyla 10. 11. ve 12. Grupta yer almaktadır. Nikel, bakır ve çinko yer kabuğunda sülfürler, oksitler, silikatlar ve arsenit cevherlerinde bulunan metallerdir. Periyodik tabloda 28. element nikel  $[Ar]3d^84s^2$  elektronik dizinine sahiptir. Nikel  $4s^2$  elektronlarını kaybederek  $Ni^{2+}$  yaygın yükseltgenme basamağını oluşturur. Ayrıca nikel bazı bileşiklerinde yaygın olmayan  $Ni^{3+}$  yükseltgenme basamağında da bulunur. Madeni para grubu olarak adlandırılan 11. Grup elementleri arasında yer alan bakır, dayanıklı ve korozyona dirençli olması nedeniyle yüzyıllardır para basımında kullanılmaktadır.  $[Ar]3d^{10}4s^1$  elektron dağılımına sahip bakır  $4s^1$  elektronunu kaybederek  $Cu^+$  ve  $3d$  orbitallerinden bir elektron kaybederek  $Cu^{2+}$  yükseltgenme basamağını oluşturur. Bakırın bu iki yükseltgenme basamağı ile birlikte bileşiklerinde yaygın olmayan  $Cu^{3+}$  iyonu da bulunur. Metalik bakır ince tel haline getirilerek yüksek voltajlı elektrik hatlarında kullanılır. Demiri korozyondan korumak amaçlı kullanılan çinko elementi  $[Ar]3d^{10}4s^2$  elektron dağılımına sahip olup başlıca yükseltgenme basamağı  $Zn^{2+}$ 'dir. Koordinasyon kimyasında nikel, bakır ve çinkonun çeşitli ligantlar ile oluşturduğu çok sayıda kompleksleri bulunmaktadır. Bu metal iyonları koordinasyon sayısı dört, beş ve altı olan çeşitli geometriye sahip koordinasyon bileşikleri oluşturur.

### 2.2. Barbitürik Asit ve Türevleri

Barbitürik asit türevleri (2,4,6-trioksopirimidin) barbitüratlar olarak bilinir. Barbitüratlar çeşitli koşullar altında sedatif, hipnotik ve antikonvülsanlar, anestezi gibi uygulamalarda kullanılan bir ilaç sınıfıdır (Doran, 1959). Örneğin, barbitürik asit yapısına sahip fenitoin (5,5-difenilhidantoin) en hipnotik ve en güçlü antikonvülsan etkili ilaç olduğu bildirilmiştir. Ayrıca, anksiyete, epilepsi ve diğer psikiyatrik bozuklukların tedavisi için kullanılmakta, duyu ve sinir uçlarını etkilediği bilinmektedir (Fillaut ve ark. 2002, Arpacı ve ark. 2005).

Barbitürik asidin sentezlenmesinden 40 sene sonra, 1904 yılında Baeyer'in öğrencilerinden Emil Fischer ve Joseph von Mering tarafından Şekil 2.1' de gösterilen 5,5-dietilbarbitürik asit ( $H_2barb$ ) sentezlendi ve araştırmalar için kullanılmaya başlandı.

Kısa bir süre sonra da bu bileşiğin uyutucu etkisi keşfedildi. Böylece H<sub>2</sub>barb, literatürdeki barbitürik asit türevleri içerisinde hipnotik amaçlı kullanılan ilk türev olarak yerini aldı. Von Mering sentezledikleri bu yeni maddeye, dünyadaki en huzurlu yer olarak kabul ettiği İtalya'nın Verona şehrinden esinlenerek 'Veronal' ismini verdi. Veronal genellikle tautomerik formda bulunabilen suda çözünürlüğü yüksek ve diğer barbitürlara göre daha hızlı etkileyen ilaçtır. Barbital ve diemal olarak da bilinen veronal, sodyum barbiturat (Nabarb) tuzu halinde ticari olarak satılmaktadır.



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

**Şekil 2.1.** 5,5-Dietilbarbitürik asidin açık yapısı ve IUPAC'a göre adlandırılması

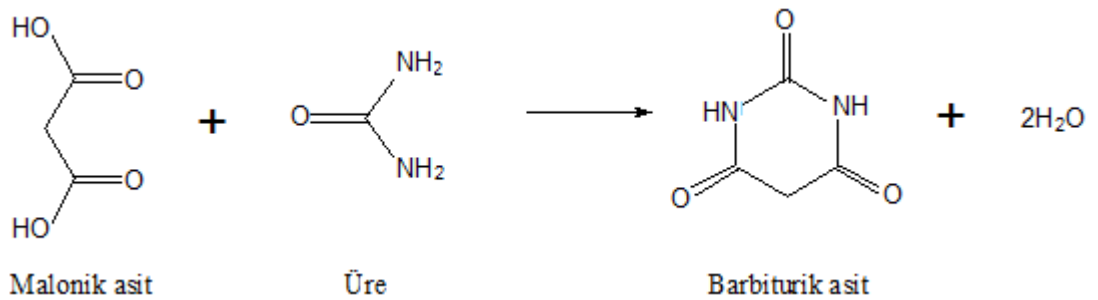
Barbitürik asit farmokolojik olarak aktif değildir, ancak 5-konumuna alkil, aril grupların bağlanmasıyla oluşan türevleri aktiftir (Doran, 1959). Beyindeki sinir sinyallerini inhibe ederek merkezi sinir sistemini etkileyen barbitürlar, uzun süreli, kısa-orta süreli ve çok kısa süreli olmak üzere üç farklı şekilde etki etmektedirler. 1900'lü yılların başından günümüze kadar tıbbi açıdan aktif birçok (2500'den fazla) barbitürik asit türevi sentezlendi, ancak piyasaya yaklaşık 50 türev sürüldü (Morvay ve ark. 1969). Bu türevlerden bazıları Çizelge 2.1'de belirtilmiştir.

**Çizelge 2.1.** Barbitürük asit türevleri

Bileşik	R5	R5'	IUPAC Adı
Allobarbital	CH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub>	5,5-diallylbarbiturate
Amobarbital	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5-ethyl-5-isopentylbarbiturate
Aprobarbital	CH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5-allyl-5-isopropylbarbiturate
Alphenal	CH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	5-allyl-5-phenylbarbiturate
Barbital	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	5,5-diethylbarbiturate
Brallobarbital	CH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CBrCH <sub>2</sub>	5-allyl-5-(2-bromo-allyl)barbiturate
Bentobarbital	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CHCH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	5-ethyl-5-(1-methylbutyl)barbiturate
Phenobarbital	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	5-ethyl-5-phenylbarbiturate
Sekobarbital	CH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub>	CHCH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	5-[(2R)-pentan-2-yl]-5-prop-2-enylbarbiturate

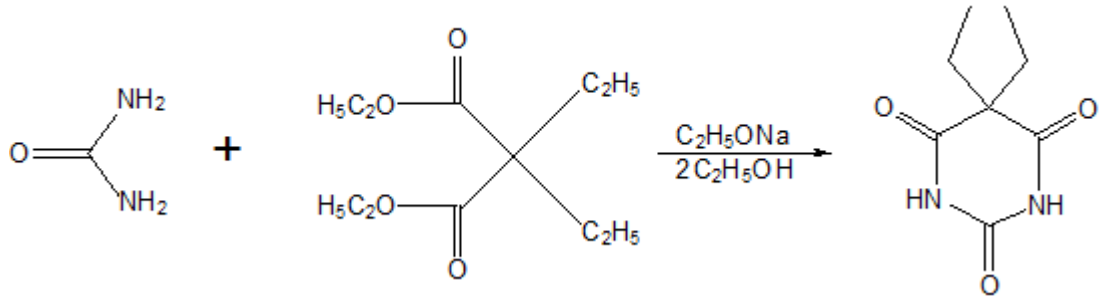
### 2.3. Barbitürük Asit ve Türevlerinin Sentezi, Karakterizasyonu

Barbitürük asit ilk kez 1864 yılında Alman kimyacı Adolf von Baeyer tarafından ürenin malonik asit ile tepkimesi sonucu sentezlendi (Baeyer, 1864). Hidroksipirimidin yapısında olan barbitürük asidin sentez şeması Şekil 2.2' de gösterilmektedir.



**Şekil 2.2.** Barbitürük asidin sentezi

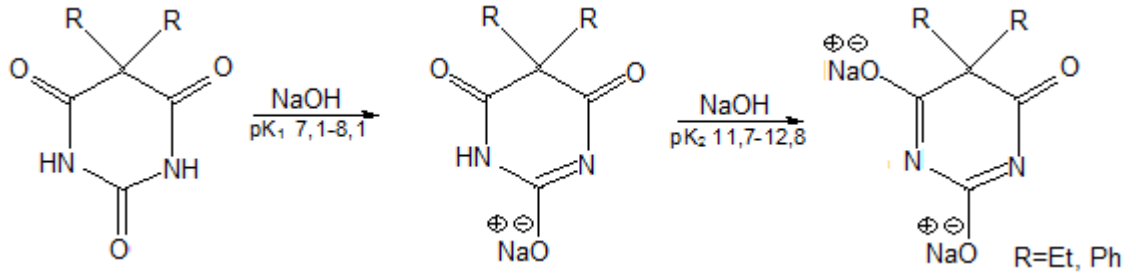
Barbitürük asit türevlerinin hazırlanmasında genellikle kondenzasyon tepkimeleri kullanılmaktadır. Bu tepkimeler, asidik, nötr veya bazik ortamda gerçekleştirilebilir. Veronal, sodyum etoksit varlığında, dietil malonik ester ile ürenin kondenzasyon tepkimesi sonucu hazırlanır (Şekil 2.3).



**Şekil 2.3.** 5,5-Dietilbarbitürik asidin sentezi

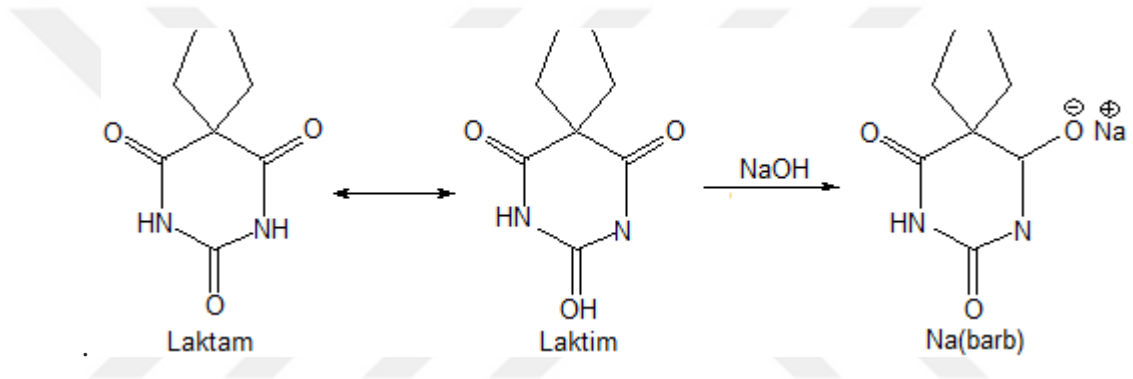
Dihidrat şeklindeki barbitürik asidin ( $H_2\text{barb} \cdot 2H_2O$ ) sulu çözeltide kristal halinde bulunduğu 1864 yılında Baeyer tarafından (Baeyer, 1864) rapor edildi ve daha sonra dihidrat (Jeffrey ve ark. 1961) ve susuz barbitürik asidin ( $H_2\text{barb}$ ) kristal yapısı belirlendi (Bolton, 1963). Lewis ve grubu deneysel ve kuramsal bir çalışma sonucu barbitürik asidin hidrojen bağı oluşturabilen çeşitli potansiyele sahip verici ve alıcı atomlar dizisi bağlama motiflerini veren bir molekül olarak bulunduğunu ortaya koymuştur (Lewis ve ark. 2004). Barbitürik asit ve türevleri sulu çözeltide kolayca kristallenir ve susuz ortamda  $100^\circ\text{C}$  'de kurutma yöntemi ile toz olarak elde edilir. Alkol ve aseton içinde çok az çözünürken çoğu apolar sıvılar içinde çözünmez (Bolton, 1963).

Barbitürik asidin UV spektroskopik çalışması sulu çözeltilerde tautomerinin diokso tautomerik (asidik ortamda) veya triokso tautomerik (bazik ortamda) formda olduğunu göstermektedir (Foye ve ark. 1995). Barbitüratların sulu çözeltide asitliliği substitent sayısına bağlıdır. Barbitürik asit ( $pK_a = 4,12$ ) 5,5-disubstitüe barbitürik asit türevlerine ( $pK_a = 7,1-8,1$ ) nispeten daha güçlü asittir (Elderfield 1950, Berking ve ark. 1971). 5,5-Disubstitüte barbitürik asit türevleri daha çok triokso tautomerik formunda bulunduğu için zayıf asitlerdir. Ancak bu barbitüratların bazlar ile oluşturduğu tuzların  $pK_a$  değeri 11,7-12,7 aralığında ikinci iyonizasyonu da görülebilir (Butler ve ark. 1955). Güçlü bir baz kullanılarak 5,5-disubstite barbitürik asit türevlerinin mono- ve dialkali metal tuzları hazırlanabilir.



**Şekil 2.4.** Disubstitüe barbitürik asidin pH'a bağlı mono- ve dianyon yapısı

5,5-dietilbarbitüratın sodyum tuzu, sodyum 5,5-dietilbarbitürat (Nabarb) 5,5-dietilbarbitürik asit sulu çözeltisinin sodyum hidroksit ile nötralizasyonu ve daha sonra alkol eklenerek çöktürülmesi sonucu hazırlanır (Fisher ve Mering, 1903) (Şekil 2.5).



**Şekil 2.5.** Na(barb)'in sentezi

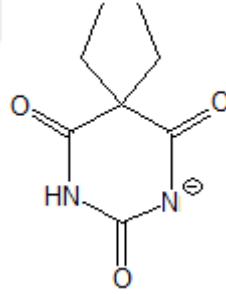
Sodyum 5,5-dietilbarbitüratın Na(barb) kristal yapısı 1971 yılında Berking ve Craven tarafından belirlendi (Berking ve Craven, 1971).

**Çizelge 2.2.** Barbitürik asit ve sodyum barbitalın bazı fiziksel özellikleri

	Barbitürik asit	5,5-Dietilbarbitürik asit	Na(barb)
	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Na
Molekül Ağırlığı	128,09 g mol <sup>-1</sup>	184,19 g mol <sup>-1</sup>	206,18 g mol <sup>-1</sup>
Erime Noktası	250–252 °C	188–192 °C	395 °C
Suda Çözünürlüğü	11,45 g/L (25 °C)	7,69 g/L (20 °C)	200 g/L (20 °C)

## 2.4. Ligant Olarak Barbitürat

5,5-Dietilbarbitürik asit ilk kez 1931 yılında Zwicker tarafından ligant olarak kullanılmıştır (Zwicker, 1931). Daha sonra barbitürik asitin yirmiden fazla türevinin ligant olarak kullanıldığı çalışma rapor edildi (Levi ve Hubley 1956). Barbitüratların koordinasyon kimyasında ligant olarak önem kazanması yapılan çalışmaların sayısını arttırdı. İçinde barbitürat bulunan ilaçların, piridinli ortamda bakır(II)sülfat ile reaksiyona girip  $[Cu(barb)_2(py)_2]$  şeklinde katı ve renkli bir kompleks oluşturması, barbitüratın kalitatif ve kantitatif tayin edilebilme özelliğini ortaya çıkardı (Zwicker, 1931). Metal barbitürat kompleksleri IR spektroskopisi ile karakterize edildi (Levi ve Hubley 1956, Umberger ve ark. 1952, Percy ve ark. 1974). İlaçların komplekslerdeki koordinasyonları IR spektrumlarına göre açıklandı. Fakat yapılan X-ışını kristal çalışmaları barbitüratların metal atomuna protonunu kaybetmiş azot üzerinden koordine olduğu anlaşıldı. Sulu çözeltide kolayca iyonlarına ayrılan sodyum barbital, negatif yüklü barbitürat (barb) anyonunu meydana getirir (Şekil1.6).



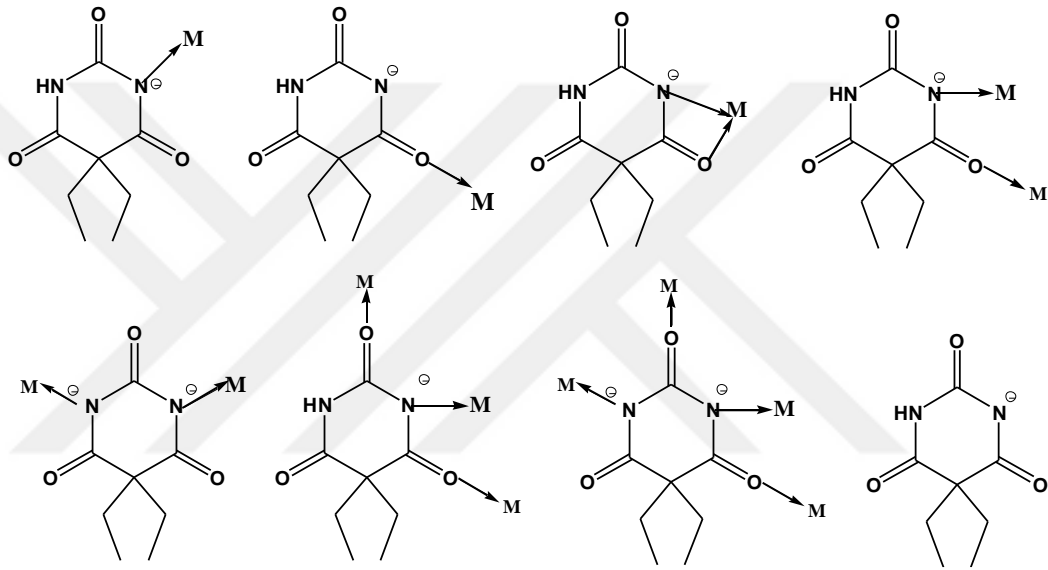
**Şekil 2.6.** Barbitürat anyonu

Barbitürat pirimidin halkasında yer alan negatif yüklü azot atomları ve ortaklanmamış elektron çiftlerine sahip üç karbonil (CO) grubu oksijeni ile kolay koordinasyon yapabilecek bir liganttır. Böylece tüm bu verici gruplarını kullanarak metal iyonlarına kolayca koordine olabilir. 1931 yılından günümüze kadar çeşitli metal iyonları ile koordinasyon bileşikleri sentezlenen barb ligantının metal iyonuna farklı koordine olması sonucu çok yönlü bir ligant olduğu ortaya çıkmıştır. 2014 yılında Mahmudov ve ark. tarafından rapor edilen derlemede barb ligantlarının tüm koordinasyon bileşikleri hakkında ayrıntılı bilgi verilmiştir (Mahmudov ve ark. 2014).



Metal-barb komplekslerinin sentezlenmesi üzerine yapılan çalışmalar göstermiştir ki, seçilen metal iyonunun koordinasyon sayısı, ligantların büyüklüğü (sterik engelli) ve deneysel koşullar gibi faktörlere bağlı olarak, barb ligantı çok değişik koordinasyon türleri sergilemektedir. Literatürde bu farklı koordinasyon şekilleri gösteren metal-barb örneklerine sıkça rastlanmaktadır.

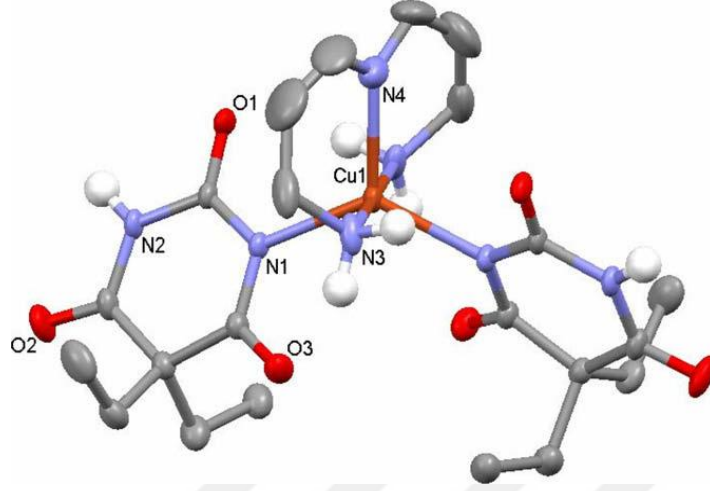
Barb ligantının şimdiye kadar gözlenen sekiz farklı koordinasyon şekli bulunmaktadır. Bu sekiz farklı koordinasyon şeklinin metal iyonuna bağlanma şeması Şekil 2.7’de verilmiştir.



**Şekil 2.7.** Barb ligantının farklı koordinasyon şekilleri

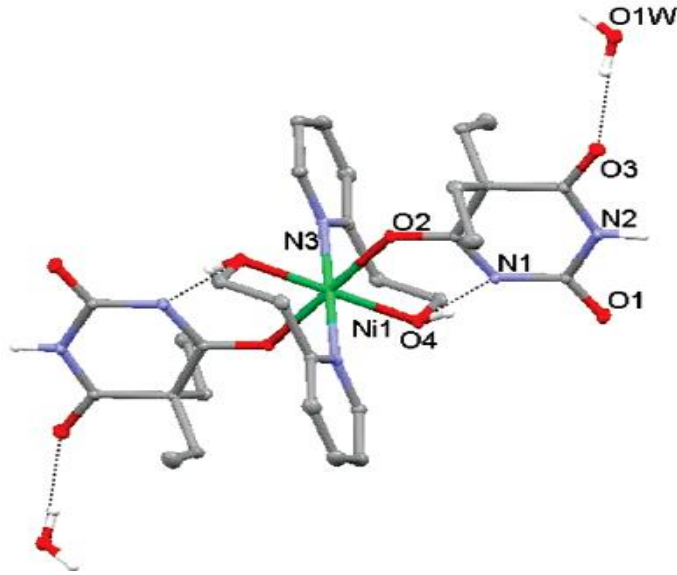
Kristal yapıları aydınlatılan bazı metal barbiturat komplekslerine ait örnekler Şekil 2.8–2.14’ de belirtilmektedir. Barb ligantının en yaygın koordinasyon şekli negatif yüklü azot atomu üzerinden metal iyonuna tek dişli olarak bağlanmasıdır (Şekil 2.7.a). Barb ligantının bu koordinasyon şekli metal iyonunun sert veya yumuşak asitliğine de bağlı olarak değişmektedir. Pd(II) ve Pt(II) iyonları gibi yumuşak asitler her zaman negatif yüklü azot atomunu tercih ederken, Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) gibi sert ve orta sertlikteki asitlerde koordinasyon şekli değişmektedir. Literatürde yer alan farklı metal iyonları içeren barb kompleksinde barb ligantı bu koordinasyon türünü göstermektedir (Mahmudov ve ark. 2014). Şekil 2.8’de iki barb ligantının bakır(II) iyonuna negatif yüklü azot atomu üzerinden koordine olduğu  $[\text{Cu}(\text{barb})_2(\text{bapa})]$  (bapa = bis(3-aminopropil)amin) kompleksi örnek verilmiştir. Komplekste iki barb ligantı ve iki dişli

bapa ligantı bakır(II) iyonu çevresinde bozulmuş üçgen çiftpiramit geometriyi oluşturmaktadır (Yılmaz ve ark. 2009).



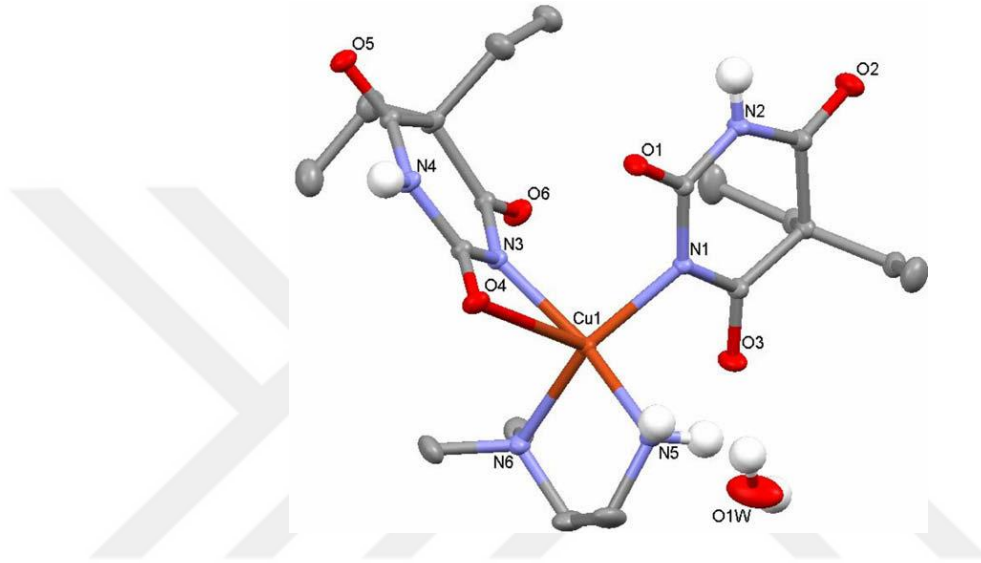
**Şekil 2.8.** [Cu(barb)<sub>2</sub>(bapa)] kompleksinin molekül yapısı

Barb ligantı negatif yüklü azot atomu yerine karbonil oksijenini kullanarak da (Şekil 2.7.b) tek dişli ligant olarak davranabilir. [Ni(barb-O)<sub>2</sub>(hepy)]·2H<sub>2</sub>O (hepy = 2-hidroksietil)piridin) kompleksinde iki barb ligantı da karbonil grubu oksijeni üzerinden nikel(II) iyonuna koordine olmaktadır (Şekil 2.9). Barb ligantının bu koordinasyon şekli literatürde gözlenen tek örnektir. İki barb ligantı ve iki dişli hepy ligantı nikel(II) iyonu çevresinde oktahedral geometriyi tamamlamaktadır (Yılmaz ve ark. 2011).



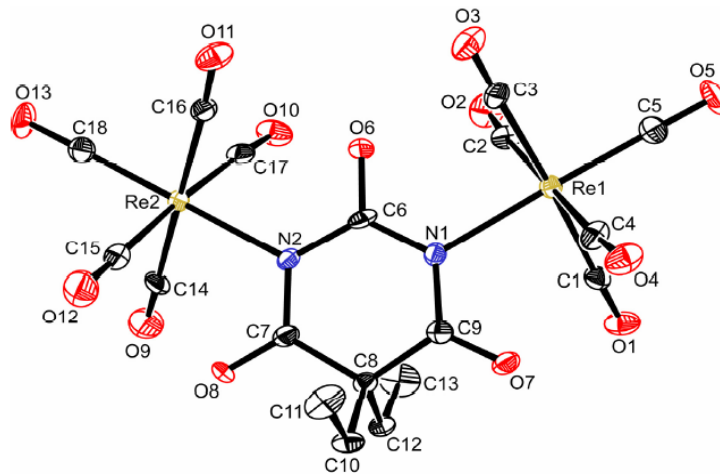
**Şekil 2.9.** [Ni(barb-O)<sub>2</sub>(hepy)]·2H<sub>2</sub>O kompleksinin molekül yapısı

Barb ligantının negatif yüklü azot ve karbonil grubu oksijeni üzerinden metal iyonuna iki dişli olarak koordine olduğu koordinasyon şekline de literatürde sık rastlanır.  $[\text{Cu}(\text{barb})_2(\text{dmen})] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  (dmen = N,N'-dimetiletilendiamin) kompleksinde bir barb ligantı tek dişli davranarak azot üzerinden koordine olurken ikinci barb ligantı ise azot ve oksijen üzerinden iki dişli davranarak bakır(II) iyonuna bağlanmaktadır (Şekil 2.10). İki dişli dmen ligantı ile birlikte iki barb ligantı bakır(II) iyonu çevresinde bozulmuş kare piramit yapıyı oluşturmaktadır (Yılmaz ve ark. 2009).



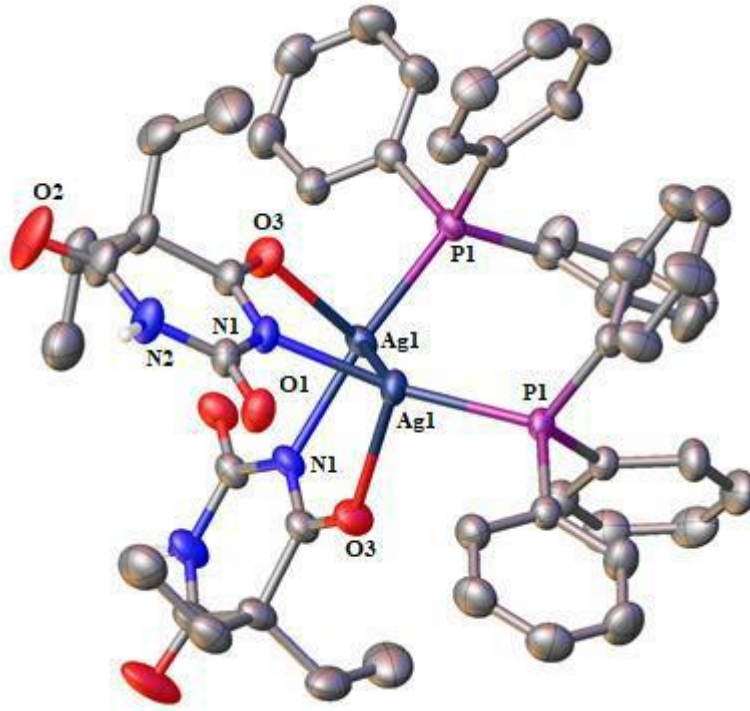
Şekil 2.10.  $[\text{Cu}(\text{barb})_2(\text{dmen})] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin molekül yapısı

Barb ligantının protonunu kaybetmiş iki azot atomu üzerinden iki Re(I) iyonu arasında köprü şeklinde koordine olduğu koordinasyon şekli rapor edilmiştir (Şekil 2.11) (Haque ve ark. 2009).



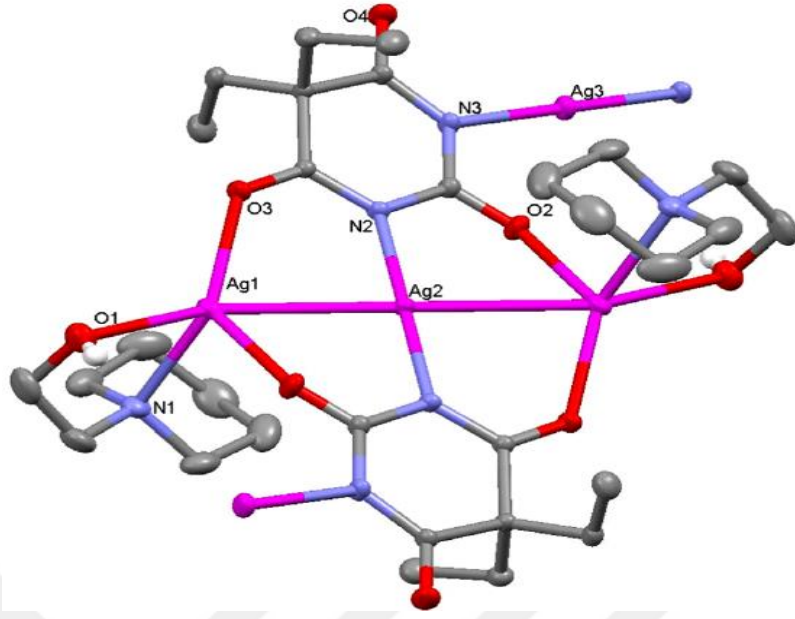
Şekil 2.11.  $\{\text{Re}(\text{CO})_5\}_2(\text{barb})$  kompleksinin molekül yapısı

Barb ligantının protonunu kaybetmiş azot ve karbonil grubu oksijeni üzerinden iki metal iyonu arasında köprü oluşturduğu koordinasyon şekli  $[Ag(\mu\text{-barb})(PPh_3)]_2$  ( $PPh_3$  = trifenilfosfin) kompleksinde görülmektedir. Dimerik bir yapıya sahip komplekste barb ligantları protonunu kaybetmiş azot ve karbonil grubu oksijeni üzerinden gümüş(I) iyonları arasında köprü konumunda olup, iki fosfin ligantı da iki gümüş(I) iyonuna fosfor ucundan koordine olmaktadır. Gümüş(I) iyonu çevresinde T-şekli geometriyi oluşturmaktadır (Şekil 2.12) (Yılmaz ve ark. 2017a).



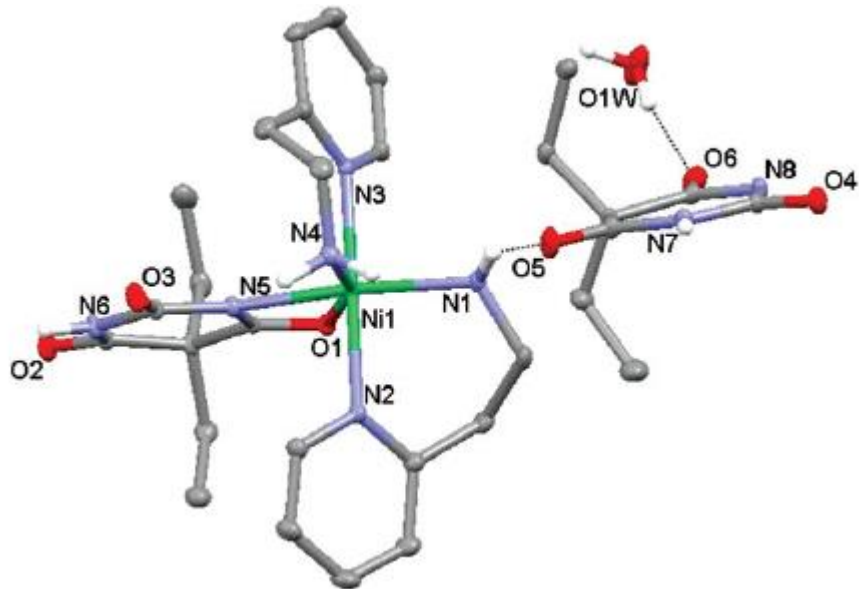
**Şekil 2.12.**  $[Ag(\mu\text{-barb})(PPh_3)]_2$  kompleksinin molekül yapısı

Çok yönlü ligant olarak bilinen barb ligantının diğer bir koordinasyon şekline örnek Şekil 2.13'te görülen  $[Ag_2(\text{barb})(\text{pipet})]_n$  kompleksidir. Kompleksteki dianyon halindeki barb ligandı dört Ag(I) merkezine iki negatif yüklü N ucu ve iki C=O oksijeni üzerinden koordine olan, dört dişli köprü ligant özelliğindedir. Komplekste üç farklı çevreye sahip Ag(I) iyonu bulunduğu görülmektedir. Ag1, N ve C=O oksijen atomları tarafından sarılmış, bozulmuş tetrahedral geometriye sahiptir. Ag2 ve Ag3 ise AgN2 şeklinde bozulmuş doğrusal geometridedirler (Yılmaz ve ark. 2010).



**Şekil 2.13.**  $[Ag_2(barb)(pipet)]_n$  kompleksinin molekül yapısı

Barb ligandının koordinasyon küresinin dışında yer aldığı komplekse örnek Şekil 2.14'de görülen  $[Ni(barb-N,O)(aepy)_2](barb) \cdot H_2O$  (aepy = (2-aminoetil)piridin) kompleksidir. Kompleks yapısında bir barb ve iki aepy ligandı iki dişli olarak nikel(II) iyonuna koordine olurken ikinci barb ligandı tamamlayıcı iyon olarak koordinasyon küresinin dışında yer almaktadır (Yılmaz ve ark. 2011).



**Şekil 2.14.**  $[Ni(barb-N,O)(aepy)_2](barb) \cdot H_2O$  kompleksinin molekül yapısı

## 2.5. Metal Barbitürat Komplekslerinin Biyolojik Aktiviteleri

Son yıllarda metal komplekslerinin biyolojik aktivite özellikleri üzerinde araştırma çalışmalarının arttığını söyleyebiliriz. 5,5-dietilbarbitüratın timin, sitozin, urasil gibi nükleobazlar ile yapısal benzerliği ve klinikte bir ilaç olarak kullanılması sentezlenen metal-barb komplekslerinin biyolojik aktivite özellikleri çalışmalarının artmasına sebep olmaktadır. Literatürde farklı metal iyonları içeren metal-barb komplekslerinin antikanser, antimikrobiyal etkiye sahip olduğunu görmek mümkündür. [Pd(barb- $\kappa N$ )<sub>2</sub>(dpya- $\kappa^2 N, N$ )], [Pd( $\mu$ -barb- $\kappa^2 N, O$ )<sub>2</sub>(ppy- $\kappa^2 N, C$ )<sub>2</sub>] (Icel ve ark. 2015a), [Pd(barb- $\kappa N$ )(bpma- $\kappa^3 N, N'N''$ )]Cl·H<sub>2</sub>O, [Pd(barb- $\kappa N$ )(terpy- $\kappa^3 N, N'N''$ )]NO<sub>3</sub>·0,5H<sub>2</sub>O (Icel ve ark. 2015b), [Ag(barb)(PCy<sub>3</sub>)]·MeCN (Yılmaz ve ark. 2017a) kompleksleri farklı kanser hücre soylarına da yüksek sitotoksik etki sergilemektedir. Sitotoksikite, bir bileşiğin hücrelere karşı toksik olabilme yeteneğidir. Yani, sitotoksik bileşikler hücrelerin gelişip çoğalmasını önler veya kontrollü bir şekilde ölüme (apoptozis) neden olurlar (Elmore, 2007). Kanser tedavisinde kullanılan ilaçların çoğu DNA ve RNA sentezini bozarak etki etmektedir. Bu ilaçların genellikle platin bileşikler olması günümüzde non-platin bileşiklerin de kansere karşı etkili olabilme özellikleri üzerinde araştırma yapmaya neden olmuştur. Araştırmalarda metal komplekslerinin antikanser özellikleri özellikle cisplatin, karboplatin gibi platin bileşenli ilaçlarla karşılaştırılarak değerlendirilmektedir.

Ayrıca, Ag(I)-barb komplekslerinden [Ag(barb)(PPh<sub>3</sub>)]<sub>2</sub> (Yılmaz ve ark. 2017a) ve [Ag<sub>2</sub>(barb)<sub>2</sub>( $\mu$ -dppe)(DMSO)<sub>2</sub>] (Yılmaz ve ark. 2017b) komplekslerinin Ag(I) iyonlarından kaynaklı belirli bakterilerde yüksek antimikrobiyal etki sergilediği belirlenmiştir.

## 2.6. Çalışmanın Amacı

Komplekslerde merkezi metal iyonu olarak kullanılan nikel(II), bakır(II) ve çinko(II) iyonlarının canlılarda önemli metaller olarak bulunması nedeniyle yeni komplekslerin sentezlenmesi, yapılarının aydınlatılması ve özelliklerinin belirlenmesi üzerine yapılan çalışmaların önemi artmaktadır. Literatürde Ni(II), Cu(II) ve Zn(II)-barb ve çok dişli piridin bazlı ligantlar içeren komplekslerin sayısının az olması bu tez çalışmasında yeni Ni(II), Cu(II) ve Zn(II)-barb ve çok dişli piridin bazlı ligantlar içeren komplekslerin sentezlenerek literatüre kazandırılması amaçlanmıştır. Bu çalışmada ikincil ligantlar

olarak iki dişli 1,10-fenantrolin (phen) ve 2,2'-dipiridilamin (dpya), üç dişli bis(2-piridilmetil)amin (bpma), 2,2':6',2''-terpiridin (terpy) ligantlarını kullanarak farklı Ni(II), Cu(II) ve Zn(II)-barb komplekslerinin sentezlenmesi, sentezlenen komplekslerin elementel analiz, IR spektroskopisi ve tek kristal X-ışını kırınım çalışmaları ile yapılarının aydınlatılması, iletkenlik, manyetik ve antikanser özelliklerinin araştırılması amaçlanmıştır.



### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Materyaller

Komplekslerin sentezinde Merck, Sigma ve Aldrich marka  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 1,10-fenantrolin, 2,2'-dipiridilamin, bis(2-piridilmetil)amin ve 2,2',6',2''-terpiridin, çözücü olarak da ultra saflıkta su, metanol, etanol, 2-propanol, DMSO (dimetilsülfoksit) ve DMF (dimetilformamit) kullanıldı.

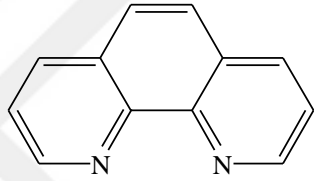
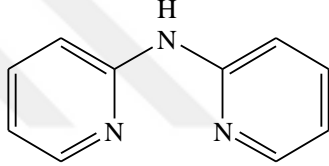
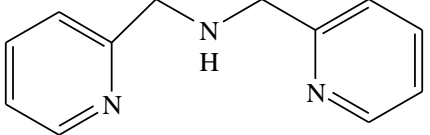
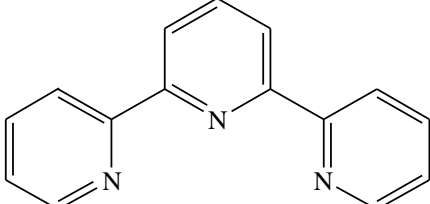
#### 3.2. Kullanılan Cihazlar

1. Komplekslerin elementel (C, H ve N) analizleri Costech marka Elementel Analiz cihazı ile BUTAL'de (TÜBİTAK Bursa Test ve Analiz Laboratuvarı) yapıldı.
2. FT-IR spektrumları  $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$  frekans aralığında Perkin Elmer FT-IR Spectrometer spektrofotometresi ile Bursa Uludağ Üniversitesi Kimya Bölümünde alındı.
3. UV-vis soğurma spektrumları Bursa Uludağ Üniversitesi Kimya Bölümünde Perkin Elmer Lambda 35 UV-vis spektrofotometresi ile 200 ile 700 nm dalga boyu aralığında tarandı.
4. Manyetik duyarlılık ölçümleri Sherwood magnetik duyarlılık cihazı ile belirlendi.
5. Komplekslerin molar iletkenlikleri, oda sıcaklığında MeOH:H<sub>2</sub>O (1:1) ( $10^{-3}\text{M}$ ) çözeltisi hazırlanıp HI 5521 marka iletkenlik cihazı kullanılarak gerçekleştirildi.
6. Erime noktaları, kapiler yardımı ile BUCHI 560 erime noktası tayin cihazı kullanılarak belirlendi.
7. Komplekslerin elektrosprey iyonlaştırma kütle spektrometre (ESI-MS) spektrumları, Bruker Daltonics Microtof II-ESI-TOF cihazı kullanılarak TÜBİTAK MAM'da (Marmara Araştırma Merkezi) MeOH çözeltisinde alındı.
8. Sentezlenen komplekslerin tek kristal X-ışınları Dokuz Eylül Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde alındı. Verilerin toplanmasında grafit monokromatörlü ( $\lambda = 0,71073\text{Å}$ ) Eos CCD dedektörlü Rigaku-Oxford Xcalibur difraktometresi kullanıldı. Tüm yapılar direkt metotlar kullanılarak çözüldü ve  $F^2$  ye bağlı tam matris en küçük kareler yöntemine uygun olarak rafine edildi.



9. Komplekslerinin sitotoksik aktiviteleri, prostat kanseri (DU145), insan meme (MCF-7), insan akciğer karsinomu (A549), insan kolon kanser (HT-29) soyları üzerine sitotoksik aktiviteleri incelenmiştir. Antikanser aktivite çalışmalarında SRB ve ATP yöntemi ile 564 nm referans aralığında Multiskan FC, spectrophotometer (FLASH Scan S12, Analytik Jena) marka cihaz ile mikropalakalar kullanılarak çözeltilerin optik dansiteleri ölçülüp, IC50 değerleri ise GraphPad Prism yazılımı kullanılarak Bursa Uludağ Üniversitesi Tıbbi Biyoloji Bölümünde belirlendi.

**Çizelge 3.1.** Sentezlenen komplekslerde ikincil ligant olarak kullanılan piridin bazlı ligantlar

Ligantlar	MK (g/mol)	Formül	Kimyasal Yapı
1,10-Fenantrolin	180,21	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	
2,2'-Dipiridilamin	171,20	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub>	
Bis(2-piridilmetil)amin	199,25	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub>	
2,2':6',2''-Terpiridin	233,27	C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub>	

### 3.3. Komplekslerin Sentezi

#### [Ni(phen- $\kappa^2N,N'$ )<sub>3</sub>]Cl(barb)·7H<sub>2</sub>O

#### {Tris1,10-fenantrolinnikel(II)barbitüratklorür heptahidrat}:

Phen (1,10-fenantrolin) (0,75 mmol, 0,1486 g) ligantının etanoldaki (30 mL) çözeltisine NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (0,25 mmol, 0,0594 g) sulu (10 mL) çözeltisi eklendi, 55 °C'de bir saat

kariştırıldıktan sonra son hacmi 10 mL kalıncaya kadar evaporatörde uğurularak su banyosunda soğutuldu. 10 mL soğuk etanol:su (1:1) karişımı ęözeltiye eklendi. Pembe ęözeltiye Na(barb) (0,25 mmol, 0,0515 g) sulu (5 mL) ęözeltisi ilave edildi ve 60 °C’de 45 dakika kariştırıldı. Pembe ęözelti süzüldü, on gün sonra pembe renkli tek kristaller elde edildi.

**[Cu(barb- $\kappa$ N)(barb- $\kappa^2$ N,O)(phen- $\kappa^2$ N,N’)]·H<sub>2</sub>O ve [Cu(barb- $\kappa$ N)<sub>2</sub>(phen- $\kappa^2$ N,N’)]:**

**{Bis(barbitürato)1,10-fenantrolinbakır(II) monohidrat} ve**

**{Bis(barbitürato)1,10-fenantrolinbakır(II)}:**

CuCl<sub>2</sub> (0,067 g, 0,5 mmol) (10 mL) sulu ęözeltisine Na(barb) (0,21 g, 1 mmol) (10 mL) sulu ęözeltisi damla damla eklenerek oluşan koyu mavi ęözeltiye oda sıcaklığında etanol içerisindeki phen (1,10’-fenantrolin) (0,0991 g, 0,5 mmol) (10 mL) ligantı eklendi. ęözeltinin rengi daha da koyulaştı. 40 °C’de bir saat kariştırılan ęözelti süzülerek kristallenmeye bırakıldı. Oda sıcaklığında bir haftadan sonra mavi ve mor renkli tek kristaller elde edildi.

**[Zn(barb- $\kappa$ N)<sub>2</sub>(phen- $\kappa^2$ N,N’)]·H<sub>2</sub>O**

**{Bis(barbitürato)1,10-fenantrolinçinko(II) monohidrat}:**

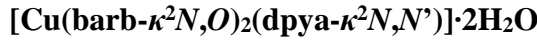
ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (0,1437 g, 0,5 mmol) sulu (10 mL) ęözeltisine Na(barb) (0,21 g, 1 mmol) sulu (10 mL) ęözeltisi eklendi. Bu ęözelti oda sıcaklığında kariştırıldığında hafif sütümsü ęözelti oluştu. Etanol içerisindeki phen (0,0991 g, 0,5 mmol) (10 mL) sütümsü ęözeltiye damlatılarak eklendi. ęözelti 40 °C’de bir saat boyunca kariştırıldı. Sütümsü ęözeltiye 2-propanol ve DMSO (1:5) eklendi. ęözelti süzülerek oda sıcaklığında kristallenmeye bırakıldı ve beş gün sonra renksiz kristaller elde edildi. Kristaller ęözeltiden uzaklaştırıldığında parlaklığını kaybetti. Bu nedenle mat kristaller DMSO (5mL) içerisinde tekrar kristallenmeye bırakıldı. Üç ay sonra renksiz tek kristaller elde edildi.

**[Ni(barb- $\kappa^2$ N,O)(dpya- $\kappa^2$ N,N’)<sub>2</sub>]Cl·2H<sub>2</sub>O**

**{Barbitüratobis(2,2’-dipiridilamin)nikel(II)klorür dihidrat}:**

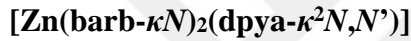
NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (0,237 g, 1 mmol) su:2-propanol (1:1) karişımındaki (10 ml) ęözeltisine Na(barb) (2 mmol, 0,412 g) sulu (5 mL) ęözeltisi eklendi. Oluşan yeşil ęözeltiye dpya (2,2’-dipiridilamin) (1 mmol, 0,1711 g) ligandının etanoldaki (5 mL) ęözeltisi damlatılarak eklendi. Mor renkli bir bulanık ęözelti elde edildi. Elde edilen ęözeltiye 10

mL DMSO:su (2:1) karışımı eklendi ve 50 °C'te 1 saat karıştırıldı, berrak mor çözelti elde edildi. Çözelti süzülerek 10 mL kalıncaya kadar su banyosunda uçuruldu ve kristallenmeye bırakıldı. İki hafta sonra mor renkli tek kristaller elde edildi.



**{Bis(barbitürato)2,2'-dipiridilaminbakır(II) dihidrat}:**

CuCl<sub>2</sub> (0,067 g, 0,5 mmol) sulu (10 mL) çözeltisine Na(barb) (0,21 g, 1 mmol) ligantının sulu (10 mL) çözeltisi eklenerek oda sıcaklığında karıştırıldığında mavi çözelti oluştu. Dpya (2,2'-dipiridilamin) (0,0856 g, 0,5 mmol) ligantı etanol (10 mL) çözülerek mavi çözeltiye damlatılarak eklendi ve yeşil çözelti elde edildi. Oluşan yeşil çözelti 40 °C'de 30 dakika karıştırıldığında yeşil çökelekler oluştu. Yeşil katı süzülerek oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı. Katı 10 mL su: etanol(1:1) karışımında çözüldü ve 1 hafta sonra yeşil renkli tek kristaller elde edildi.



**{Bis(barbitürato)2,2'-dipiridilaminçinko(II)}:**

Dpya (2,2'-dipiridilamin) ligantı içeren çinko(II)-5,5-dietilbarbitürat kompleksi [Cu(barb)<sub>2</sub>(dpya)]·2H<sub>2</sub>O kompleksinde kullanılan yöntem ile sentezlendi. Berrak renksiz çözelti oda sıcaklığında bir hafta bekletildi ve renksiz tek kristaller elde edildi. Elde edilen kristaller çözüldükten sonra uzaklaştırıldığında mat görünüm aldı. Matlaşan kristaller DMSO'da (5 mL) çözülerek kristallenmeye bırakıldı. 1 hafta sonra renksiz tek kristaller elde edildi.



**{Akuabis(barbitürato)bis(2-piridilmetil)aminnikel(II)bis(barbitürikasit)**

**monohidrat}:** Su:2-propanol (1:1) karışımındaki NiCl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (0,7128 g, 3 mmol) çözeltisine bpma (660 µL, 3mmol) ligantının etanoldaki çözeltisi damlatılarak eklendi. Pembe çözeltiye Na(barb) (0,618 g, 3 mmol) sulu çözeltisi eklenince bulanık pembe çözelti oluştu. 5 mL DMSO ile berraklaştırılan çözelti 60 °C'de 2 saat karıştırıldıktan sonra su banyosunda 10 mL kalıncaya kadar uçuruldu ve süzülerek kristallenmeye bırakıldı. İki gün sonra mor renkli tek kristaller elde edildi.



**{Bis(barbitürato)bis(2-piridilmetil)aminbakır(II) monohidrat}:**

Bpma içeren bakır(II)–5,5-dietilbarbitürat kompleksi  $[\text{Cu}(\text{barb})_2(\text{dpya})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kompleksinde kullanılan yöntem ile sentezlendi. Koyu mavi çözeltilerden bir hafta içerisinde mavi tek kristaller elde edildi.



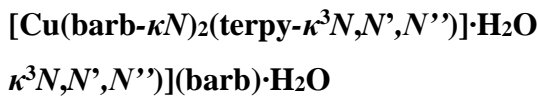
**{Bis(barbitürato)bis(2-piridilmetil)aminçinko(II) monohidrat}:**

Bpma içeren çinko(II)–5,5-dietilbarbitürat kompleksi  $[\text{Cu}(\text{barb})_2(\text{dpya})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kompleksinde kullanılan yöntem ile sentezlendi. Berrak çözelti oda koşullarında 5 gün bekletildiğinde beyaz toz oluştu. Beyaz tozun tek kristalleri bir haftadan sonra 2-propanol:DMSO (1:5) karışımından elde edildi.

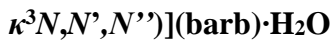
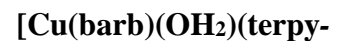


**{Bis(barbitürato)2,2':6,2''terpiridinnikel(II) monohidrat}:**

$\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,118 g, 0,5 mmol) su:2-propanol (1:1) (10 mL) karışımındaki çözeltilere 2-propanol içerisindeki terpy (2,2':6,2''-terpiridin) ligandı (10 mL) eklendi. Oluşan sarı berrak çözelti oda sıcaklığında üç hafta bekletildiğinde yeşil renk aldı. Yeşil çözeltilere  $\text{Na}(\text{barb})$  (0,5 mmol, 0,1031 g) sulu (5 mL) çözeltisi eklenerek 50 °C'te 1 saat karıştırıldı ve berrak yeşil çözelti elde edildi. Çözelti süzülerek kristallenmeye bırakıldı. Beş gün sonra yeşil renkli tek kristaller oluştu.



ve



**{Bis(barbitürato)2,2':6,2''terpiridinbakır(II) monohidrat} ve**

**{Akvabarbitürato2,2':6,2''terpiridinbakır(II) barbitürat monohidrat}:**

Terpy içeren bakır(II)–5,5-dietilbarbitürat kompleksi  $[\text{Cu}(\text{barb})_2(\text{dpya})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kompleksinde kullanılan yöntem ile sentezlendi. Yeşil çözelti oda sıcaklığında bir hafta bekletildiğinde açık yeşil ve koyu yeşil renkli tek kristaller elde edildi.



**{Bis(barbitürato)2,2':6,2''terpiridinçinko(II) monohidrat}:**

Terpy içeren çinko(II)–5,5-dietilbarbitürat kompleksi  $[\text{Cu}(\text{barb})_2(\text{dpya})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kompleksinde kullanılan yöntem ile sentezlendi. Sarı ve hafif sütümsü çözelti 2-

propanol ve DMSO (1:5) karışımı ile berraklaştırıldı. Sarı berrak çözeltilerden beş gün sonra elde edilen mat kristaller 2-propanolda (5 mL) çözülerek tekrar kristallenmeye bırakıldı. Oda sıcaklığında iki gün bekletildiğinde açık sarı renkli tek kristaller elde edildi.

### **3.4 Sitotoksosite Çalışmaları**

Sülforodamin *B* (SRB) sitotoksosite testi ilaç hassasiyeti yüksek prostat kanseri (DU145), insan meme (MCF-7), insan akciğer karsinomu (A549), insan kolon kanser (HT-29) soyları üzerinde hücresel protein miktarı baz alınarak uygulanmıştır. Toksikite taramasında her bir kompleksten 20 µM kullanılmıştır. Her bir kuyucukta  $5 \times 10^3$  tane hücre olup bu hücreler komplekslerle 48 saat boyunca inkübe edilmiştir. Kompleksler ile inkübe edildikten sonra hücre kuyularına 200 µL %50' lik trikloroasetik asit eklenmiş, plaklar 4°C 'da 1 saat bekletildikten sonra musluk suyu ile 5 kez yıkanmış ve havada kurutulmuştur. TCA ile sabitlenen hücreler %0,4' lük SRB ile 30 dakika boyanmış ve bu süre sonunda bağlanmamış boya %1' lik asetik asid ile uzaklaştırılmıştır. Daha sonra proteine bağlanmış boya tris bazında çözülmüş ve 10 dakika karıştırılmıştır. Her bir plakanın 564 nm'deki absorbans değeri spektrometre ile kaydedilmiştir. Sağkalım oranı, test/kontrol absorbansı % 'si olarak hesaplanmıştır.

## 4. BULGULAR ve TARTIŞMA

### 4.1. Komplekslerin Sentezi ve Fiziksel Özellikleri

Sentezlenen komplekslerin renk, erime (bozunma) sıcaklığı, molekül ağırlığı ve molar iletkenlik gibi bazı fiziksel özellikleri Çizelge 3.1'de verilmiştir. Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin tek kristalleri renkli olup Zn(II) kristallerinin tümü renksiz ve şeffaftır. Sentezlenen komplekslerin elementel analiz sonuçları ve yüzde verimleri Çizelge 3.2' de görülmektedir. Komplekslerin hepsi kristal halinde elde edildi ve yapıları X-ışını kırınımı yöntemiyle aydınlatıldı. Komplekslerin MeOH, DMSO, DMF, MeOH:su veya EtOH:su (1:1) karışımı gibi çözücülerdeki çözünürlükleri oldukça yüksektir. Ni(II) kompleksleri bu çözücülerle birlikte suda da çözünmektedir. Sentezlenen komplekslerin bir kısmında erime gözlenirken diğerleri ise bozunma göstermektedir. Komplekslerin iletkenlik değerleri oda sıcaklığında  $1 \times 10^{-3}$  M MeOH çözeltisinde ölçüldü. Çizelge 4.1 'de görüldüğü gibi bazı kompleksler MeOH çözeltisinde düşük molar iletkenlik değerine sahiptirler. Literatürde yer alan bir çalışmada, MeOH içerisindeki komplekslere ait molar iletkenliğin  $80 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1} \text{cm}^2$ ' den düşük olması durumunda iletkenlik göstermediği belirtilmiştir (Geary 1971). Buna göre sentezlenen komplekslerin iletkenlik değerleri değerlendirildi. Komplekslerin MeOH içerisindeki molar iletkenlikleri sırası ile  $38-152 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1} \text{cm}^2$  aralığında değişim göstermektedir. Piridin bazlı ligantlar içeren Pd(II) ve Pt(II)-barb komplekslerinde gözlenen iletkenlik değerleri de benzerdir (Icel, ve ark. 2015a,b). Buna göre piridin bazlı ligantlı nikel(II), bakır(II) ve çinko(II) komplekslerinin bazıları çözelti içerisinde elektrolit davranışı sergiledikleri yani iyonlaştıkları söylenebilir. Sentezlenen nikel(II) ve bakır(II) iyonları içeren barb komplekslerinde  $\text{Ni}^{2+}$  ve  $\text{Cu}^{2+}$  metal iyonları sırasıyla  $3d^8$  ve  $3d^9$  elektron dizilişine sahiptir. Orbitallerinde eşleşmemiş elektronlar bulunduğundan bu kompleksler paramanyetik özellik göstermektedir. Çizelge 4.2'de verilen manyetik momentleri komplekslerin taşıdığı eşleşmemiş elektronları için hesaplanan spin manyetik momentleriyle oldukça uyumlu olduğu gözlenmiştir.

**Çizelge 4.1.** Komplekslerin bazı fiziksel özellikleri

Kompleksler	Renk	E.N. (°C)	MK (g/mol)	$\Lambda_M$ ( $1 \times 10^{-3}$ ) (MeOH)	$\mu$ (BM)
[Ni(phen- $\kappa^2N,N'$ ) <sub>3</sub> ]Cl(barb)·7H <sub>2</sub> O C <sub>44</sub> H <sub>49</sub> ClN <sub>8</sub> O <sub>10</sub> Ni	Pembe	268	944,07	152	2,99
[Cu(barb- $\kappa N$ )(barb- $\kappa^2N,O$ )(phen- $\kappa^2N,N'$ )]·H <sub>2</sub> O C <sub>28</sub> H <sub>32</sub> N <sub>6</sub> O <sub>7</sub> Cu	Mavi (bozunma)	318	628,14	43	1,76
[Zn(barb- $\kappa N$ ) <sub>2</sub> (phen- $\kappa^2N,N'$ )]·H <sub>2</sub> O C <sub>28</sub> H <sub>32</sub> N <sub>6</sub> O <sub>7</sub> Zn	Renksiz	310	629,99	42	–
[Ni(barb- $\kappa^2N,O$ )(dpya- $\kappa^2N,N'$ ) <sub>2</sub> ]Cl·2H <sub>2</sub> O C <sub>28</sub> H <sub>33</sub> ClN <sub>8</sub> O <sub>5</sub> Ni	Mor	320	655,76	101	3,06
[Cu(barb- $\kappa^2N,O$ )(dpya- $\kappa^2N,N'$ )]·2H <sub>2</sub> O C <sub>26</sub> H <sub>35</sub> N <sub>7</sub> O <sub>8</sub> Cu	Yeşil (bozunma)	218	637,16	44	1,75
[Zn(barb- $\kappa N$ ) <sub>2</sub> (dpya- $\kappa^2N,N'$ )] C <sub>26</sub> H <sub>31</sub> N <sub>7</sub> O <sub>6</sub> Zn	Renksiz	340	602,97	40	–
[Ni(barb- $\kappa N$ ) <sub>2</sub> (OH <sub>2</sub> )(bpma- $\kappa^3N,N',N''$ )]·2Hbarb·H <sub>2</sub> O C <sub>45</sub> H <sub>66</sub> N <sub>11</sub> O <sub>14</sub> Ni	Mor	230	1028,7	41	2,83
[Cu(barb- $\kappa N$ ) <sub>2</sub> (bpma- $\kappa^3N,N',N''$ )]·H <sub>2</sub> O C <sub>28</sub> H <sub>37</sub> N <sub>7</sub> O <sub>7</sub> Cu	Mavi	154	647,19	65	1,65
[Zn(barb- $\kappa N$ ) <sub>2</sub> (bpma- $\kappa^3N,N',N''$ )]·H <sub>2</sub> O C <sub>28</sub> H <sub>37</sub> N <sub>7</sub> O <sub>7</sub> Zn	Renksiz	255	649,02	47	–
[Ni(barb- $\kappa N$ ) <sub>2</sub> (terpy- $\kappa^3N,N',N''$ )]·H <sub>2</sub> O C <sub>31</sub> H <sub>35</sub> ClN <sub>7</sub> O <sub>7</sub> Ni	Yeşil	360	676,37	58	2,95
[Cu(barb- $\kappa N$ )(OH <sub>2</sub> )(terpy- $\kappa^3N,N',N''$ )](barb)·H <sub>2</sub> O C <sub>31</sub> H <sub>37</sub> N <sub>7</sub> O <sub>8</sub> Cu	Koyu yeşil (bozunma)	210	699,22	94	1,56
[Zn(barb- $\kappa N$ ) <sub>2</sub> (terpy- $\kappa^3N,N',N''$ )]·H <sub>2</sub> O C <sub>31</sub> H <sub>35</sub> N <sub>7</sub> O <sub>7</sub> Zn	Açık sarı	280	683,03	38	–

**Çizelge 4.2.** Komplekslerin verimi ve elementel analiz sonuçları<sup>a</sup>

Kompleksler	% Bileşim			% Verim
	C	H	N	
[Ni(phen- $\kappa^2N,N'$ ) <sub>3</sub> ]Cl(barb)·7H <sub>2</sub> O	55,98 (55,82)	5,23 (5,39)	11,87 (11,65)	82
[Cu(barb- $\kappa N$ )(barb- $\kappa^2N,O$ )(phen- $\kappa^2N,N'$ )·H <sub>2</sub> O	53,54 (53,40)	5,13 (5,24)	13,38 (13,50)	85
[Zn(barb- $\kappa N$ ) <sub>2</sub> (phen- $\kappa^2N,N'$ )·H <sub>2</sub> O	53,38 (53,28)	5,12 (5,19)	13,34 (13,39)	90
[Ni(barb- $\kappa^2N,O$ )(dpya- $\kappa^2N,N'$ ) <sub>2</sub> ]Cl·2H <sub>2</sub> O	51,28 (51,07)	5,07 (5,26)	17,09 (17,31)	76
[Cu(barb- $\kappa^2N,O$ ) <sub>2</sub> (dpya- $\kappa^2N,N'$ )·2H <sub>2</sub> O	49,01 (48,72)	5,54 (5,70)	15,39 (15,57)	85
[Zn(barb- $\kappa N$ ) <sub>2</sub> (dpya- $\kappa^2N,N'$ )	51,79 (51,60)	5,18 (5,36)	16,26 (16,45)	88
[Ni(barb- $\kappa N$ ) <sub>2</sub> (OH <sub>2</sub> )(bpma- $\kappa^3N,N',N''$ )·2H <sub>2</sub> O	51,37 (51,55)	6,17 (6,05)	14,98 (15,16)	68
[Cu(barb- $\kappa N$ ) <sub>2</sub> (bpma- $\kappa^3N,N',N''$ )·H <sub>2</sub> O	51,96 (51,77)	5,76 (5,88)	15,15 (15,30)	75
[Zn(barb- $\kappa N$ ) <sub>2</sub> (bpma- $\kappa^3N,N',N''$ )·H <sub>2</sub> O	51,82 (51,46)	5,75 (5,98)	15,11 (15,42)	91
[Ni(barb- $\kappa N$ ) <sub>2</sub> (terpy- $\kappa^3N,N',N''$ )·H <sub>2</sub> O	55,05 (55,15)	5,22 (5,37)	14,50 (14,35)	72
[Cu(barb- $\kappa N$ )(OH <sub>2</sub> )(terpy- $\kappa^3N,N',N''$ )(barb)·H <sub>2</sub> O	53,25 (53,41)	5,33 (5,61)	14,02 (14,37)	87
[Zn(barb- $\kappa N$ ) <sub>2</sub> (terpy- $\kappa^3N,N',N''$ )·H <sub>2</sub> O	54,51 (54,25)	5,16 (5,38)	14,35 (14,60)	71

<sup>a</sup>Hesaplanan değerler parantez içinde verilmiştir

#### 4.2. İnfrared (FTIR) Çalışmaları

Çift dişli ve üç dişli piridin bazlı ligantlar içeren nikel(II), bakır(II) ve çinko(II) barbitürat komplekslerine ait IR spektrumları Şekil 4.1–4.12’de yer alırken, spektrumlardaki bazı karakteristik soğurma bantları ise Çizelge 4.3’de listelenmiştir.

Metal-5,5-dietilbarbitürat komplekslerinin IR spektrumlarından yararlanarak yapılan yapısal tartışmalarda öncelikle karbonil ve amin gruplarının gerilme titreşimleri dikkate alınır. Karbonil grubu oksijenlerinin metal merkezi etrafındaki koordinasyon küresine veya amin gruplarının hidrojen bağına katılıp katılmadığı, ilgili gerilme titreşimlerinin



daha düşük dalga sayısına kaymasıyla takip edilir. Na(barb)'ın IR spektrumu incelendiğinde karbonil soğurma bantları 1750, 1714, 1700  $\text{cm}^{-1}$ 'de, amin grubu soğurma bandı ise 3250  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenmektedir. Karakteristik (CH) ve (CN) titreşimleri ise 1470-1250  $\text{cm}^{-1}$  aralığında görülür (Levi ve Hubley 1956).

**Çizelge 4.3.** Nikel(II), bakır(II) ve çinko(II)–barb komplekslerinin önemli IR titreşimleri ( $\text{cm}^{-1}$ )<sup>a</sup>

Kompleks	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{CH})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C=C})$
[Ni(phen- $\kappa^2N,N'$ ) <sub>3</sub> ]Cl(barb)·7H <sub>2</sub> O	3392şy	3258şy	3063z 2969z	1683o 1646ş 1627o	1558ş 1516ş	1427ş
[Cu(barb- $\kappa N$ )(barb- $\kappa^2N,O$ )(phen- $\kappa^2N,N'$ )]·H <sub>2</sub> O	3497o	3170z	3071z 2967z 2937o	1708z 1674ş	1519ş	1409ş
[Zn(barb- $\kappa N$ ) <sub>2</sub> (phen- $\kappa^2N,N'$ )]·H <sub>2</sub> O	3607z	3173o	3068o 2972o 2934o 2876o	1717o 1681çş 1520ş	1601ş	1456ş
[Ni(barb- $\kappa^2N,O$ )(dpya- $\kappa^2N,N'$ ) <sub>2</sub> ]Cl·2H <sub>2</sub> O	3573y 3443y	3359z 3177z	3063z 3013z 2980z 2936z	1705ş 1682ş 1635çş	1581ş 1539ş	1470çş
[Cu(barb- $\kappa^2N,O$ ) <sub>2</sub> (dpya- $\kappa^2N,N'$ )]·2H <sub>2</sub> O	3501şy	3286o 3215z	3085z 2972ş 2939z	1712ş 1696ş 1674çş	1608çş 1587çş	1482çş
[Zn(barb- $\kappa N$ ) <sub>2</sub> (dpya- $\kappa^2N,N'$ )]	–	3323z 3211z	3048o 2968z 2936z	1717o 1671çş 1653ş	1611çş 1588çş	1486çş
[Ni(barb- $\kappa N$ ) <sub>2</sub> (OH <sub>2</sub> )(bpma- $\kappa^3N,N',N''$ )]·2Hbarb·H <sub>2</sub> O	3579o 3427o	3345z 3195o	3072z 2967z 2936z 2854o	1700çş 1668ş 1647ş	1581ş	1430ş 1362çş
[Cu(barb- $\kappa N$ ) <sub>2</sub> (bpma- $\kappa^3N,N',N''$ )]·H <sub>2</sub> O	3559o 3487z	3264ş 3187o	3063z 2978z 2937z 2879z	1713ş 1664ş 1653ş	1584çş	1565çş 1442z

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

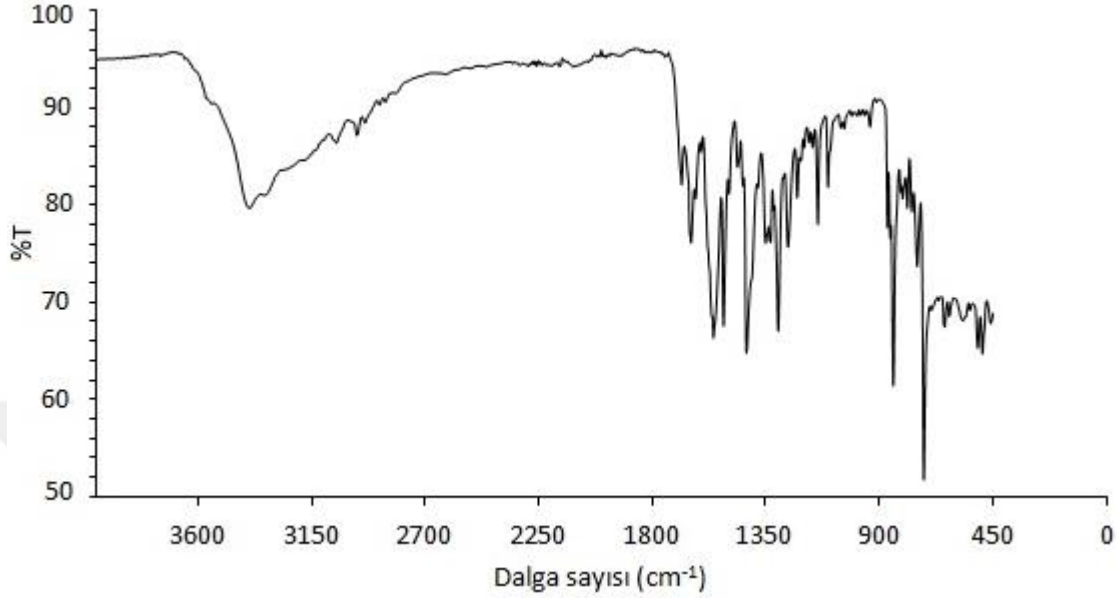
Kompleks	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{CH})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{C})$
[Zn(barb- $\kappa\text{N}$ ) <sub>2</sub> (bpma- $\kappa^3\text{N},\text{N}',\text{N}''$ )]·H <sub>2</sub> O	3564o 3484z	3270z 3193o	3075z 3029z 2967z 2936z	1718o 1674ş	1599çş	1405ş
[Ni(barb- $\kappa\text{N}$ ) <sub>2</sub> (terpy- $\kappa^3\text{N},\text{N}',\text{N}''$ )]·H <sub>2</sub> O	3552y 3477z	3184o	3054o 2971o 2933z 2878çz	1714o 1679ş 1660ş	1584çş	1441ş
[Cu(barb- $\kappa\text{N}$ )(OH <sub>2</sub> )(terpy- $\kappa^3\text{N},\text{N}',\text{N}''$ )](barb)·H <sub>2</sub> O	3547o 3584z	3150z	3091z 3029z 2968z	1709o 1687ş 1646ş	1589çş	1410ş
[Zn(barb- $\kappa\text{N}$ ) <sub>2</sub> (terpy- $\kappa^3\text{N},\text{N}',\text{N}''$ )]·H <sub>2</sub> O	3560o 3490z	3185o	3066z 2970z 2932çz 2878z	1717o 1680ş 1665ş	1595çş	1454ş

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

Sentezlenen Ni(II), Cu(II) ve Zn(II)-barb komplekslerine ait IR spektrumlarında kristal suyundan kaynaklanan (OH) gerilme titreşimlerine ait bant maksimumları 3425 cm<sup>-1</sup> üzerinde gözlenmektedir. Komplekslerin yapısında bulunan barb ligantına ait karakteristik bantlar amin (NH) ve karbonil (C=O) gruplarından kaynaklanmaktadır. Sentezlenen komplekslerde barb'ın NH soğurma bandı 3146–3258 cm<sup>-1</sup> arasında gözlenmektedir. Barb ligantının farklı çevrelere sahip üç karbonil grubuna ait titreşim bantları 1633–1718 cm<sup>-1</sup> arasında birbirinden farklı frekanslarda soğurma yapmaktadır. Bazı durumlarda barb ligantının karbonil grubuna ait bantların örtüşmesi sonucu üç soğurma bandı yerine iki soğurma bandı da gözlenebilmektedir (Çizelge 4.3). Aromatik ve alifatik CH gerilme titreşimleri ise zayıf bantlar şeklinde 2966–3085 cm<sup>-1</sup> aralığında, ligantların aromatik halkalarına ait C=N ve C=C grupları sırasıyla 1538–1627cm<sup>-1</sup> ve 1410–1558 cm<sup>-1</sup> aralığında soğurma yapmaktadır.

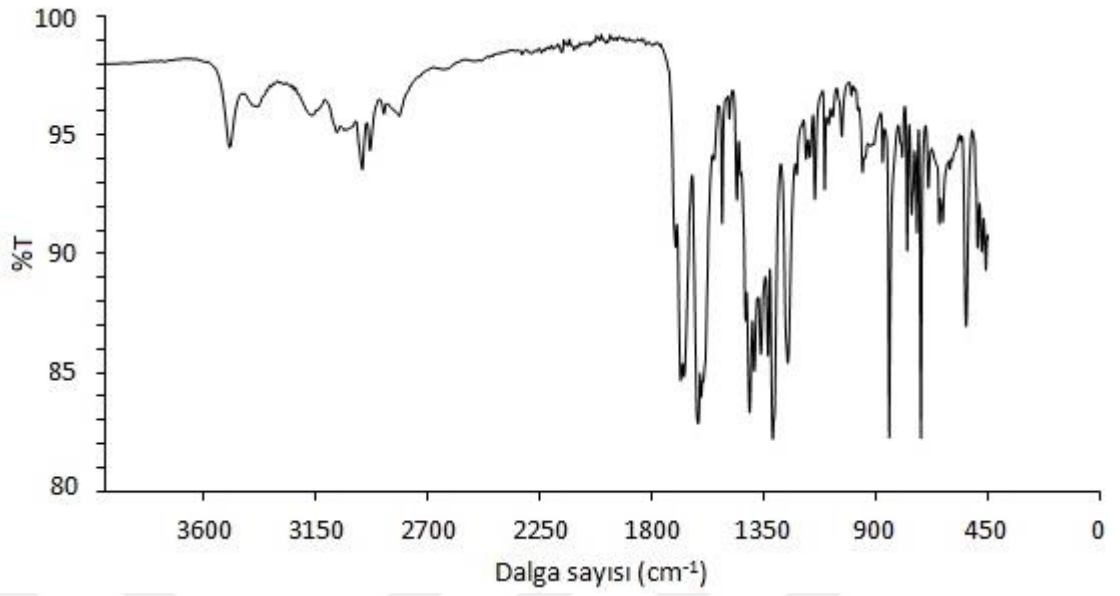
Şekil 4.1'de barb ligandının koordinasyon küresinin dışında tamamlayıcı iyon olarak katıldığı [Ni(phen- $\kappa^2\text{N},\text{N}'$ )<sub>3</sub>]Cl(barb)·7H<sub>2</sub>O kompleksine ait IR spektrumu görülmektedir. 3390 cm<sup>-1</sup> üzerinde görülen yayvan absorpsiyon bandı yapıdaki su molekülünün  $\nu(\text{OH})$  titreşimine aittir. Barb'a ait amin grubu soğurma bandı zayıf olarak 3258 cm<sup>-1</sup>' de görülmektedir. 1683, 1646, 1627 cm<sup>-1</sup>' de görülen üç şiddetli ve orta soğurma bantlar barb ligantına ait  $\nu(\text{CO})$  grubu gerilme titreşimlerine aittir. 1558, 1516 cm<sup>-1</sup>' deki bant

şiddetli  $\nu(\text{CN})$  gerilme titreşimine,  $1500 \text{ cm}^{-1}$  in altındaki bantlar ise C-C ve C-H soğurmalarına aittir.

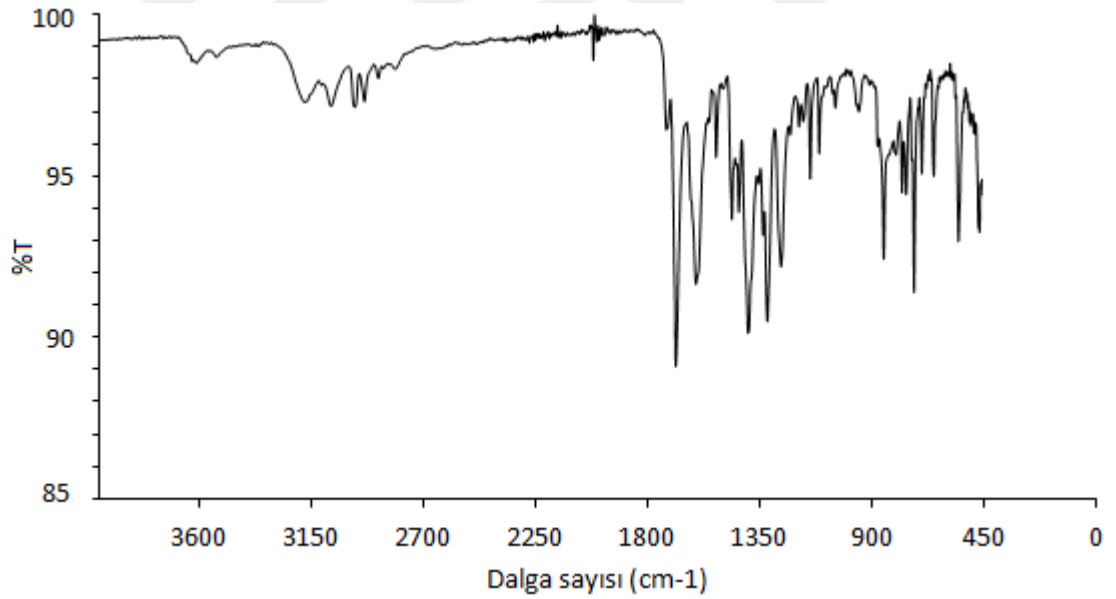


**Şekil 4.1.**  $[\text{Ni}(\text{phen-}\kappa^2\text{N,N}')_3]\text{Cl}(\text{barb})\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin IR spektrumu

Şekil 4.2 ve 4.3'de sırasıyla  $[\text{Cu}(\text{barb-}\kappa\text{N})(\text{barb-}\kappa^2\text{N,O})(\text{phen-}\kappa^2\text{N,N}')]\cdot\text{H}_2\text{O}$  ve  $[\text{Zn}(\text{barb-}\kappa\text{N})_2(\text{phen-}\kappa^2\text{N,N}')]\cdot\text{H}_2\text{O}$  komplekslerinin IR spektrumları verilmektedir.  $3497 \text{ cm}^{-1}$  ve  $3607 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülen orta ve zayıf absorpsiyon bantlar komplekslerdeki  $\text{H}_2\text{O}$  moleküllerinin  $\nu(\text{OH})$  gerilme titreşimlerine aittir. İki kompleksin barb'a ait  $\nu(\text{NH})$  gerilme titreşimleri sırasıyla  $3170 \text{ cm}^{-1}$  ve  $3173 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir. Her iki komplekste görülen  $2934\text{--}3071 \text{ cm}^{-1}$  aralığındaki zayıf titreşimler, komplekslerdeki  $\nu(\text{CH})$  gerilme titreşimlerine aittir.  $1674\text{--}1717 \text{ cm}^{-1}$  aralığındaki iki şiddetli gerilme titreşimi ise komplekslerdeki barb ligantlarının karakteristik  $\nu(\text{CO})$  grup titreşimlerine aittir.



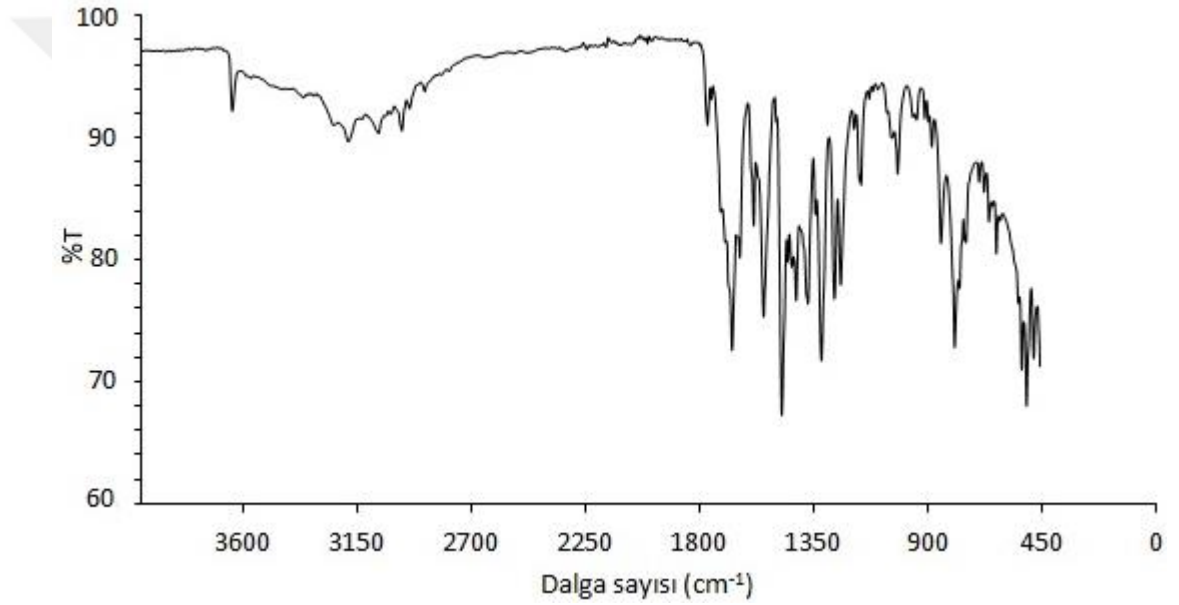
Şekil 4.2.  $[\text{Cu}(\text{barb-}\kappa\text{N})(\text{barb-}\kappa^2\text{N},\text{O})(\text{phen-}\kappa^2\text{N},\text{N}')]\cdot\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin IR spektrumu



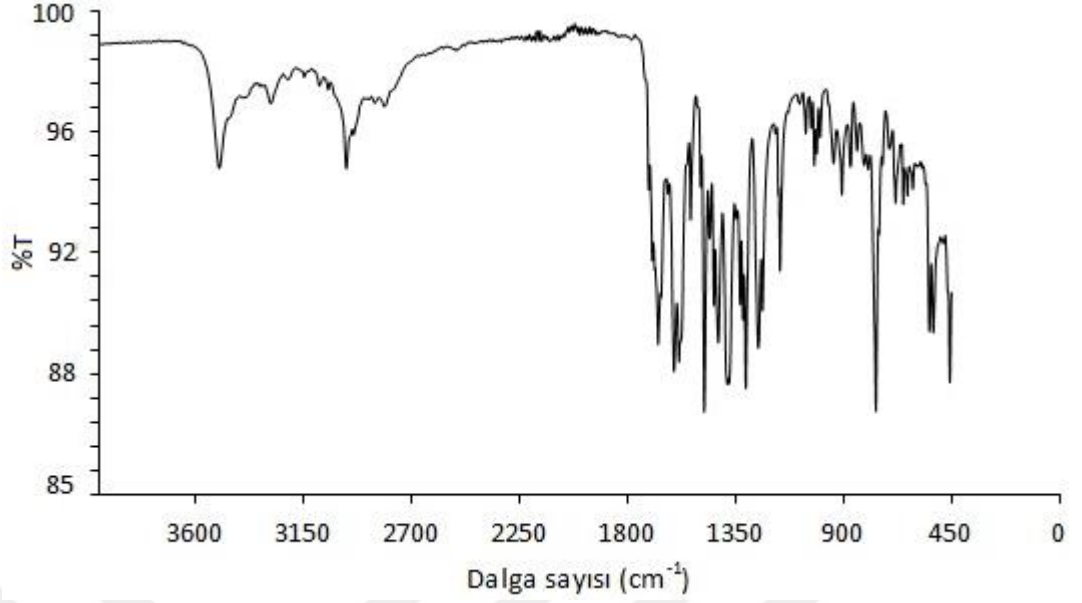
Şekil 4.3.  $[\text{Zn}(\text{barb-}\kappa\text{N})_2(\text{phen-}\kappa^2\text{N},\text{N}')]\cdot\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin IR spektrumu

Şekil 4.4 ve 4.5'de sırasıyla  $[\text{Ni}(\text{barb-}\kappa^2\text{N},\text{O})(\text{dpya-}\kappa^2\text{N},\text{N}')_2]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ve  $[\text{Cu}(\text{barb-}\kappa^2\text{N},\text{O})_2(\text{dpya-}\kappa^2\text{N},\text{N}')]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  komplekslerinin IR spektrumları verilmektedir. Komplekslerdeki  $\text{H}_2\text{O}$  moleküllerinin  $\nu(\text{OH})$  gerilme titreşimleri  $3400\text{ cm}^{-1}$ 'in üzerinde

yayvan absorpsiyon bantlar şeklinde görülmektedir. İki kompleksin dpya ligandına ait  $\nu(\text{NH})$  gerilme titreşimleri sırasıyla  $3359 \text{ cm}^{-1}$  ve  $3286 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülürken, barb ligandına ait  $\nu(\text{NH})$  gerilme titreşimleri  $3177 \text{ cm}^{-1}$  ve  $3215 \text{ cm}^{-1}$ 'de orta şiddetli bantlar şeklinde görülmektedir. Her iki komplekste görülen  $2936\text{--}3085 \text{ cm}^{-1}$  aralığındaki zayıf titreşimler, komplekslerdeki  $\nu(\text{CH})$  gerilme titreşimlerine aittir.  $1635\text{--}1712 \text{ cm}^{-1}$  aralığındaki üç şiddetli gerilme titreşimi ise komplekslerdeki barb ligantlarının karakteristik  $\nu(\text{CO})$  grup titreşimlerine aittir. Barb ligandının CO grupları her iki komplekste de koordinasyona katılmaktadır.

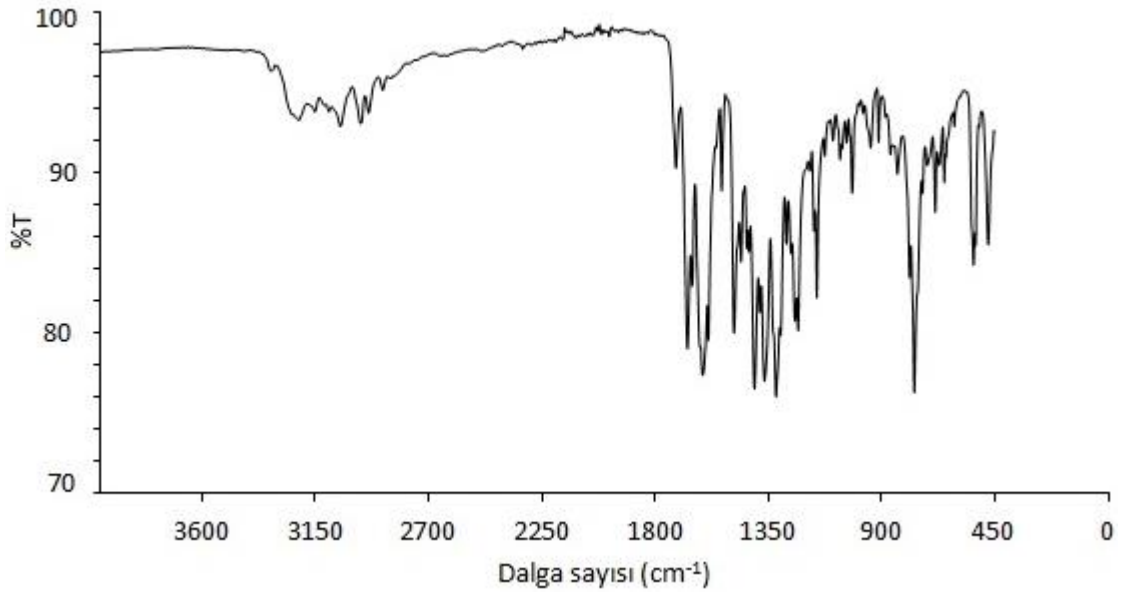


**Şekil 4.4.**  $[\text{Ni}(\text{barb-}\kappa^2\text{N},\text{O})(\text{dpya-}\kappa^2\text{N},\text{N}')_2]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin IR spektrumu



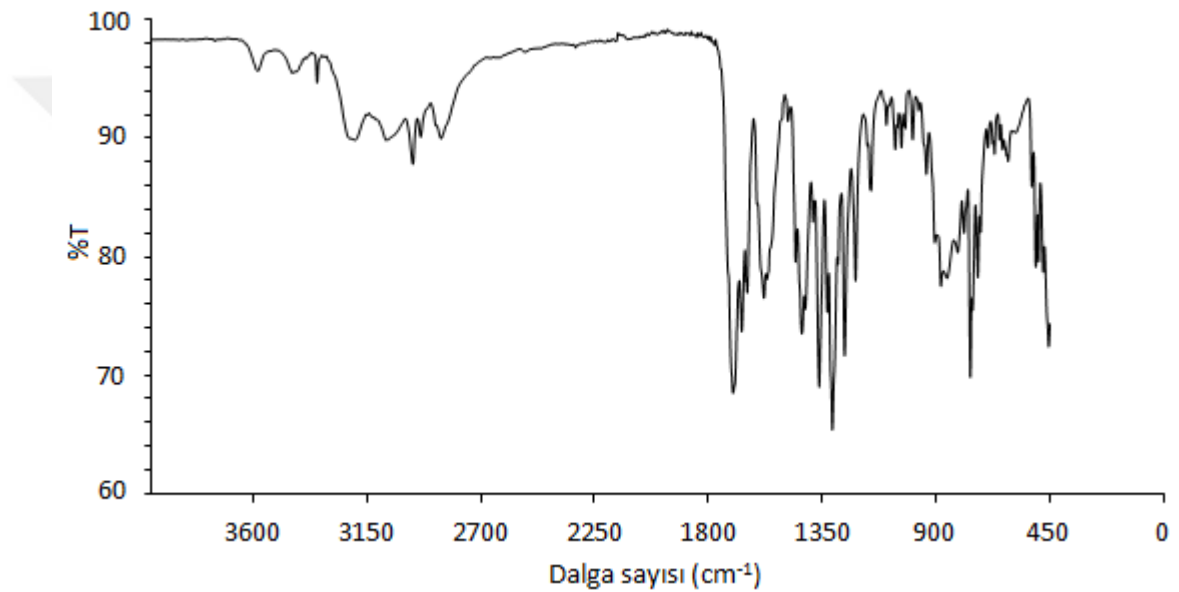
**Şekil 4.5.**  $[\text{Cu}(\text{barb-}\kappa^2\text{N},\text{O})_2(\text{dpya-}\kappa^2\text{N},\text{N}')]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin IR spektrumu

Şekil 4.6'da  $[\text{Zn}(\text{barb-}\kappa\text{N})_2(\text{dpya-}\kappa^2\text{N},\text{N}')]$  kompleksine ait IR spektrumu görülmektedir. Dpya ve barb ligandının amin grubu titreşim frekansları zayıf bantlar şeklinde sırasıyla  $3232\text{ cm}^{-1}$  ve  $3211\text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir.  $1717, 1671, 1653\text{ cm}^{-1}$ ' de görülen üç şiddetli ve orta şiddetli bantlar barb ligandına ait  $\nu(\text{CO})$  grubu gerilme titreşimlerine aittir.  $1611, 1588\text{ cm}^{-1}$  deki bant şiddetli  $\nu(\text{C}=\text{N})$  gerilme titreşimine,  $1500\text{ cm}^{-1}$  in altındaki bant ise  $\nu(\text{C}=\text{C})$  titreşimine aittir.



**Şekil 4.6.**  $[\text{Zn}(\text{barb-}\kappa\text{N})_2(\text{dpya-}\kappa^2\text{N},\text{N}')]$  kompleksinin IR spektrumu

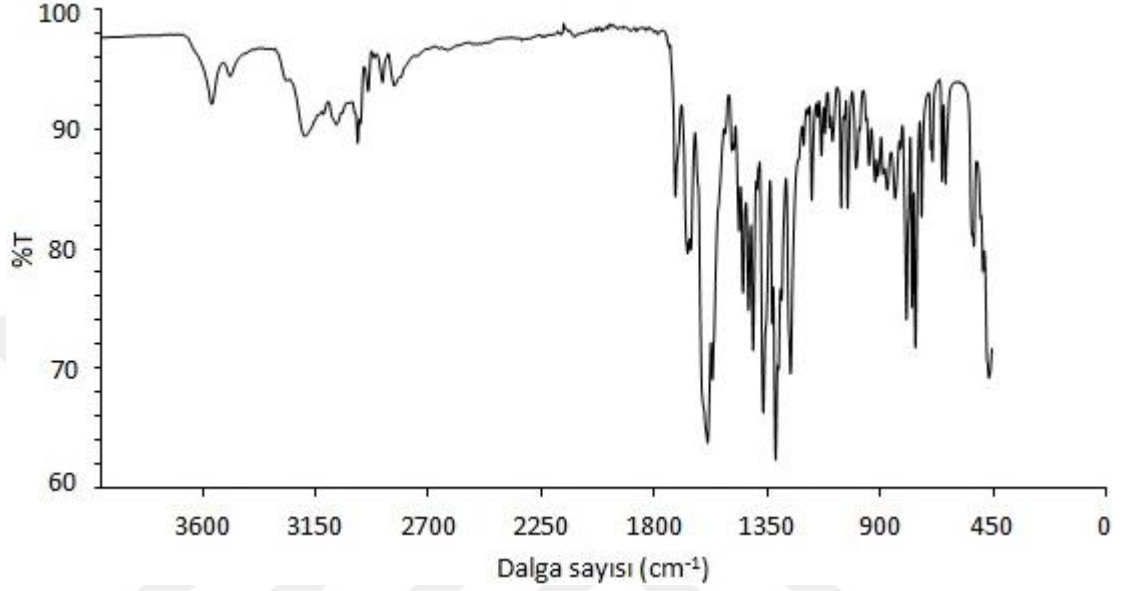
Şekil 4.7’ de kristal yapısında barbitürik asidin olduğu  $[\text{Ni}(\text{barb-}\kappa\text{N})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{bpma-}\kappa^3\text{N,N',N''})](\text{barbH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  kompleksine ait IR spekrumu görülmektedir. Bpma ve barb ligandının amin grubu titreşim frekansları orta şiddetli soğurma bandı şeklinde sırasıyla  $3345\text{ cm}^{-1}$  ve  $3195\text{ cm}^{-1}$ ’de görülmektedir.  $1700$ ,  $1668$ ,  $1647\text{ cm}^{-1}$  de görülen üç şiddetli soğurma bandı barb ligandına ait  $\nu(\text{CO})$  grubu gerilme titreşimlerine aittir.  $1581\text{ cm}^{-1}$  deki şiddetli bant  $\nu(\text{CN})$  gerilme titreşimine,  $1500\text{ cm}^{-1}$  in altındaki bant ise  $\nu(\text{C=C})$  titreşimine aittir.



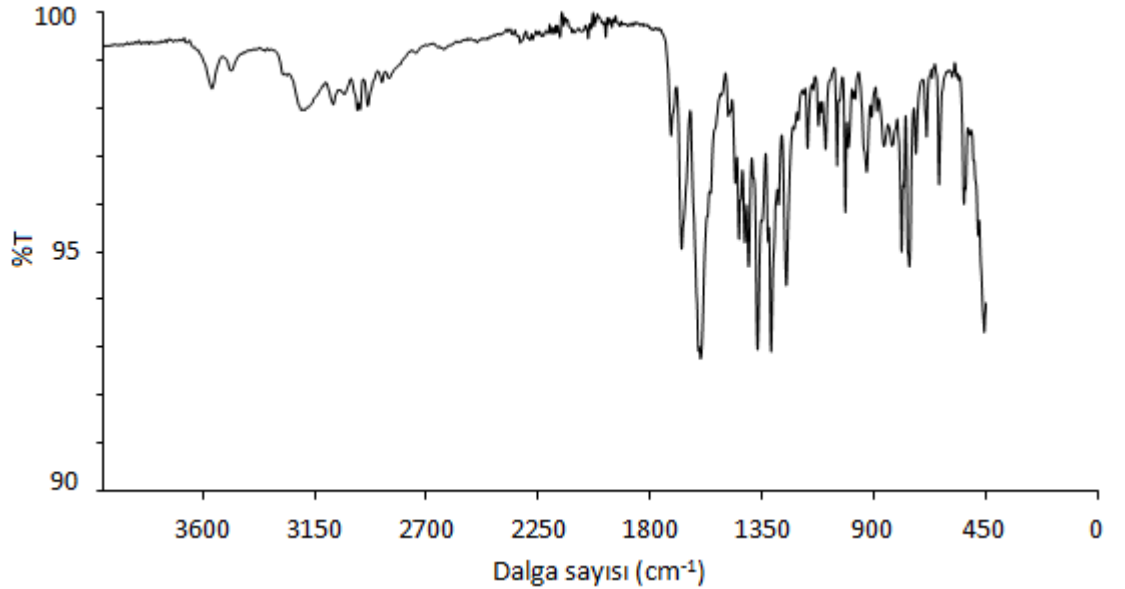
**Şekil 4.7.**  $[\text{Ni}(\text{barb-}\kappa\text{N})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{bpma-}\kappa^3\text{N,N',N''})](\text{barbH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin IR spekrumu

Şekil 4.8 ve 4.9’da sırasıyla  $[\text{Cu}(\text{barb-}\kappa\text{N})_2(\text{bpma-}\kappa^3\text{N,N',N''})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  ve  $[\text{Zn}(\text{barb-}\kappa\text{N})_2(\text{bpma-}\kappa^3\text{N,N',N''})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  komplekslerinin IR spektrumları verilmektedir. Komplekslerin yapısındaki  $\text{H}_2\text{O}$  moleküllerinin  $\nu(\text{OH})$  gerilme titreşimleri  $3400\text{ cm}^{-1}$ ’in üzerinde yayvan absorpsiyon bantları şeklinde görülmekte. İki kompleksin bpma ligandına ait  $\nu(\text{NH})$  gerilme titreşimleri sırasıyla  $3264\text{ cm}^{-1}$  ve  $3270\text{ cm}^{-1}$ ’de görülürken, barb ligandına ait  $\nu(\text{NH})$  gerilme titreşimleri  $3187\text{ cm}^{-1}$  ve  $3193\text{ cm}^{-1}$ ’de orta ve zayıf şiddetli bantlar şeklinde görülmekte. Her iki komplekste de görülen  $2967\text{--}3075\text{ cm}^{-1}$  aralığındaki zayıf titreşimler, komplekslerdeki  $\nu(\text{CH})$  gerilme titreşimlerine aittir.  $[\text{Cu}(\text{barb-}\kappa\text{N})_2(\text{bpma-}\kappa^3\text{N,N',N''})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  kompleksinde barb

ligandının  $\nu(\text{CO})$  grubu  $1712\text{--}1653\text{ cm}^{-1}$  aralığında üç şiddetli gerilme titreşimi şeklinde,  $[\text{Zn}(\text{barb-}\kappa\text{N})_2(\text{bpma-}\kappa^3\text{N,N',N''})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  kompleksinde ise  $\nu(\text{CO})$  grubu  $1718\text{ cm}^{-1}$  ve  $1675\text{ cm}^{-1}$ 'de iki şiddetli bant şeklinde görülmekte.



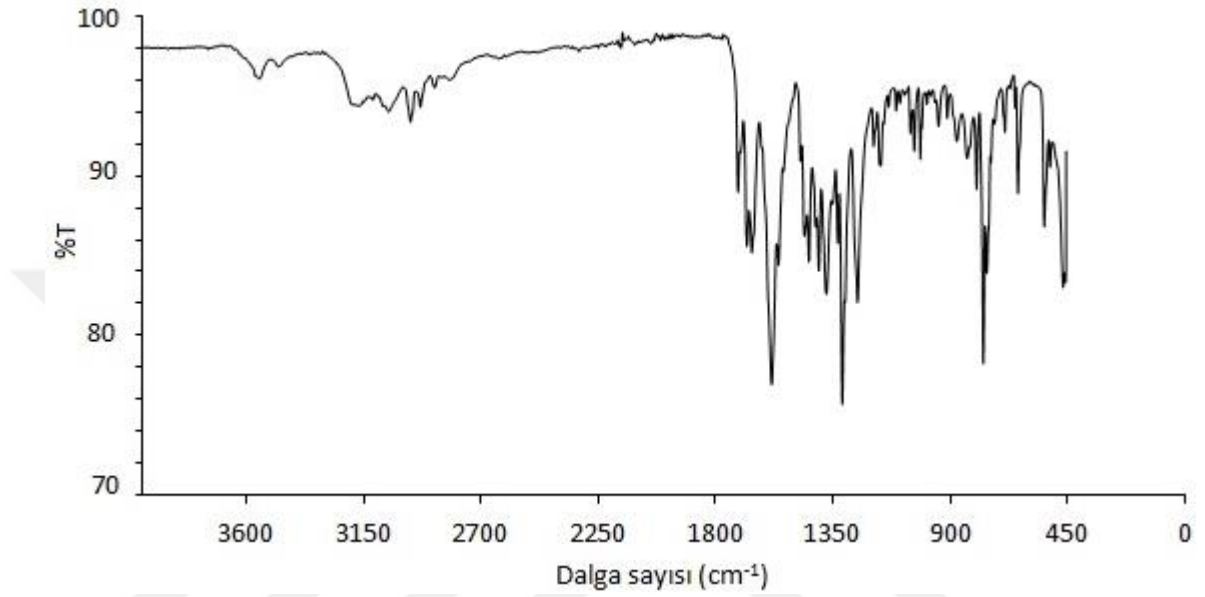
Şekil 4.8.  $[\text{Cu}(\text{barb-}\kappa\text{N})_2(\text{bpma-}\kappa^3\text{N,N',N''})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin IR spektrumu



Şekil 4.9.  $[\text{Zn}(\text{barb-}\kappa\text{N})_2(\text{bpma-}\kappa^3\text{N,N',N''})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin IR spektrumu

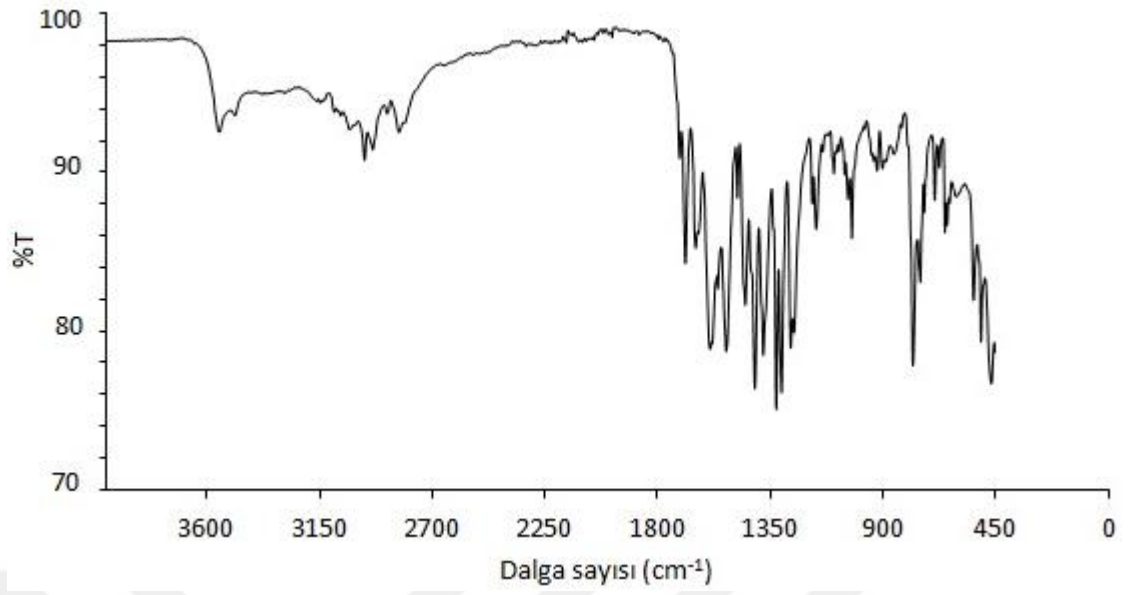


[Ni(barb- $\kappa N$ )<sub>2</sub>(terpy- $\kappa^3 N, N', N''$ )]·H<sub>2</sub>O kompleksine ait IR spektrumu Şekil 4.10'da görülmektedir. Barb ligandının amin grubu titreşim frekansı orta şiddetli bir bant olarak 3184 cm<sup>-1</sup>'de görülmektedir. 1714, 1679, 1660 cm<sup>-1</sup> de görülen üç şiddetli bant barb ligandına ait  $\nu$ (CO) grubu gerilme titreşimlerine aittir. 1584 cm<sup>-1</sup> deki şiddetli bant  $\nu$ (CN) gerilme titreşimine, 1500 cm<sup>-1</sup> in altındaki bant ise  $\nu$ (CC) titreşimine aittir.

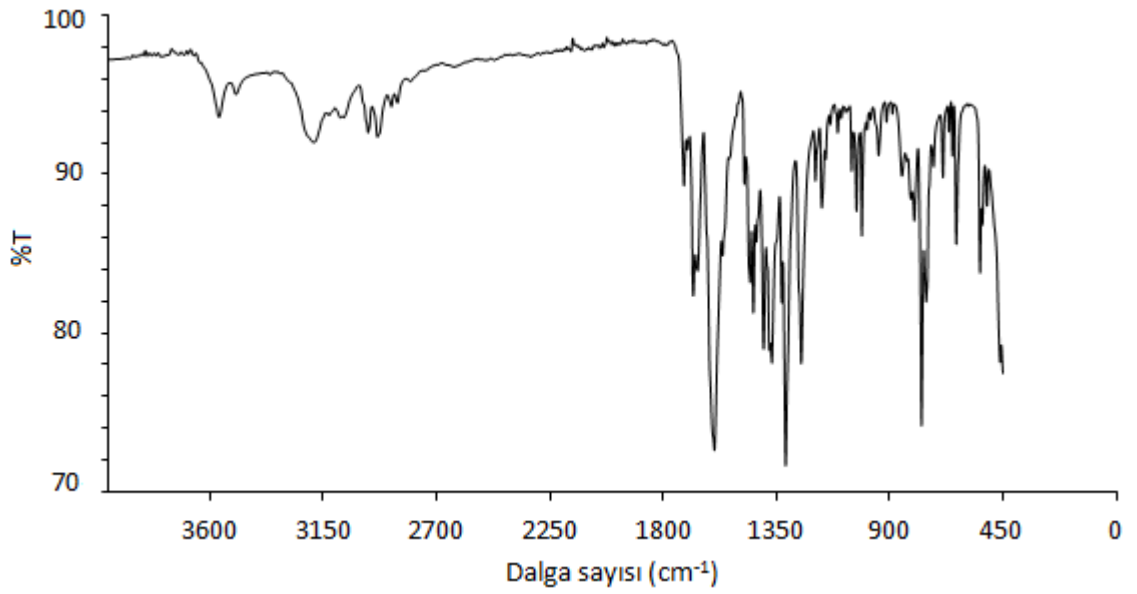


**Şekil 4.10.** [Ni(barb- $\kappa N$ )<sub>2</sub>(terpy- $\kappa^3 N, N', N''$ )]·H<sub>2</sub>O kompleksinin IR spektrumu

[Cu(barb- $\kappa N$ )(OH<sub>2</sub>)(terpy- $\kappa^3 N, N', N''$ )](barb)·H<sub>2</sub>O ve [Zn(barb- $\kappa N$ )<sub>2</sub>(terpy- $\kappa^3 N, N', N''$ )]·H<sub>2</sub>O komplekslerinin IR spektrumları sırasıyla Şekil 4.11 ve 4.12'de verilmektedir. Komplekslerin yapısındaki H<sub>2</sub>O moleküllerinin  $\nu$ (OH) gerilme titreşimleri 3400 cm<sup>-1</sup>'in üzerinde zayıf absorpsiyon bantlar şeklinde görülmektedir. İki kompleksin barb ligandına ait  $\nu$ (NH) gerilme titreşimleri 3150 cm<sup>-1</sup> ve 3185 cm<sup>-1</sup>'de orta ve zayıf şiddetli bantlar şeklinde görülmektedir. Her iki komplekste de görülen 2878–3091 cm<sup>-1</sup> aralığındaki zayıf titreşimler, komplekslerdeki  $\nu$ (CH) gerilme titreşimlerine aittir. Komplekslerde barb ligandının  $\nu$ (CO) grubu gerilme titreşimi 1709–1646 cm<sup>-1</sup> aralığında üç şiddetli bant şeklinde görülmekte. Barb ligandının CO grupları her iki komplekste de koordinasyona katılmamaktadır.



**Şekil 4.11.**  $[\text{Cu}(\text{barb-}\kappa\text{N})(\text{OH}_2)(\text{terpy-}\kappa^3\text{N},\text{N}',\text{N}'')](\text{barb})\cdot\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin IR spektrumu



**Şekil 4.12.**  $[\text{Zn}(\text{barb-}\kappa\text{N})_2(\text{terpy-}\kappa^3\text{N},\text{N}',\text{N}'')]\cdot\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin IR spektrumu

### 4.3. UV–vis Çalışmaları

Sentezlenen Ni(II), Cu(II) ve Zn(II)-barb komplekslerinin UV–vis spektrumları  $1 \times 10^{-3}$  M ve  $1 \times 10^{-6}$  M MeOH ve H<sub>2</sub>O (1:1) çözeltilisinde alındı. Çizelge 4.4'te komplekslere ait UV–vis spektroskopik verileri görülmektedir.

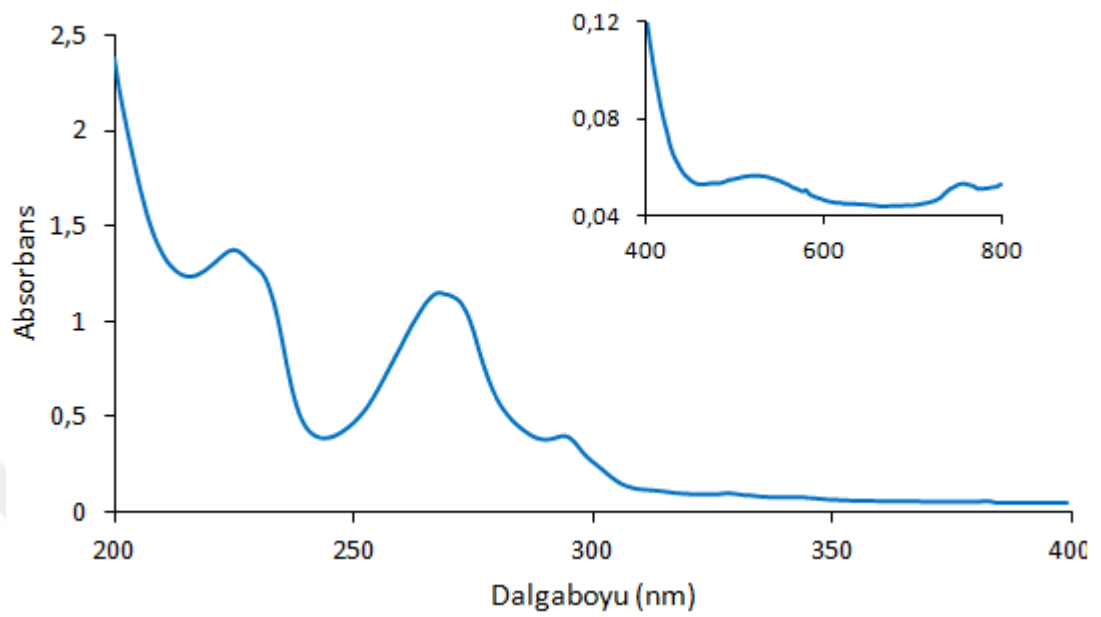
**Çizelge 4.4.** Nikel(II), bakır(II) ve çinko(II)-barb komplekslerinin UV–vis spektroskopik verileri

Kompleks	$\lambda$ (nm)	$\epsilon$ (dm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )
[Ni(phen- $\kappa^2N,N'$ ) <sub>3</sub> ]Cl(barb)·7H <sub>2</sub> O	225	135 000
	268	114 830
	294	39 938
	520	56
	756	53
[Cu(barb- $\kappa N$ )(barb- $\kappa^2N,O$ )(phen- $\kappa^2N,N'$ )]·H <sub>2</sub> O	272	49 000
	294	20 917
	674	167
[Zn(barb- $\kappa N$ ) <sub>2</sub> (phen- $\kappa^2N,N'$ )]·H <sub>2</sub> O	271	47 853
	292	19 942
Ni(barb- $\kappa^2N,O$ )(dpya- $\kappa^2N,N'$ ) <sub>2</sub> ]Cl·2H <sub>2</sub> O	253	38 647
	314	30 319
	328	25 827
	557	64
	606	57
[Cu(barb- $\kappa^2N,O$ ) <sub>2</sub> (dpya- $\kappa^2N,N'$ )]·2H <sub>2</sub> O	754	51
	251	30 670
	316	26 193
	328	22 950
	673	180
[Zn(barb- $\kappa N$ ) <sub>2</sub> (dpya- $\kappa^2N,N'$ )]	735	168
	255	29 106
	311	23 085
[Ni(barb- $\kappa N$ ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)(bpma- $\kappa^3N,N',N''$ )]·(barbH) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	328	17 276
	260	22 253
	267	18 590
[Cu(barb- $\kappa N$ ) <sub>2</sub> (bpma- $\kappa^3N,N',N''$ )]·H <sub>2</sub> O	567	56
	754	53
	252	22 682
[Zn(barb- $\kappa N$ ) <sub>2</sub> (bpma- $\kappa^3N,N',N''$ )]·H <sub>2</sub> O	267	17 850
	628	163
	256	23 894
[Zn(barb- $\kappa N$ ) <sub>2</sub> (bpma- $\kappa^3N,N',N''$ )]·H <sub>2</sub> O	261	24 293
	267	19 461

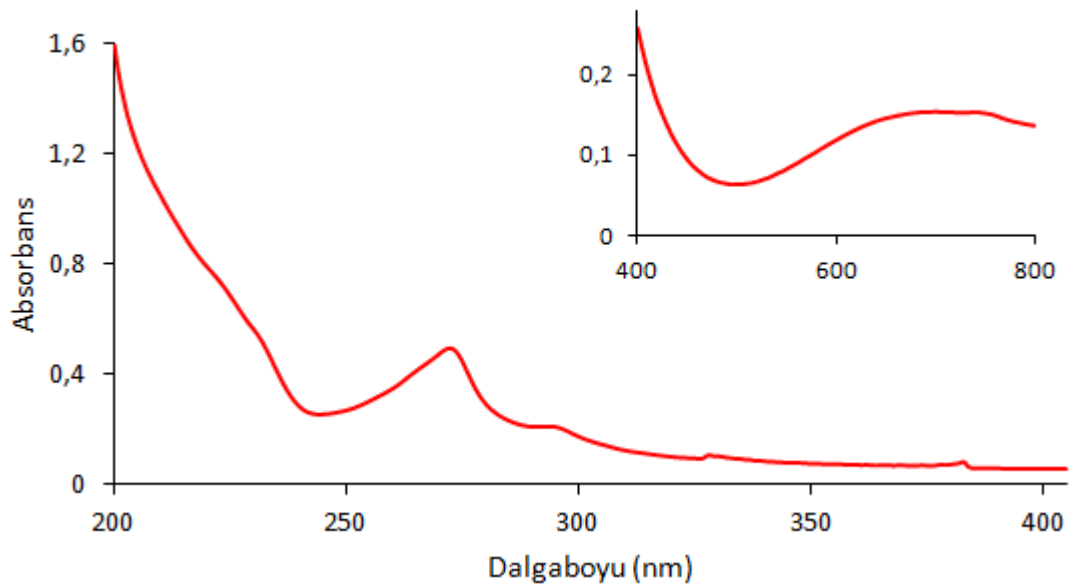
Kompleks	$\lambda$ (nm)	$\varepsilon$ (dm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )
[Ni(barb- $\kappa N$ ) <sub>2</sub> (terpy- $\kappa^3 N, N', N''$ )]·H <sub>2</sub> O	283	23 622
	318	24 616
	331	30 261
	584	65
	755	63
[Cu(barb- $\kappa N$ )(OH <sub>2</sub> )(terpy- $\kappa^3 N, N', N''$ )](barb)·H <sub>2</sub> O	266	21 870
	276	21 940
	285,	65 565
	339	23 644
	429	394
	677	157
[Zn(barb- $\kappa N$ ) <sub>2</sub> (terpy- $\kappa^3 N, N', N''$ )]·H <sub>2</sub> O	737	139
	275	26 189
	283	28 924
	319	30 409
	330	35 887

[Ni(phen- $\kappa^2 N, N'$ )<sub>3</sub>]Cl(barb)·7H<sub>2</sub>O kompleksinin UV-görünür bölge spektrumu incelendiğinde spektrumun görünür bölgesinde altı koordinasyonlu nikel(II) iyonu için karakteristik üç bant görülmektedir (Şekil 4.13). Bu karakteristik bantlar 3d<sup>8</sup> elektron dizilişine sahip nikel(II) iyonunda spin izinli <sup>3</sup>T<sub>2g</sub>←<sup>3</sup>A<sub>2g</sub> (756 nm,  $\varepsilon = 53$  dm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>), <sup>3</sup>T<sub>1g</sub>(F)←<sup>3</sup>A<sub>2g</sub> (579 nm,  $\varepsilon = 51$  dm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) ve <sup>3</sup>T<sub>1g</sub>(P)←<sup>3</sup>A<sub>2g</sub> (520 nm,  $\varepsilon = 56$  dm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) elektronik geçişlere aittir. Nikel(II) iyonunun phen ligandı ile oluşturduğu altı koordinasyonlu [Ni(phen)<sub>3</sub>][Ta(OH)(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]·8H<sub>2</sub>O, [Ni(phen)<sub>3</sub>][Ta(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]·H<sub>2</sub>O (Andros ve ark. 2013) ve {[Ni(phen)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>Ge<sub>4</sub>S<sub>10</sub>}·xSol (Sol = 4MeOH·12H<sub>2</sub>O) (Mu ve ark. 2012) komplekslerinde de benzer elektronik geçişler görülmektedir. 225 nm ( $\varepsilon = 135000$  dm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) ve 268 nm'de ( $\varepsilon = 114830$  dm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) gözlenen yüksek enerjili geçişler phen ligantıdan kaynaklanan  $\pi$ - $\pi^*$  geçişlerine aittir.

[Cu(barb- $\kappa N$ )(barb- $\kappa^2 N, O$ )(phen- $\kappa^2 N, N'$ )]·H<sub>2</sub>O Kompleksinin UV-görünür bölge spektrumu incelendiğinde spektrumun görünür bölgesinde 3d<sup>9</sup> elektronik dizilişine sahip bakır(II) iyonu için karakteristik spin izinli <sup>2</sup>E<sub>g</sub>←<sup>2</sup>T<sub>2g</sub> d-d geçişinden kaynaklanan bir bant görülmektedir. Bakır(II) iyonunun phen ligandı ile oluşturduğu [Cu(bimda)(phen)] (bimda=N-benziliminodiasetik asit) (Loganathan ve ark. 2015) kompleksinde de 670 nm'de ( $\varepsilon = 44$  dm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) d-d geçişine ait soğurma bandı gözlenmiştir. Şekil 4.14'de komplekse ait UV-vis spektrumu görülmektedir.

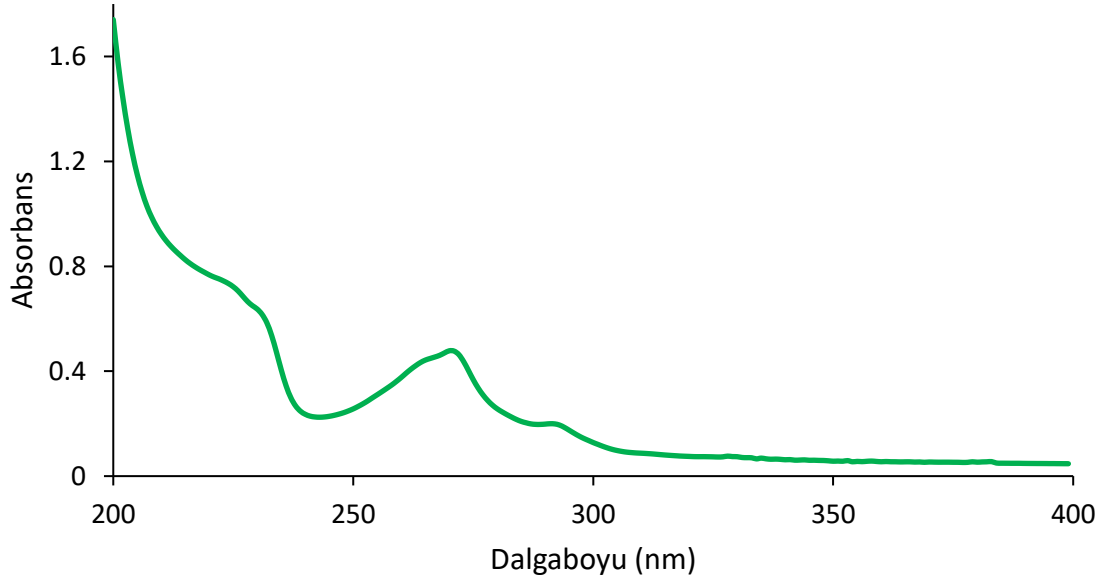


Şekil 4.13.  $[\text{Ni}(\text{phen-}\kappa^2\text{N},\text{N}')_3]\text{Cl}(\text{barb})\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin UV-vis spektrumu



Şekil 4.14.  $[\text{Cu}(\text{barb-}\kappa\text{N})(\text{barb-}\kappa^2\text{N},\text{O})(\text{phen-}\kappa^2\text{N},\text{N}')]\cdot \text{H}_2\text{O}$  kompleksinin UV-vis spektrumu

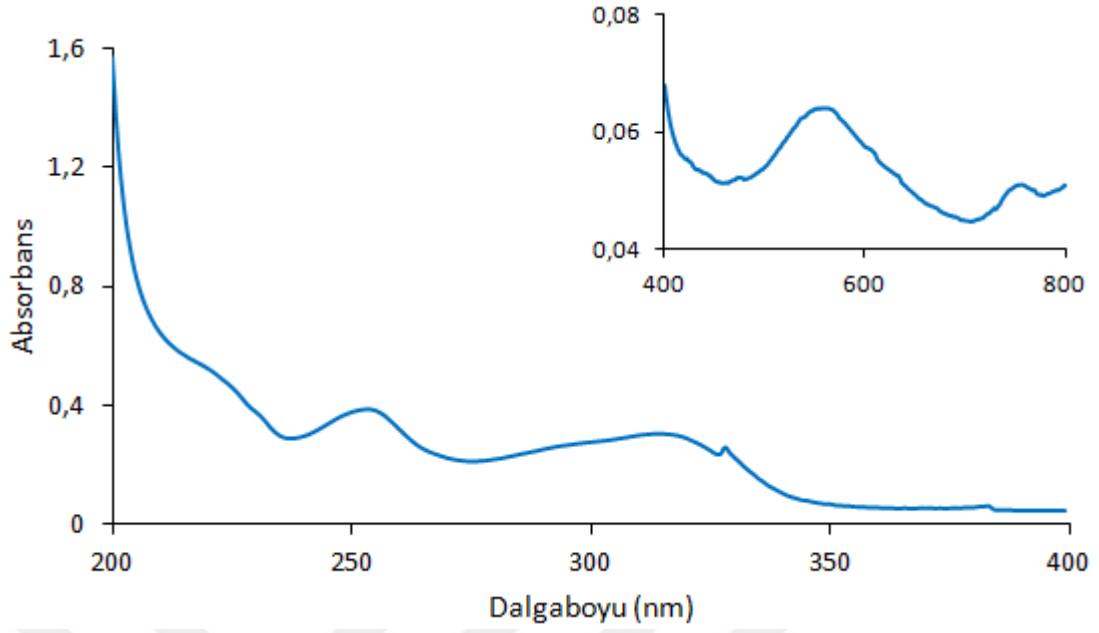
[Zn(barb- $\kappa N$ )<sub>2</sub>(phen- $\kappa^2 N, N'$ )]·H<sub>2</sub>O kompleksinin spektrumunda sadece ligant içi geçişlerden kaynaklanan yüksek enerjili geçişlere ait soğurma bantları 271 nm ( $\epsilon = 47853 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) ve 292 nm ( $\epsilon = 19924 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )'de görülmektedir (Şekil 4.15).



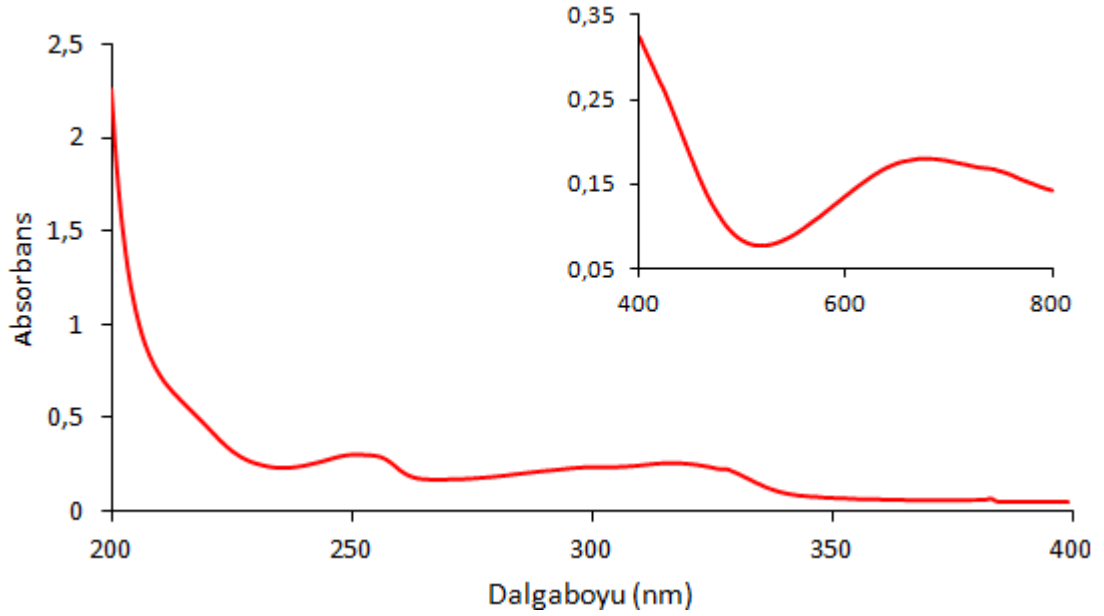
**Şekil 4.15.** [Zn(barb- $\kappa N$ )<sub>2</sub>(phen- $\kappa^2 N, N'$ )]·H<sub>2</sub>O kompleksinin UV-vis spektrumu

[Ni(barb- $\kappa^2 N, O$ )(dpya- $\kappa^2 N, N'$ )<sub>2</sub>]Cl·2H<sub>2</sub>O kompleksinin UV-vis spektrumu incelendiğinde spektrumun görünür bölgesinde altı koordinasyonlu nikel(II) iyonu için karakteristik üç bant görülmektedir. Bu karakteristik bantlar  $3d^8$  elektron dizilişine sahip nikel(II) iyonunda spin izinli  ${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g}$  (754 nm,  $\epsilon = 51 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ),  ${}^3T_{1g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}$  (606 nm,  $\epsilon = 57 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) ve  ${}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g}$  (557 nm,  $\epsilon = 64 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) elektronik geçişlere aittir (Şekil 4.16).

[Cu(barb- $\kappa^2 N, O$ )<sub>2</sub>(dpya- $\kappa N, N'$ )]·2H<sub>2</sub>O kompleksinin UV-vis spektrumunun görünür bölgesinde (673 nm,  $\epsilon = 180 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) altı koordinasyonlu bakır(II) iyonu için karakteristik bir bant görülmektedir (Şekil 4.17.). 735 nm'de ( $\epsilon = 168 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) görülen omuz şeklindeki geçiş Jahn-Teller etkisinden kaynaklanan düşük enerjili geçiştir.

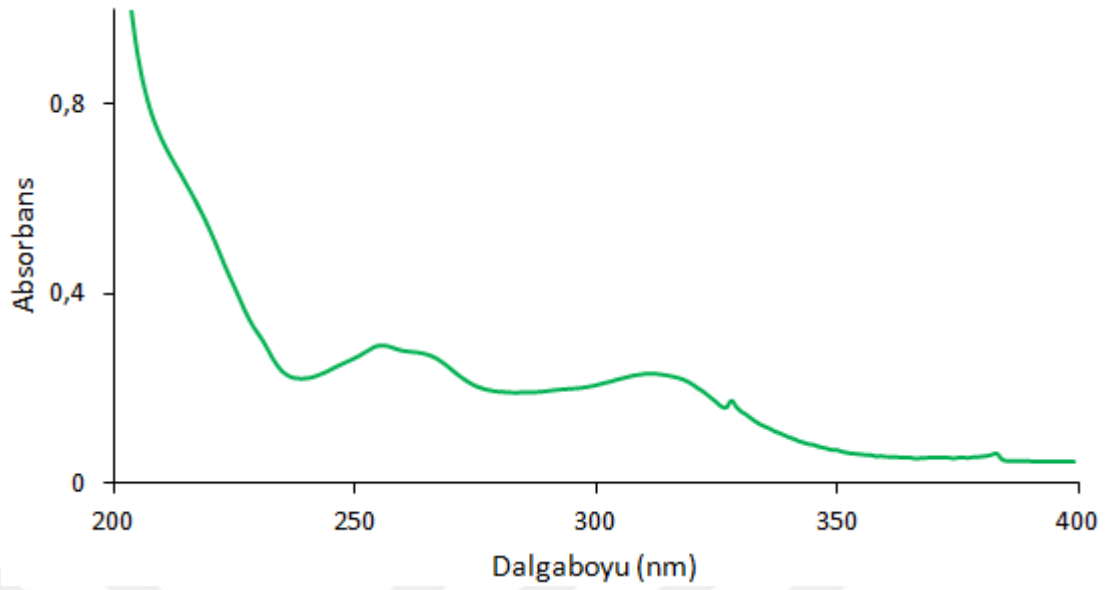


Şekil 4.16.  $[\text{Ni}(\text{barb}-\kappa^2\text{N},\text{O})(\text{dpya}-\kappa^2\text{N},\text{N}')_2]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin UV-vis spektrumu



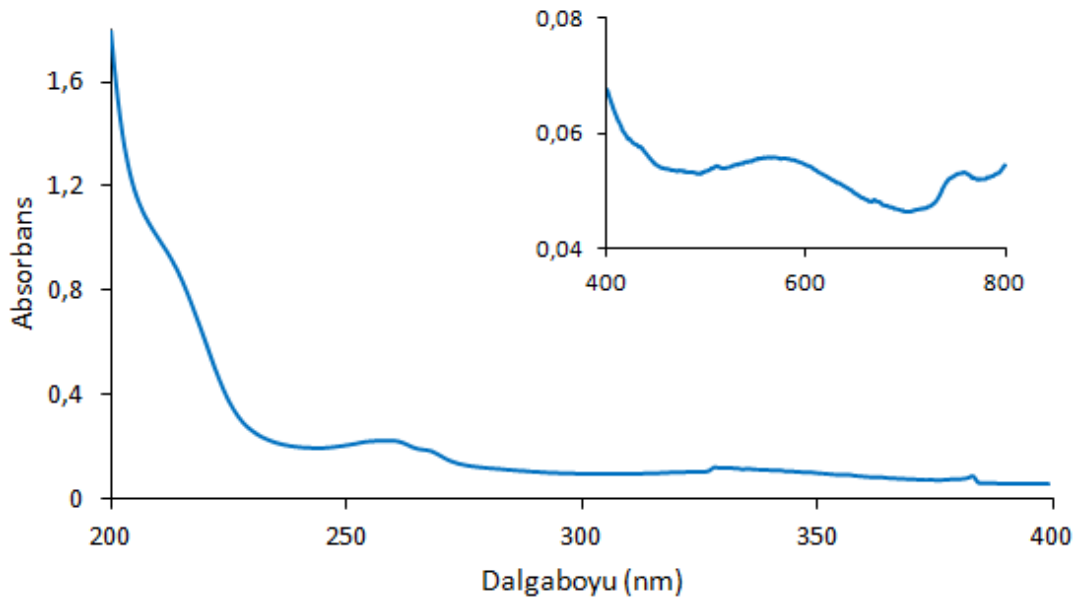
Şekil 4.17.  $[\text{Cu}(\text{barb}-\kappa^2\text{N},\text{O})_2(\text{dpya}-\kappa^2\text{N},\text{N}')]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin UV-vis spektrumu

$[\text{Zn}(\text{barb}-\kappa\text{N})_2(\text{dpya}-\kappa^2\text{N},\text{N}')]$  kompleksinin UV-vis spektrumu incelendiğinde ligant içi geçişlerden kaynaklanan yüksek enerjili geçişler görülmekte (Şekil 4.18).



**Şekil 4.18.**  $[\text{Zn}(\text{barb-}\kappa\text{N})_2(\text{dpva-}\kappa^2\text{N,N}')] ]$  kompleksinin UV-vis spektrumu

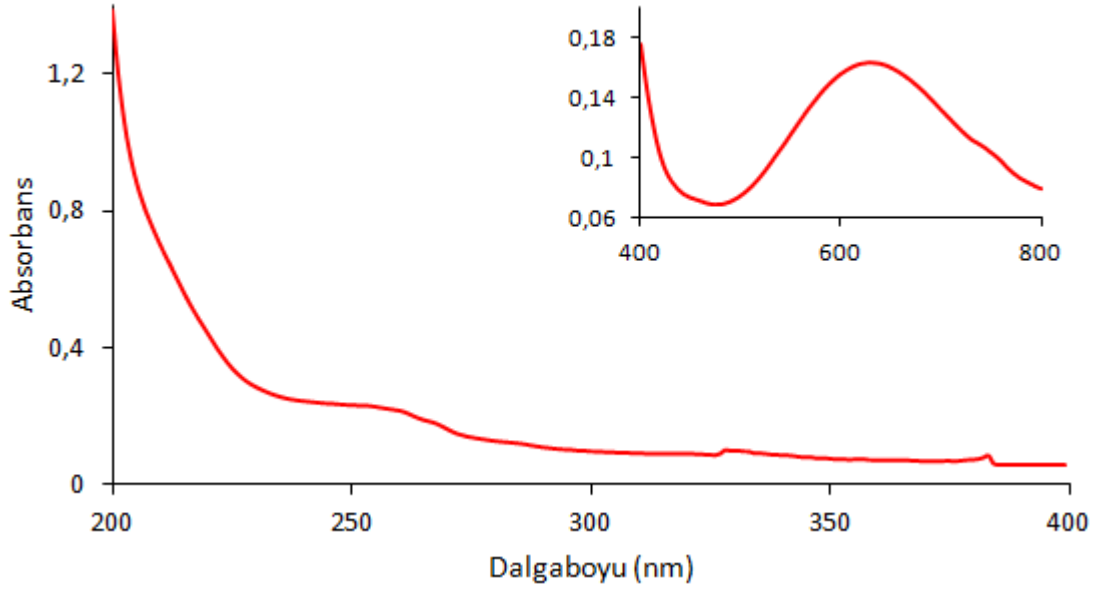
$[\text{Ni}(\text{barb-}\kappa\text{N})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{bpma-}\kappa^3\text{N,N',N''})] \cdot (\text{barbH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  kompleksinin spektrumu incelendiğinde görünür bölgede d-d geçişlerine ait iki bant gözlenmektedir. Bu geçişler spin izimli  ${}^3\text{T}_{2g} \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}$  (754 nm,  $\varepsilon = 53 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ),  ${}^3\text{T}_{1g}(\text{F}) \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}$  (567 nm,  $\varepsilon = 56 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) ve elektronik geçişlere aittir. Nikel(II) iyonu için karakteristik üçüncü spin izimli  ${}^3\text{T}_{1g}(\text{P}) \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}$  geçişin diğer geçişlerle iç içe geçtiği görülmektedir (Şekil 4.19).



**Şekil 4.19.**  $[\text{Ni}(\text{barb-}\kappa\text{N})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{bpma-}\kappa^3\text{N,N',N''})] \cdot (\text{barbH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  kompleksinin UV-vis spektrumu

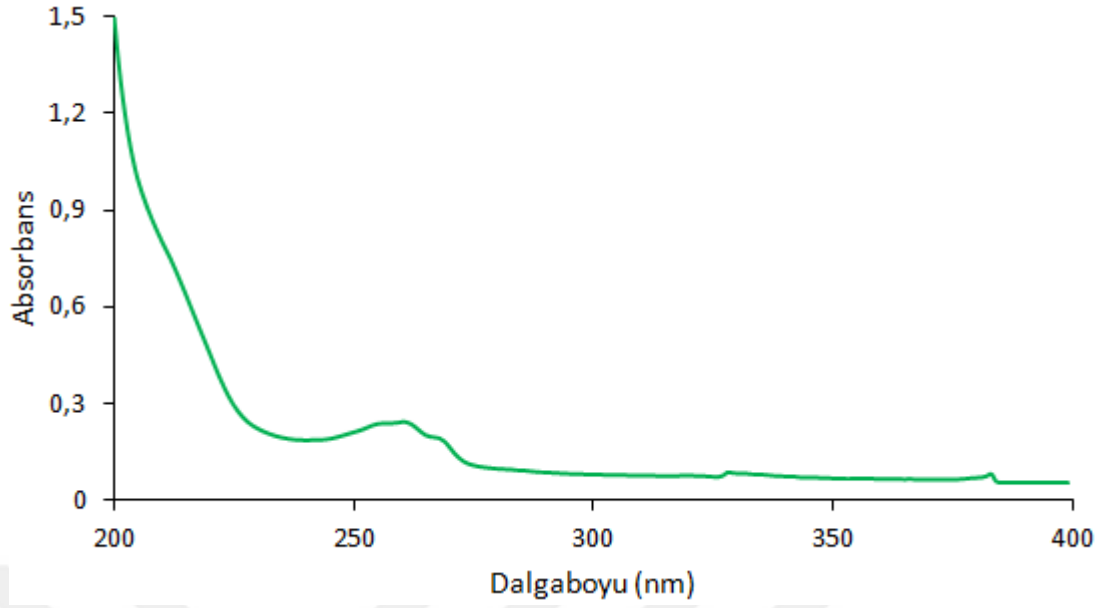


[Cu(barb- $\kappa N$ )<sub>2</sub>(bpma- $\kappa^3 N, N', N''$ )]·H<sub>2</sub>O kompleksinin UV–vis spektrumu incelendiğinde spektrumun görünür bölgesinde bakır(II) iyonu için karakteristik spin izinli  $^2T_{2g} \leftarrow ^2E_{2g}$  (628 nm,  $\epsilon = 163 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) elektronik geçiş görülmekte (Şekil 4.20). Literatürde rapor edilen beş koordinasyonlu bakır(II)–barb komplekslerinde de benzer dalgaboyunda {[Cu(barb)<sub>2</sub>(aepip)]·0.5H<sub>2</sub>O (637nm,  $\epsilon = 186 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), [Cu(barb)<sub>2</sub>(aepyrd)] (637nm,  $\epsilon = 189 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) (aepip = (2-aminoetil)piperidin, aepyrd = (2-aminoetil)-pirrolidin)} (Aksoy ve ark. 2009) elektronik geçişlere rastlanmaktadır. 300 nm'nin altındaki soğurma bantlar barb ve bpma ligandından kaynaklanan ligant içi geçişlerdir.



**Şekil 4.20.** [Cu(barb- $\kappa N$ )<sub>2</sub>(bpma- $\kappa^3 N, N', N''$ )]·H<sub>2</sub>O kompleksinin UV–vis spektrumu

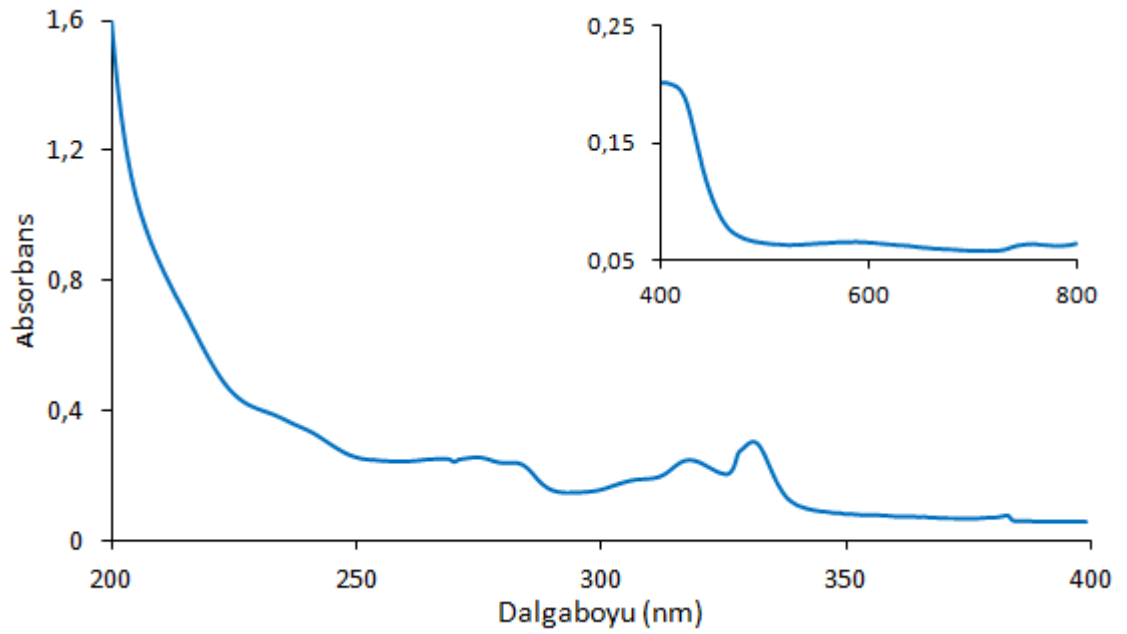
Şekil 4.21'de görüldüğü gibi [Zn(barb- $\kappa N$ )<sub>2</sub>(bpma- $\kappa^3 N, N', N''$ )]·H<sub>2</sub>O kompleksinin UV–görünür bölge spektrumunda 300 nm'nin altında barb ve bpma ligantlarından kaynaklanan yüksek enerjili ligantiçi geçişler görülmektedir.



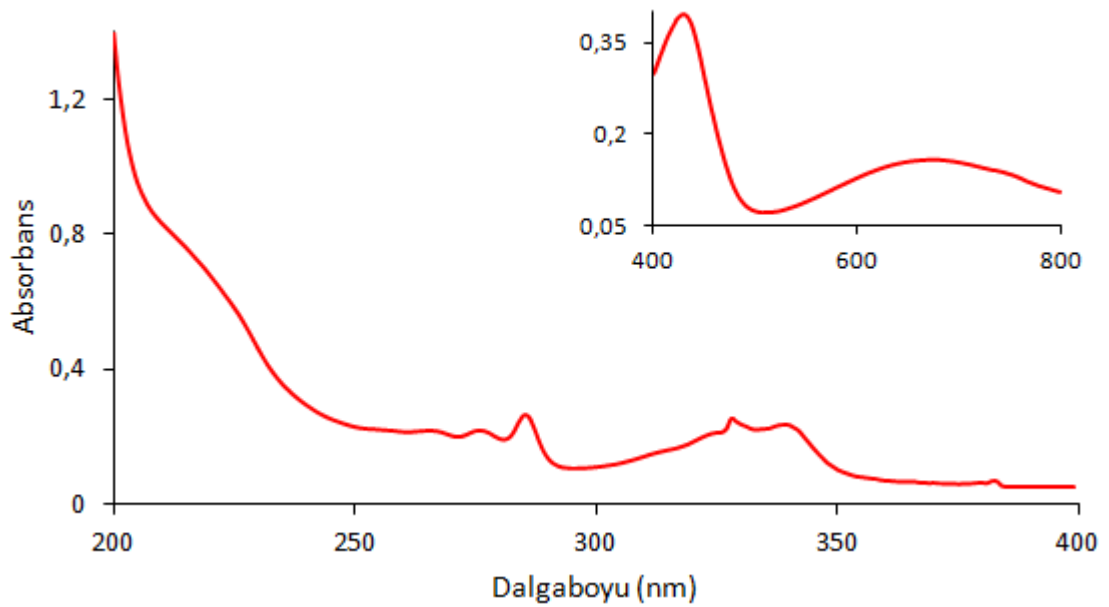
**Şekil 4.21.**  $[\text{Zn}(\text{barb-}\kappa\text{N})_2(\text{bpma-}\kappa^3\text{N},\text{N}',\text{N}'')]\cdot\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin UV-vis spektrumu

$[\text{Ni}(\text{barb-}\kappa\text{N})_2(\text{terpy-}\kappa^3\text{N},\text{N}',\text{N}'')]\cdot\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin spektrumunun görünür bölgesinde d-d geçişlerine ait iki bant gözlenmektedir (Şekil 4.22). Bu geçişler spin izinli  ${}^3\text{T}_{2g} \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}$  (755 nm,  $\epsilon = 63 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ),  ${}^3\text{T}_{1g}(\text{F}) \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}$  (584 nm,  $\epsilon = 65 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) ve elektronik geçişlere aittir. Nikel(II) iyonu için karakteristik üçüncü spin izinli  ${}^3\text{T}_{1g}(\text{P}) \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}$  geçişin diğer geçişlerle iç içe geçtiği görülmektedir. 318 ve 331 nm'deki soğurma bantları terpy ligandından kaynaklanan bantlardır.

$[\text{Cu}(\text{barb-}\kappa\text{N})(\text{OH}_2)(\text{terpy-}\kappa^3\text{N},\text{N}',\text{N}'')](\text{barb})\cdot\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin UV-vis spektrumu incelendiğinde 266 nm, 276 nm, 285 nm, 339 nm ve 429 nm'de görülen yüksek enerjili soğurma bantları metal iyonuna bağlı barb ve terpy ligantlarından kaynaklanan  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerdir (Şekil 4.23). Spektrumun görünür bölgesinde görülen düşük enerjili iki soğurma bandı ise bakır(II) iyonunun oluşturduğu bozulmuş kare piramit yapı için karakteristik bantlardır (Abdi ve ark. 2012).

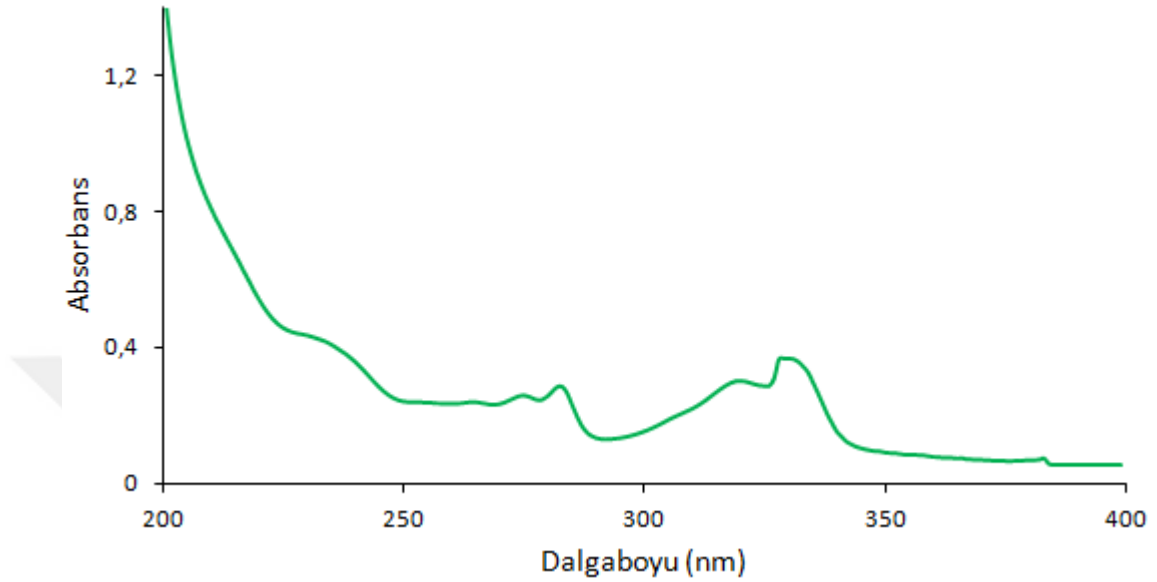


Şekil 4.22.  $[\text{Ni}(\text{barb-}\kappa\text{N})_2(\text{terpy-}\kappa^3\text{N},\text{N}',\text{N}'')]\cdot\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin UV-vis spektrumu



Şekil 4.23.  $[\text{Cu}(\text{barb-}\kappa\text{N})(\text{OH}_2)(\text{terpy-}\kappa^3\text{N},\text{N}',\text{N}'')]\cdot(\text{barb})\cdot\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin UV-vis spektrumu

[Zn(barb- $\kappa N$ )<sub>2</sub>(terpy- $\kappa^3 N, N', N''$ )]·H<sub>2</sub>O kompleksinin UV–görünür bölge spektrumunda metal iyonuna bağlı barb ve terpy ligandından kaynaklanan ligant içi geçişler görülmekte (Şekil 4.24).



Şekil 4.24. [Zn(barb- $\kappa N$ )<sub>2</sub>(terpy- $\kappa^3 N, N', N''$ )]·H<sub>2</sub>O kompleksinin UV–vis spektrumu

#### 4.4. ESI-MS Kütle Spektrometresi Çalışmaları

Sentezlenen yeni nikel(II), bakır(II) ve çinko(II)–barb kompleksleri metanol içerisinde iyonlaştırılarak çözücü içerisinde hangi iyonik türleri oluşturduklarını belirlemek için ESI-MS kütle spektrometresi analizleri gerçekleştirildi. Komplekslere ait ESI-MS verileri ve oluşan iyonların olası yapıları Çizelge 4.6’da verilmektedir. Ayrıca, analiz sonucu elde edilen ESI-MS spektrumları Şekil 4.25–4.36’da yer almaktadır. Sonuçlar komplekslerin analiz koşullarında oldukça değişik iyonik türler oluşturduklarını göstermektedir.

Spektrumlarda bolluğu en fazla olan ve temel iyon piki olarak tanımlanan pik spektrumunda şiddetli pik olarak görülmektedir. ESI-MS spektrumları incelendiğinde [Ni(phen- $\kappa^2 N, N'$ )<sub>3</sub>]Cl(barb)·7H<sub>2</sub>O kompleksi koordinasyon küresi dışında yer alan barb ligandını kaybederek oluşturduğu [NiCl(phen)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> moleküler iyonu temel iyon pikini oluşturmaktadır. Ayrıca, kompleksin spektrumunda görülen orta ve az şiddetli pikler

sırasıyla 600,17  $[\text{Ni}(\text{phen})_3\text{-H}]^+$ , 515,05  $[\text{Ni}_2(\text{barb})\text{Cl}(\text{phen})\text{-H}]^+$  olarak hesaplanan iyonik türler ile uyum halindedirler.  $[\text{Cu}(\text{barb-}\kappa\text{N})(\text{barb-}\kappa^2\text{N},\text{O})(\text{phen-}\kappa^2\text{N},\text{N}')]\cdot\text{H}_2\text{O}$  ve  $[\text{Zn}(\text{barb-}\kappa\text{N})_2(\text{phen-}\kappa^2\text{N},\text{N}')]\cdot\text{H}_2\text{O}$  komplekslerinde kompleks küresini oluşturan  $[\text{M-H}]^+$  moleküler iyonu temel piki oluşturmaktadır. Spektrumunlarda komplekslerin metal iyonuna koordine bir barb ligandını kaybetmesi sonucu oluşan 426,31  $[\text{Cu}(\text{barb})(\text{phen})]^+$ , 427,0  $[\text{Zn}(\text{barb})(\text{phen})]^+$  moleküler iyonlar orta ve az şiddetli pikler olarak görülmektedir.  $[\text{Ni}(\text{barb-}\kappa^2\text{N},\text{O})(\text{dpya-}\kappa^2\text{N},\text{N}')_2]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kompleksi klorür iyonunu kaybederek  $[\text{M}]^+$  moleküler iyonunu oluşturur. Kompleks spektrumunda görülen orta ve az şiddetli pikler 399,55  $[\text{Ni}(\text{dpya})_2\text{-H}]^+$ , 848,1  $[\text{Ni}_2(\text{barb})\text{Cl}(\text{dpya})_3\text{-H}]^+$  olarak hesaplanan iyonik türler ile uyum içindedir.  $[\text{Cu}(\text{barb-}\kappa^2\text{N},\text{O})_2(\text{dpya-}\kappa^2\text{N},\text{N}')]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ve  $[\text{Zn}(\text{barb-}\kappa\text{N})_2(\text{dpya-}\kappa^2\text{N},\text{N}')]$  komplekslerinde ise komplekslerin bir barb anyonunu kaybederek oluşturduğu  $[\text{M-barb}]^+$  türünün temel iyon piki olduğu gözlenmiştir.  $[\text{Ni}(\text{barb-}\kappa^2\text{N},\text{O})(\text{dpya-}\kappa^2\text{N},\text{N}')_2]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ve  $[\text{Zn}(\text{barb-}\kappa\text{N})_2(\text{dpya-}\kappa^2\text{N},\text{N}')]$  komplekslerinin ESI-MS spektrumunda temel iyon pikine ek olarak komplekslerin iki barb anyonunu kaybederek oluşturduğu  $[\text{M}(\text{dpya})_2\text{-H}]^+$  türünün iyon piki de gözlenmiştir. Varsayılan moleküler iyonlar barb ligantının Pd(II) ve Pt(II) komplekslerinde de gözlenmiştir (İsel ve ark. 2015a). Bpma ve terpy ligantları içeren nikel(II), bakır(II) ve çinko(II)-barb komplekslerinin ESI-MS kütle spektrumları incelendiğinde tüm kompleksler bir barb ligantını kaybetmiş  $[\text{M-barb}]^+$  moleküler iyonu yoğunluğu en yüksek temel iyon pikini oluşturmaktadır. Komplekslerin spektrumlarında gözlenen orta ve az şiddetli pikler Çizelge 4.6'da listelenen iyonik türler ile uyum halindedirler. Bpma ve terpy ligantı içeren Pd(II) ve Pt(II)-barb komplekslerinde de buna benzer yapılar gözlenmiştir (İsel ve ark. 2015b).

Elde edilen veriler komplekslerin analiz koşullarında barb, phen, dpya, bpma ve terpy ligantları içeren katyonik türlere dönüşmeleri ligantların metal iyonuna moleküler halde koordine olduğunun bir kanıtıdır. Kısa bir ifade ile yapılan ESI-MS analizleri sentezlenen komplekslerin yapıları ile uyumlu sonuçlar vermektedir.

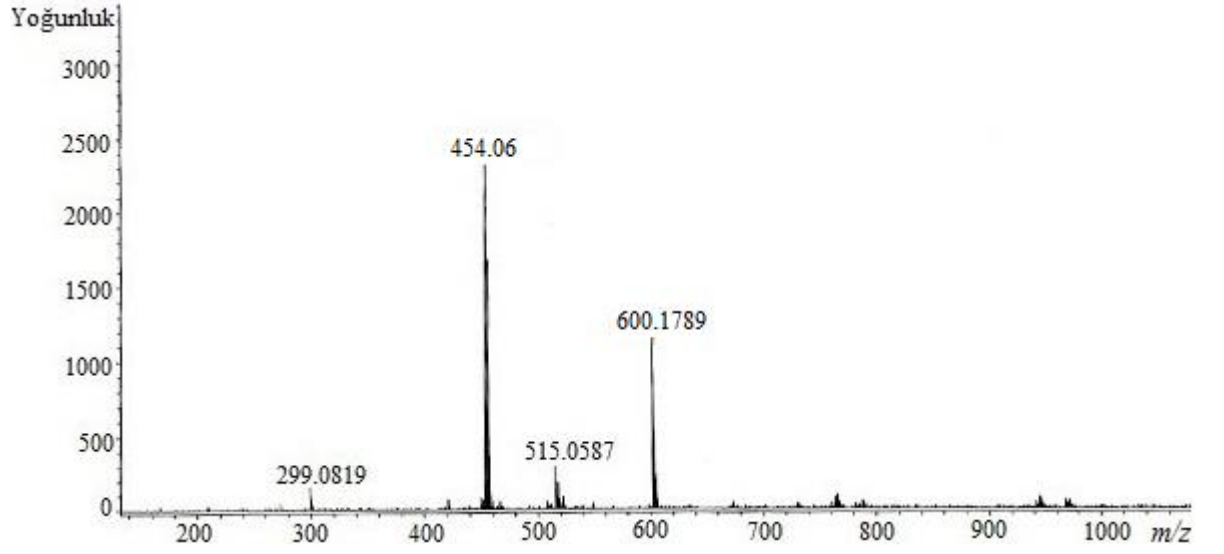
**Çizelge 4.5.** Nikel(II), bakır(II) ve çinko(II)–barb komplekslerine ait ESI-MS kütle spektrometresi verileri ( $m/z$ ) ve buna karşılık gelen tahmini yapıları

Kompleks	Temel iyon piki ( $m/z$ ) <sup>a</sup>	Diğer iyonlar ( $m/z$ ) <sup>a</sup>
[Ni(phen- $\kappa^2N,N'$ ) <sub>3</sub> ]Cl(barb)·7H <sub>2</sub> O	[NiCl(phen) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> 454,06 (454,57)	[Ni(phen) <sub>3</sub> -H] <sup>+</sup> 600,17 (600,33) [Ni <sub>2</sub> (barb)Cl(phen)-H] <sup>+</sup> 515,05 (515,24) [Ni(barb)(MeOH)(1,5H <sub>2</sub> O)] <sup>+</sup> 299,08 (300,94)
[Cu(barb- $\kappa N$ )(barb- $\kappa^2N,O$ )(phen- $\kappa^2N,N'$ )]·H <sub>2</sub> O	[Cu(barb) <sub>2</sub> (phen)-H] <sup>+</sup> 608,65 (609,11)	[Cu(barb)(phen)] <sup>+</sup> 426,31 (426,94) [Cu(phen)(MeOH)-H] <sup>+</sup> 275,0 (274,7)
[Zn(barb- $\kappa N$ ) <sub>2</sub> (phen- $\kappa^2N,N'$ )]·H <sub>2</sub> O	[Zn(barb) <sub>2</sub> (phen)-H] <sup>+</sup> 610,48 (610,95)	[Zn(barb)(phen)] <sup>+</sup> 427,0 (428,8) [Zn <sub>2</sub> (barb) <sub>2</sub> (phen) <sub>2</sub> (MeOH)-H] <sup>+</sup> 889,2 (888,6), [Zn <sub>2</sub> (barb) <sub>2</sub> (phen) <sub>3</sub> -H] <sup>+</sup> 1037,2 (1036,8)
[Ni(barb- $\kappa^2N,O$ )(dpya- $\kappa^2N,N'$ ) <sub>2</sub> ]Cl·2H <sub>2</sub> O	[Ni(barb)(dpya) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> 584,02 (584,28)	[Ni(dpya) <sub>2</sub> -H] <sup>+</sup> 399,55 (400,08) [Ni(dpya) <sub>3</sub> (3,5MeOH)-H] <sup>+</sup> 683,3 (689,3) [Ni <sub>2</sub> (barb)Cl(dpya) <sub>3</sub> -H] <sup>+</sup> 848,1 (848,6) [Ni <sub>2</sub> (barb) <sub>2</sub> Cl(dpya) <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> 1203,3 (1204,0)
[Cu(barb- $\kappa^2N,O$ ) <sub>2</sub> (dpya- $\kappa^2N,N'$ )]·2H <sub>2</sub> O	[Cu(barb)(dpya)] <sup>+</sup> 417,60 (417,95)	[CuCl(dpya)(1,5MeOH)] <sup>+</sup> 489,2 (489,4) [Cu(dpya)-H] <sup>+</sup> 233,0 (233,7) [Cu(barb) <sub>2</sub> (dpya)(H <sub>2</sub> O)(MeOH)-H] <sup>+</sup> 651,1 (650,1)
[Zn(barb- $\kappa N$ ) <sub>2</sub> (dpya- $\kappa^2N,N'$ )]	[Zn(dpya) <sub>2</sub> -H] <sup>+</sup> 406,80 (406,78)	[Zn(barb)(dpya)] <sup>+</sup> 419,11 (419,79) [Zn(barb)(dpya)(MeOH)] <sup>+</sup> 450,1 (451,8) [Zn(barb)(dpya) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> 589,2 (590,9) [ZnCl(dpya)(1,5MeOH)] <sup>+</sup> 490,2 (491,3) [Zn(barb)(dpya)(MeOH)] <sup>+</sup> 624,2 (623,0) [Zn(barb)(dpya) <sub>2</sub> (MeOH)] <sup>+</sup> 653,13 (654,01)
[Ni(barb- $\kappa N$ ) <sub>2</sub> (OH <sub>2</sub> )(bpma- $\kappa^3N,N',N''$ )]·2Hbarb·H <sub>2</sub> O	[Ni(barb)(bpma)] <sup>+</sup> 440,1 (441,1)	[Ni(barb)(bpma) <sub>2</sub> (2Hbarb)] <sup>+</sup> 459,1 (459,1) [Ni(barb)(bpma) <sub>2</sub> (Hbarb)(3H <sub>2</sub> O)] <sup>+</sup> 879,3 (878,6) [Ni(barb)(bpma) <sub>2</sub> (3H <sub>2</sub> O)] <sup>+</sup> 695,2 (694,4)

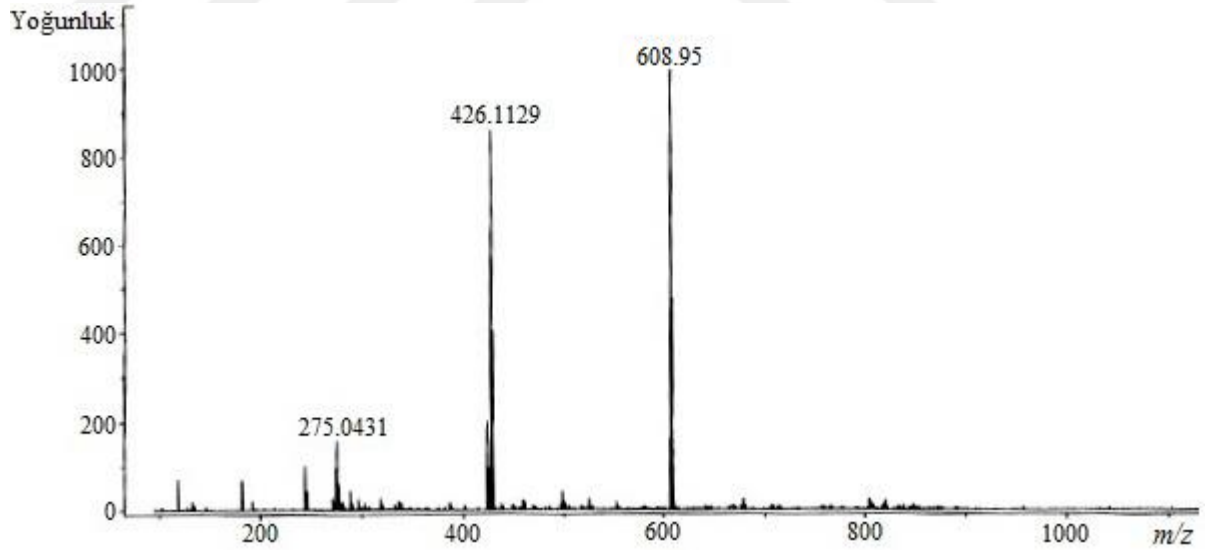
<sup>a</sup>Hesaplanan değerler parantez içinde verilmiştir

Kompleks	Temel iyon piki ( <i>m/z</i> ) <sup>a</sup>	Diğer iyonlar ( <i>m/z</i> ) <sup>a</sup>
[Cu(barb-κ <i>N</i> ) <sub>2</sub> (bpma-κ <sup>3</sup> <i>N,N',N''</i> )]·H <sub>2</sub> O	[Cu(barb)(bpma)] <sup>+</sup> 445,1 (445,9)	[Cu(barb)(bpma) <sub>2</sub> (1.5H <sub>2</sub> O)(MeOH)] <sup>+</sup> 705,2 (704,2) [Cu(bpma) <sub>2</sub> -H] <sup>+</sup> 508,0 (509,0) [Cu(bpma)-H] <sup>+</sup> 262,0 (261,7)
[Zn(barb-κ <i>N</i> ) <sub>2</sub> (bpma-κ <sup>3</sup> <i>N,N',N''</i> )]·H <sub>2</sub> O	[Zn(barb)(bpma)] <sup>+</sup> 447,1 (447,8)	[Zn(bpma) <sub>2</sub> (barb) <sub>2</sub> (2MeOH)-H] <sup>+</sup> 893,2 (893,3) [Zn <sub>2</sub> (barb) <sub>2</sub> Cl(bpma) <sub>2</sub> (0.5H <sub>2</sub> O)(MeOH)] <sup>+</sup> 971,2 (972,1) [Zn <sub>2</sub> (barb) <sub>3</sub> (bpma) <sub>3</sub> (1.5H <sub>2</sub> O)(3MeOH)] <sup>+</sup> 1402,3 (1401,1) [ZnCl(bpma) <sub>3</sub> (0.5H <sub>2</sub> O)] <sup>+</sup> 707,1 (707,6)
[Ni(barb-κ <i>N</i> ) <sub>2</sub> (terpy-κ <sup>3</sup> <i>N,N',N''</i> )]·H <sub>2</sub> O	[Ni(barb)(terpy)] <sup>+</sup> 474,1 (474,5)	[NiCl(terpy)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (MeOH)] <sup>+</sup> 394,0 (395,4) [Ni(terpy)(0.5H <sub>2</sub> O)(MeOH)-H] <sup>+</sup> 332,0 (331,9) [Ni(barb)Cl(terpy)(2H <sub>2</sub> O)-H] <sup>+</sup> 546,3 (547,6) [Ni(terpy) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)(MeOH)-H] <sup>+</sup> 574,3 (574,2)
[Cu(barb-κ <i>N</i> )(OH <sub>2</sub> )(terpy-κ <sup>3</sup> <i>N,N',N''</i> )]barb·H <sub>2</sub> O	[Cu(barb)(terpy)] <sup>+</sup> 479,1 (480,0)	[CuCl(terpy)] <sup>+</sup> 331,0 (332,2) [Cu(terpy) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O)(MeOH)-H] <sup>+</sup> 579,3 (579,1) [Cu <sub>2</sub> (barb) <sub>2</sub> (terpy) <sub>2</sub> -H] <sup>+</sup> 959,2 (958,9)
[Zn(barb-κ <i>N</i> ) <sub>2</sub> (terpy-κ <sup>3</sup> <i>N,N',N''</i> )]·H <sub>2</sub> O	[Zn(barb)(terpy)] <sup>+</sup> 481,1 (481,8)	[Zn(barb)(terpy)(MeOH)] <sup>+</sup> 512,1 (513,8) [ZnCl(terpy)(2H <sub>2</sub> O)(MeOH)] <sup>+</sup> 400,0 (402,1) [Zn <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> (OH <sub>2</sub> )(terpy)(2MeOH)] <sup>+</sup> 552,2 (552,5) [Zn(barb)H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> 266,07 (266,10)

<sup>a</sup>Hesaplanan değerler parantez içinde verilmiştir

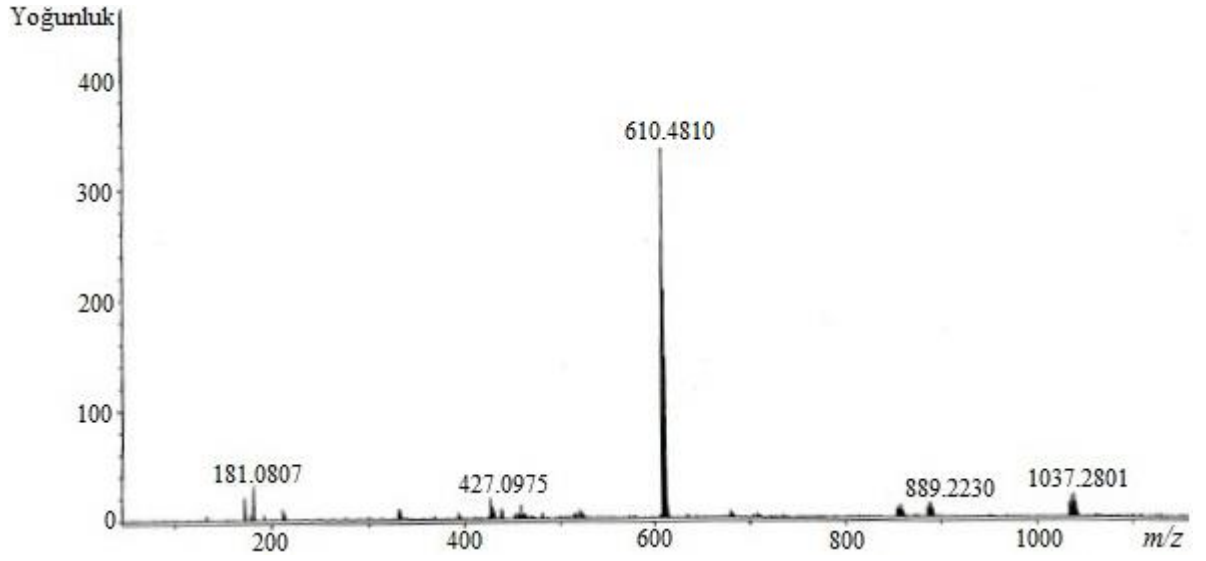


Şekil 4.25.  $[\text{Ni}(\text{phen-}\kappa^2\text{N},\text{N}')_3]\text{Cl}(\text{barb})\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin ESI-MS kütle spektrumu

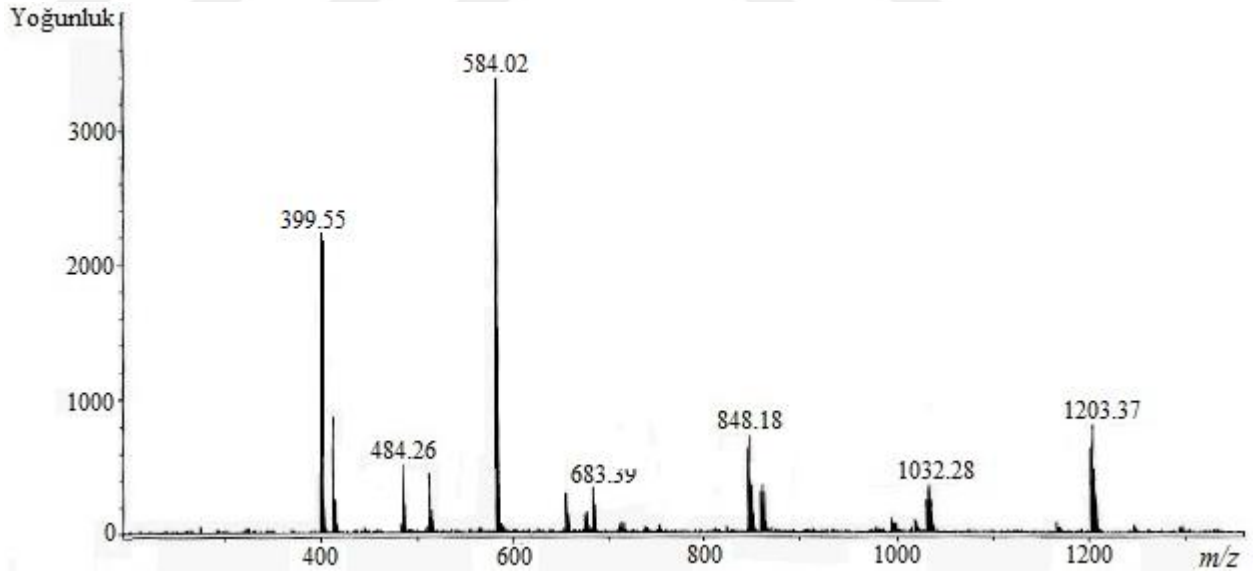


Şekil 4.26.  $[\text{Cu}(\text{barb-}\kappa\text{N})(\text{barb-}\kappa^2\text{N},\text{O})(\text{phen-}\kappa^2\text{N},\text{N}')]\cdot \text{H}_2\text{O}$  kompleksinin ESI-MS kütle spektrumu

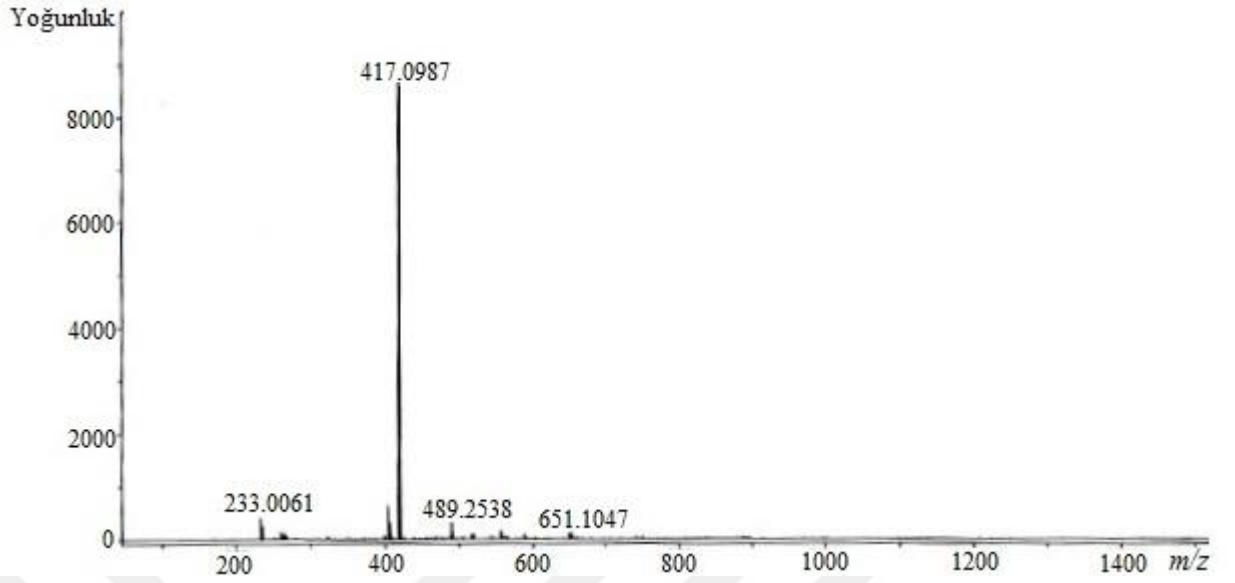




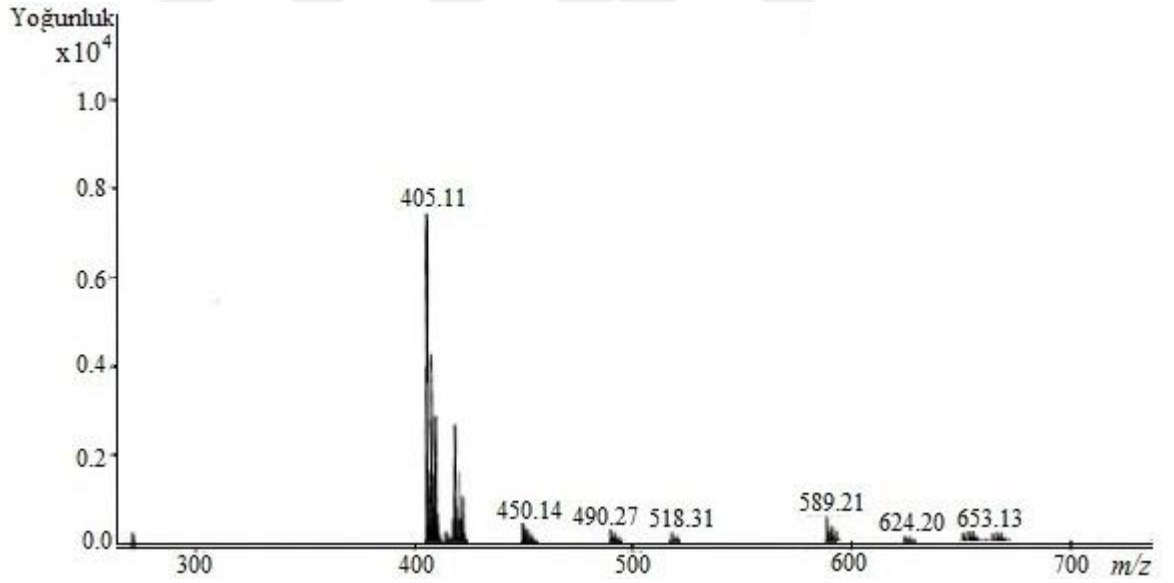
Şekil 4.27.  $[\text{Zn}(\text{barb-}\kappa\text{N})_2(\text{phen-}\kappa^2\text{N,N}')]\cdot\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin ESI-MS kütle spektrumu



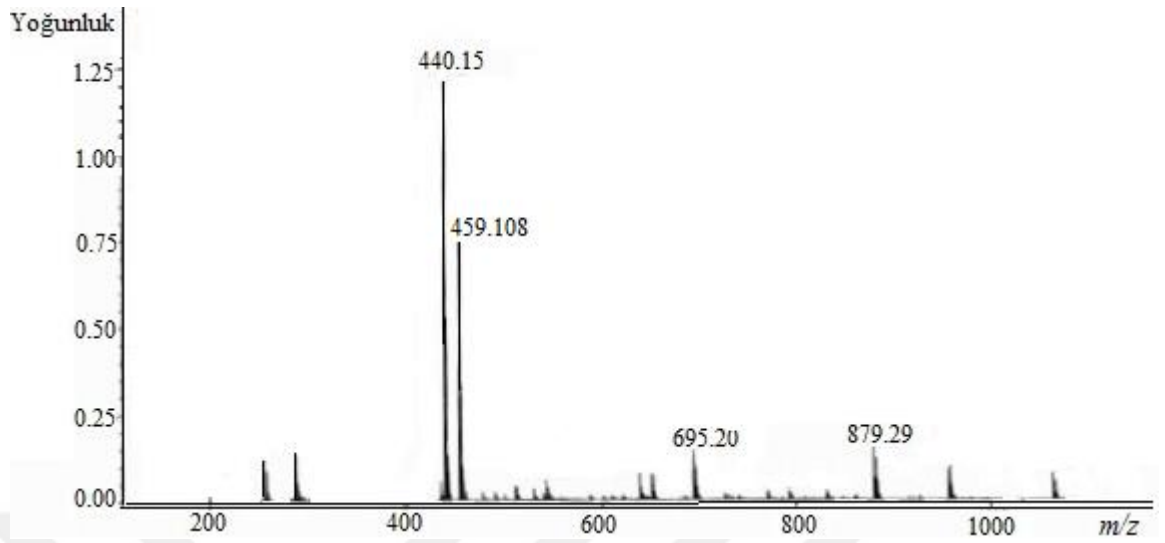
Şekil 4.28.  $[\text{Ni}(\text{barb-}\kappa^2\text{N,O})(\text{dpya-}\kappa^2\text{N,N}')_2]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin ESI-MS kütle spektrumu



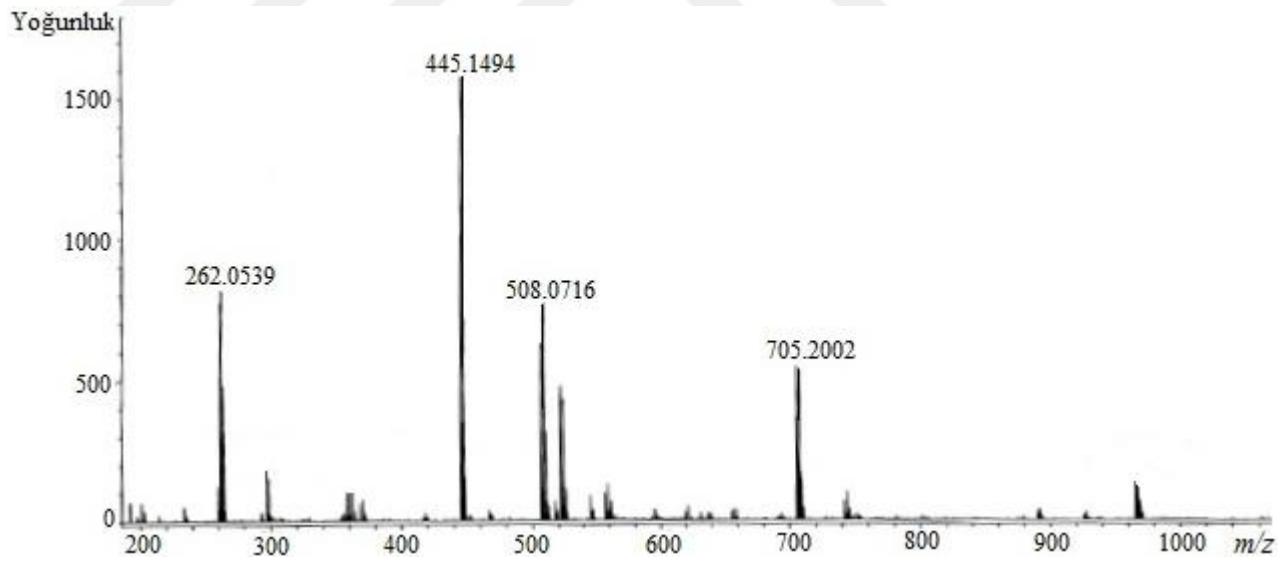
**Şekil 4.29.**  $[\text{Cu}(\text{barb-}\kappa^2\text{N},\text{O})_2(\text{dpya-}\kappa^2\text{N},\text{N}')] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin ESI-MS kütle spektrumu



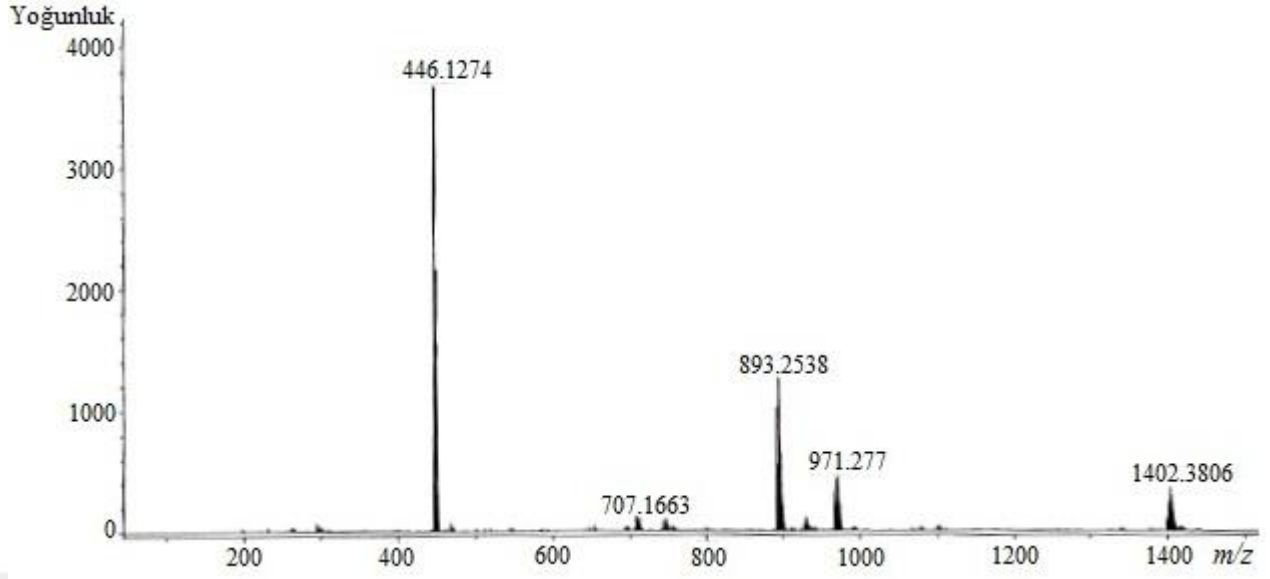
**Şekil 4.30.**  $[\text{Zn}(\text{barb-}\kappa\text{N})_2(\text{dpya-}\kappa^2\text{N},\text{N}')]$  kompleksinin ESI-MS kütle spektrumu



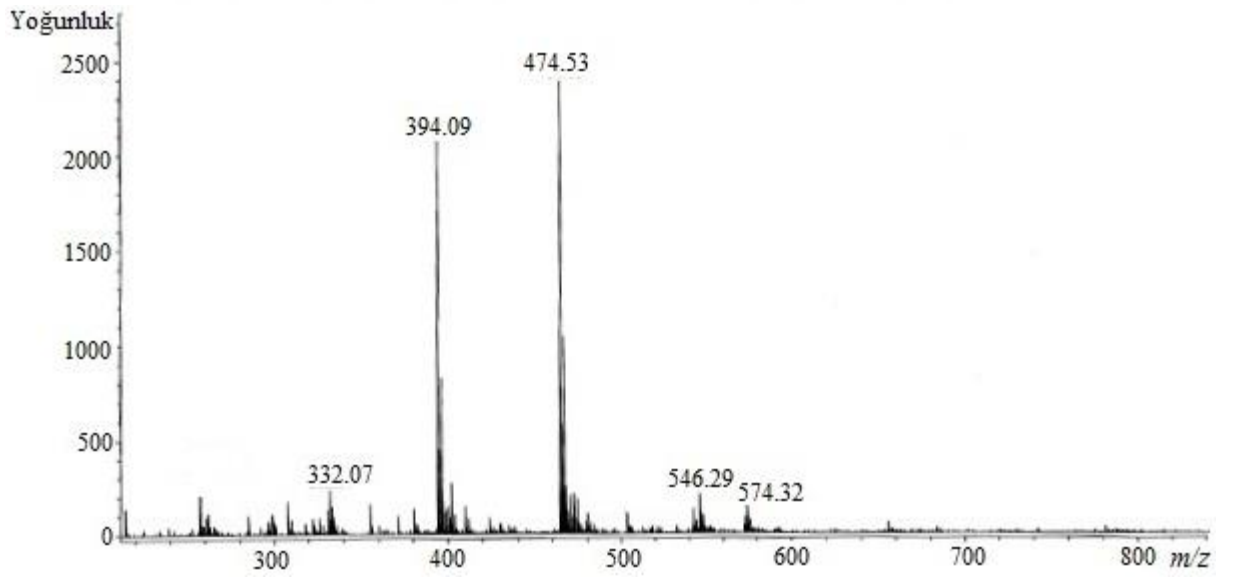
**Şekil 4.31.**  $[\text{Ni}(\text{barb-}\kappa\text{N})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{bpma-}\kappa^3\text{N},\text{N}',\text{N}'')](\text{barbH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin ESI-MS kütle spektrumu



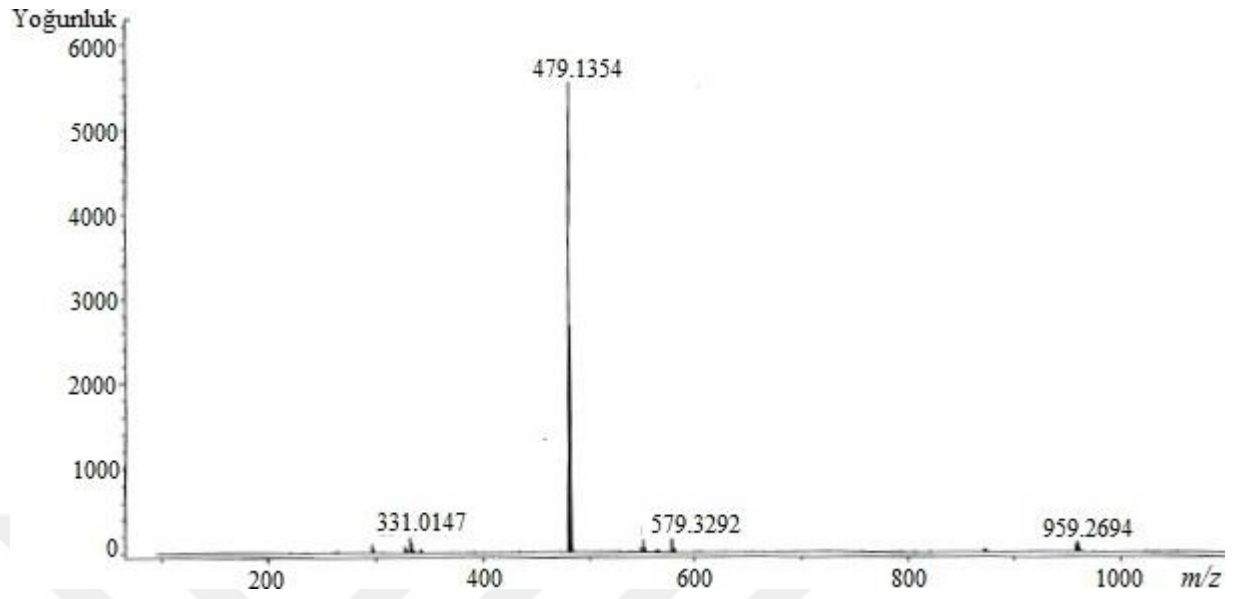
**Şekil 4.32.**  $[\text{Cu}(\text{barb-}\kappa\text{N})_2(\text{bpma-}\kappa^3\text{N},\text{N}',\text{N}'')]\cdot\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin ESI-MS kütle spektrumu



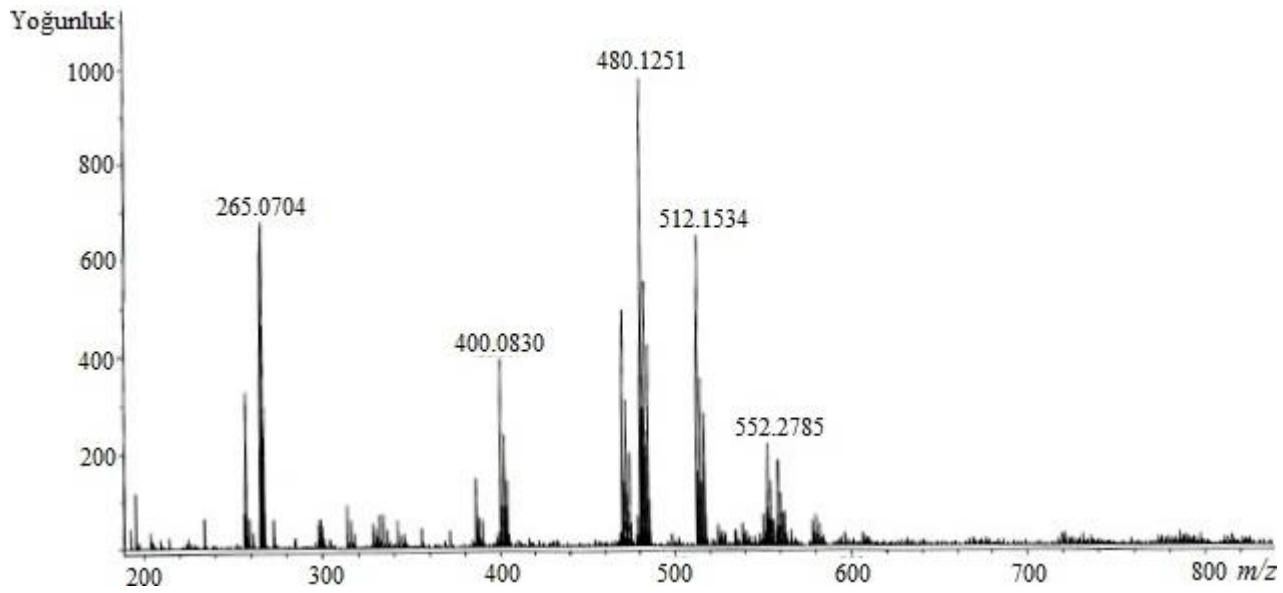
**Şekil 4.33.**  $[\text{Zn}(\text{barb-}\kappa\text{N})_2(\text{bpma-}\kappa^3\text{N},\text{N}',\text{N}'')] \cdot \text{H}_2\text{O}$  kompleksinin ESI-MS kütle spektrumu



**Şekil 4.34.**  $[\text{Ni}(\text{barb-}\kappa\text{N})_2(\text{terpy-}\kappa^3\text{N},\text{N}',\text{N}'')] \cdot \text{H}_2\text{O}$  kompleksinin ESI-MS kütle spektrumu



**Şekil 4.35.**  $[\text{Cu}(\text{barb-}\kappa\text{N})(\text{OH}_2)(\text{terpy-}\kappa^3\text{N},\text{N}',\text{N}'')]\text{barb}\cdot\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin ESI-MS kütle spektrumu



**Şekil 4.36.**  $[\text{Zn}(\text{barb-}\kappa\text{N})_2(\text{terpy-}\kappa^3\text{N},\text{N}',\text{N}'')]\cdot\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin ESI-MS kütle spektrumu

## 4.5. X-Işını Kırınımı Çalışmaları

### 4.5.1. [Ni(phen- $\kappa^2N,N'$ )<sub>3</sub>]Cl(barb)·7H<sub>2</sub>O

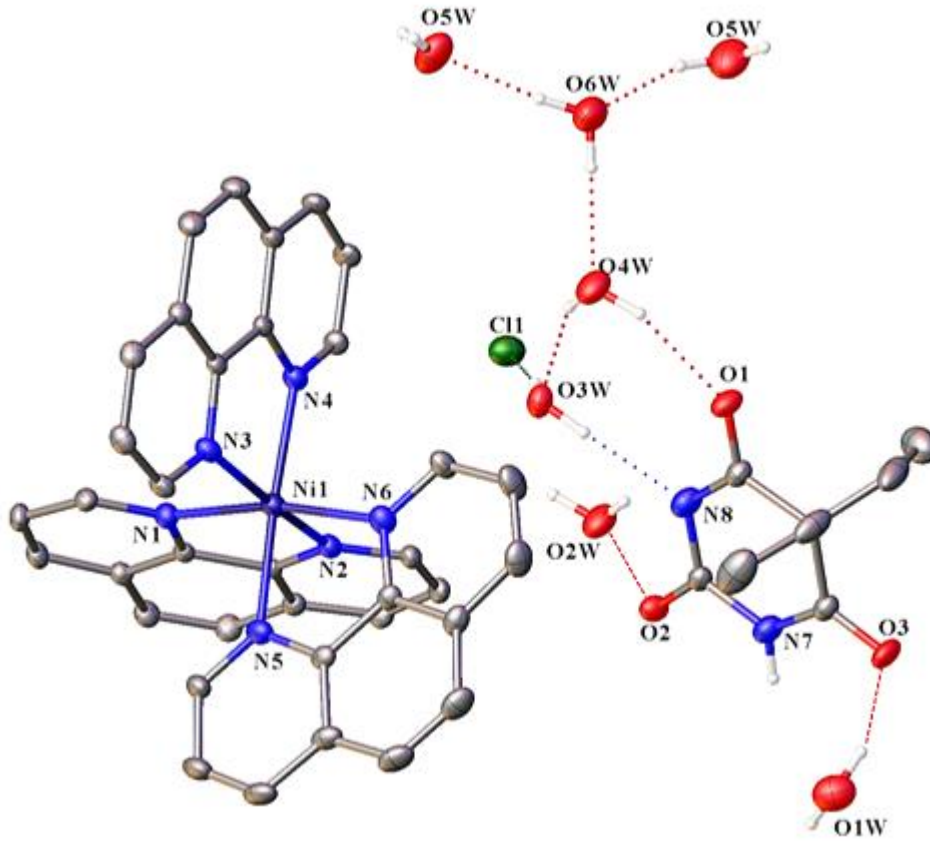
Monoklinik ( $P2_1/n$ ) sistemde kristallenen [Ni(phen- $\kappa^2N,N'$ )<sub>3</sub>]Cl(barb)·7H<sub>2</sub>O kompleksi birim hücrede dört molekül içerir. Komplekse ait kristalografik veriler, seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları ve hidrojen bağları listesi Çizelge 4.6 ve 4.7’de verilmektedir.

**Çizelge 4.6.** [Ni(phen- $\kappa^2N,N'$ )<sub>3</sub>]Cl(barb)·7H<sub>2</sub>O kompleksine ait kristalografik veriler

Kimyasal formül	C <sub>44</sub> H <sub>49</sub> ClN <sub>8</sub> O <sub>10</sub> Ni
Formül kütlesi	944,07
Kristal sistemi	monoklinik
Uzay grubu	$P2_1/n$
$a$ (Å)	11,4665(8)
$b$ (Å)	29,0250(16)
$c$ (Å)	14,1163(9)
$\alpha$ (°)	90,00
$\beta$ (°)	109,180(7)
$\gamma$ (°)	90,00
Birim hücre hacmi $V$ (Å) <sup>3</sup>	4437,3(5)
Birim hücredeki molekül sayısı $Z$	4
Hesaplanan yoğunluk $\rho$ (g cm <sup>-3</sup> )	1,413
Elektron sayısı $F$ (000)	1976
Çizgisel soğurma katsayısı $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0,565
Kristal boyutları (mm)	0,4877 x 0,4166 x 0,2884
Veri toplama sıcaklığı, $T$ (K)	293(2)
$T_{\min.}$ ; $T_{\max.}$	0,882; 0,812
$h, k, l$ aralığı (°)	-14/11, -30/36, -17/13
$\theta_{\min.}$ ; $\theta_{\max.}$ aralığı (°)	3,10-26,00
Parametre sayısı	620
Toplanan yansıma sayısı	15527
Bağımsız yansımalar ( $R_{\text{int}}$ )	8977(0,025)
$R_1$ [ $I > 2$ ]	0,0477
$wR_2$ ( $F^2$ )	0,1200
$S$ ( $F^2$ )	1,052
$\Delta\rho_{\min.}$ ; $\rho_{\max.}$ (e/Å <sup>3</sup> )	-0,356; 0,331

Kompleks [Ni(phen)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> kationu, klorür ve barb anyonu, yedi molekül kristal suyundan oluşmaktadır (Şekil 4.37). Kompleks kationunda nikel(II) iyonuna iki dişli olarak koordine olan üç phen ligantı nikel(II) iyonu çevresinde bozulmuş oktahedral geometri oluşturmaktadır. Dört azot atomu (N1, N3, N4, N5) oktahedral geometrinin ekvatoryal kare düzleminde yer alırken iki azot atomu (N3, N6) aksiyel konumdadır.

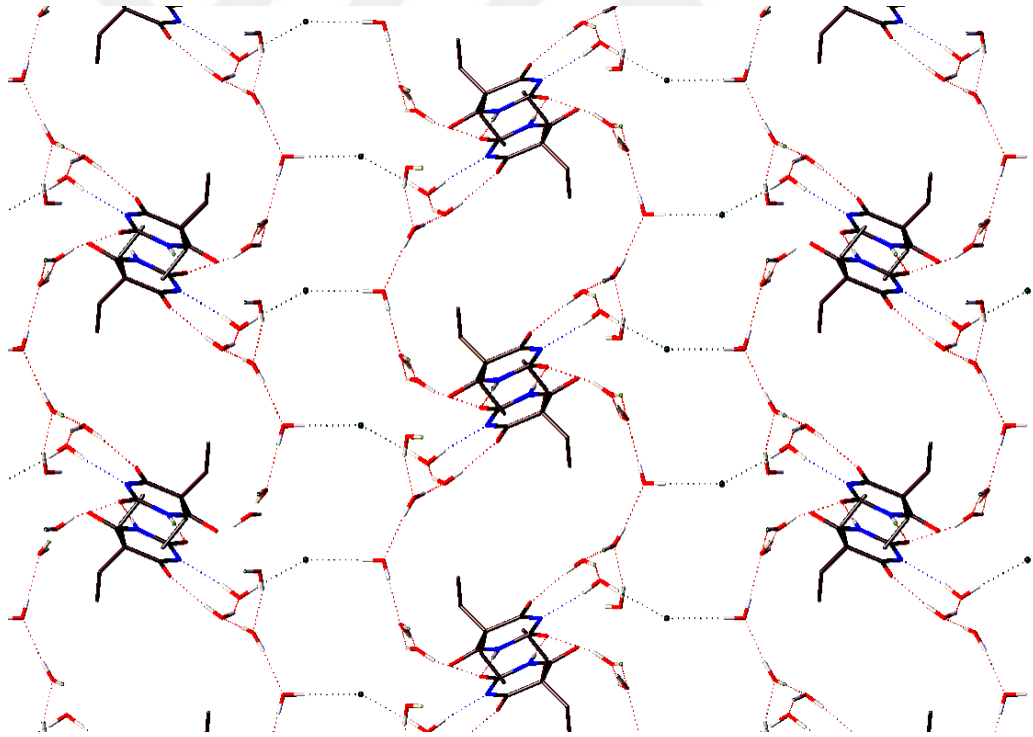
Koordinasyon küresinde nikel(II) iyonuna şelat şeklinde kordine phen ligantlarının şelat açılarının (N1–Ni–N2 80,12(8)°, N3–Ni–N4 79,93(8)°, N5–Ni–N6 78,98(9)°) olması koordinasyon geometrisinde bozunmaya neden olmakta, bu değerler  $[\text{Ni}(\text{phen})_3]^{2+}$  kationu içeren nikel(II)-phen komplekslerinde gözlenen şelat açıları ile uyumludur (Klevtsova ve ark. 2003, Wanga ve ark. 2004, Fanga ve ark. 2006, Xu ve ark. 2006, Aggarwal ve ark. 2009, Lei ve ark. 2010, Jiang ve ark. 2011, Du ve ark. 2012, Mu ve ark. 2012, Andros ve ark. 2013, Thuery 2015, Guan ve ark. 2016, Pfrunder ve ark. 2016). Phen halkaları arasındaki dihedral açılar 75,68(8)°, 86,25(9)°, 87,43(8)° olup  $[\text{Ni}(\text{phen})_3][\text{Co}(\text{tmt-Bu})\text{Cl}_3]_2$  (78,50°, 85,58°, 85,70°) (Aggarwal ve ark. 2009) kompleksinde gözlenen değerlere yakın iken,  $[\text{Ni}(\text{phen})_3][\text{MnCl}_4]$  (83,86°, 83,83°, 85,43°) (Aggarwal ve ark. 2009) kompleksinde gözlenen değerlerden daha büyüktür.



Şekil 4.37.  $[\text{Ni}(\text{phen-}\kappa^2\text{N},\text{N}')_3]\text{Cl}(\text{barb})\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin molekül yapısı

Komplekste Ni–N(phen) bağ uzunlukları birbirine yakın olup, literatürde daha önce rapor edilmiş phen içeren benzer nikel(II) kompleksleri ile uyum içindedir (Ferbinteanu ve ark. 1998, Klevtsova ve ark. 2003, Wanga ve ark. 2004, Xiao ve ark. 2004, Fanga ve ark. 2006, Xu ve ark. 2006, Aggarwal ve ark. 2009, Lei ve ark. 2010, Jiang ve ark. 2011, Hadedzadeh ve ark. 2011, Prior ve ark. 2011, Du ve ark. 2012, Mu ve ark. 2012, Andros ve ark. 2013, Thuery 2015, Narulkar ve ark. 2015, Guan ve ark. 2016, Gurumoorthy ve ark. 2016. Pfrunder ve ark. 2016). Nikel(II)-barb kompleksleri arasında barb ligantının tamamlayıcı iyon olarak davrandığı [Ni(barb-N,O)(aepy)<sub>2</sub>](barb)·H<sub>2</sub>O (Yılmaz ve ark. 2011) literatürdeki tek örnektir.

Koordinasyon küresi dışında yer alan barb anyonları çift N–H···O hidrojen bağları ile dimerik yapılar oluşturmakta ve bu dimerik yapıların dört su molekülleri arasındaki O–H···O hidrojen bağları ile oluşturduğu zincir üç boyutlu supramoleküler bir örgü oluşturmaktadır (Şekil 4.38).



**Şekil 4.38.** [Ni(phen-κ<sup>2</sup>N,N')<sub>3</sub>]Cl(barb)·7H<sub>2</sub>O kompleksinde koordinasyon küresi dışında yer alan barb anyonlarının hidrojen bağlarıyla oluşturduğu dimerik yapıların su molekülleri ile hidrojen bağları ile oluşturduğu supramoleküler örgünün *c* ekseninden görünümü



**Çizelge 4.7.** [Ni(phen- $\kappa^2N,N'$ )<sub>3</sub>]Cl(barb)·7H<sub>2</sub>O kompleksinin seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağları

Bağ uzunlukları		Bağ açıları		
Ni1–N1	2,078(2)	N2–Ni1–N3	171,05(8)	
Ni1–N2	2,072(2)	N2–Ni1–N4	93,62(8)	
Ni1–N3	2,076(2)	N2–Ni1–N5	90,69(8)	
Ni1–N4	2,079(2)	N2–Ni1–N6	95,10(8)	
Ni1–N5	2,111(2)	N3–Ni1–N4	79,93(8)	
Ni1–N6	2,091(2)	N3–Ni1–N5	96,41(8)	
N1–Ni1–N3	94,24(8)	N1–Ni1–N2	80,12(8)	
N1–Ni1–N4	95,50(8)	N3–Ni1–N6	91,61(8)	
N4–Ni1–N6	94,55(8)	N4–Ni1–N5	172,53(8)	
N1–Ni1–N5	91,25(9)	N5–Ni1–N6	78,98(9)	
N1–Ni1–N6	169,12(8)			
Hidrojen bağları				
D–H···A	D–H(Å)	H···A(Å)	D···A(Å)	DHA(°)
O5W–H5B···C11	0,85	2,327	3,177(3)	177
O4W–H4B···C11	0,85	3,218	3,102(3)	90
O3W–H3A···C11	0,85	2,314	3,157(2)	172
O7W–H7B···O1	0,85	1,975	2,789(4)	160
O7W–H7A···O3W	0,85	1,993	2,776(4)	153
O2W–H2D···O7W	0,85	1,922	2,771(5)	179
O5W–H5A···O6W	0,85	1,983	2,830(4)	174
O2W–H2C···O5W	0,85	1949	2,789(5)	169
O4W–H4A···O2	0,85	2,026	2,850(3)	163
O6W–H6B···O4W	0,85	1,962	2,788(4)	164
O1W–H1D···O2W	0,85	1,923	2,736(6)	160
O6W–H6A···O3	0,85	2,183	2,981(4)	156
N7–H7···O2	0,86	2,113	2,970(3)	175
O3W–H3B···N8	0,85	2,008	2,853(3)	173

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

#### 4.5.2. [Cu(barb- $\kappa N$ )(barb- $\kappa^2 N, O$ )(phen- $\kappa^2 N, N'$ )]·H<sub>2</sub>O ve [Cu(barb- $\kappa N$ )<sub>2</sub>(phen- $\kappa^2 N, N'$ )]

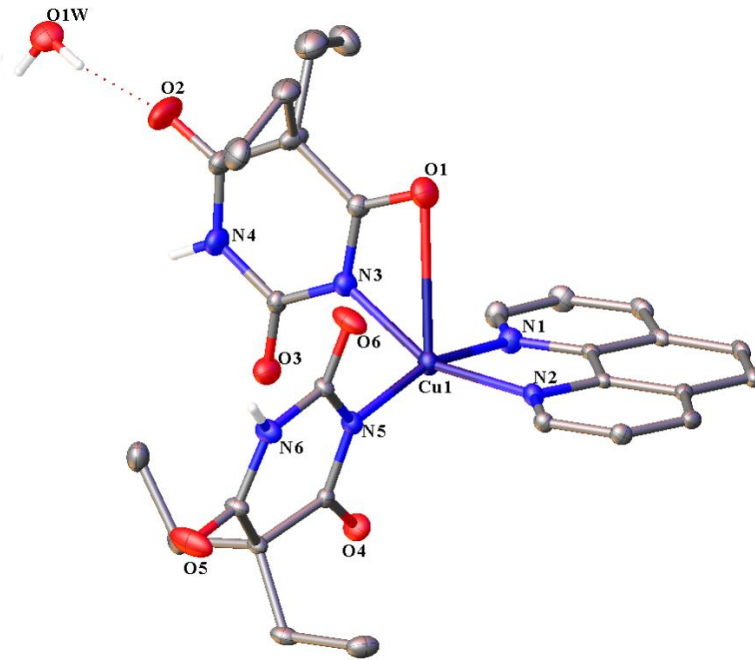
Su:EtOH karışımında kristallendirilen ve molekül yapıları Şekil 4.39 ve 4.40'da görülen [Cu(barb- $\kappa N$ )(barb- $\kappa^2 N, O$ )(phen- $\kappa^2 N, N'$ )]·H<sub>2</sub>O ve [Cu(barb- $\kappa N$ )<sub>2</sub>(phen- $\kappa^2 N, N'$ )] komplekslerin Çizelge 4.8' de kristalografik verileri, Çizelge 4.9 ve Çizelge 4.10'da seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları ve hidrojen bağları listelenmiştir.

**Çizelge 4.8.** [Cu(barb- $\kappa N$ )(barb- $\kappa^2 N, O$ )(phen- $\kappa^2 N, N'$ )]·H<sub>2</sub>O ve [Cu(barb- $\kappa N$ )<sub>2</sub>(phen- $\kappa^2 N, N'$ )] komplekslerine ait kristalografik veriler

Kimyasal formül	C <sub>28</sub> H <sub>32</sub> N <sub>6</sub> O <sub>7</sub> Cu	C <sub>28</sub> H <sub>30</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> Cu
Formül kütlesi	628,14	610,12
Kristal sistemi	triklinik	monoklinik
Uzay grubu	$P\bar{1}$	$C_2/c$
$a$ (Å)	8,9512(7)	17,3587(11)
$b$ (Å)	11,0013(8)	18,5081(9)
$c$ (Å)	15,8516(13)	8,7157(6)
$\alpha$ (°)	71,113(6)	90,00
$\beta$ (°)	77,927(6)	102,057(5)
$\gamma$ (°)	84,721(6)	90,00
Birim hücre hacmi $V$ (Å <sup>3</sup> )	1443,77(19)	2738,4(3)
Birim hücredeki molekül sayısı $Z$	2	4
Hesaplanan yoğunluk $\rho$ (g cm <sup>-3</sup> )	1,445	1,480
Elektron sayısı $F$ (000)	654	1268
Çizgisel soğurma katsayısı $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0,813	0,852
Veri toplama sıcaklığı, $T$ (K)	293(2)	293(2)
$h, k, l$ aralığı (°)	-11/11, -13/13, -19/19	-21/21, -23/23, -10/10
$\theta_{\min.}; \theta_{\max.}$ aralığı (°)	2,33–26,50	2,40–26,50
Parametre sayısı	425	186
Toplanan yansıma sayısı	13624	9376
Bağımsız yansımalar ( $R_{\text{int}}$ )	5925(0,0611)	2842(0,0564)
$R_1$ [ $I > 2$ ]	0,0526	0,0437
$wR_2$ ( $F^2$ )	0,0916	0,0864
$S$ ( $F^2$ )	0,962	0,936
$\Delta\rho_{\min.}; \rho_{\max.}$ (e/Å <sup>3</sup> )	-0,341; 0,371	-0,279; 0,332

Sentez sonucu elde edilen mavi renkli toz su ve etanol karışımında kristallendirildiğinde mavi [Cu(barb- $\kappa N$ )(barb- $\kappa^2 N, O$ )(phen- $\kappa^2 N, N'$ )]·H<sub>2</sub>O ve mor [Cu(barb- $\kappa N$ )<sub>2</sub>(phen- $\kappa^2 N, N'$ )] tek kristaller elde edildi. [Cu(barb- $\kappa N$ )(barb- $\kappa^2 N, O$ )(phen- $\kappa^2 N, N'$ )]·H<sub>2</sub>O kompleksi birim hücrede iki molekül içererek monoklinik kristal sistemde kristallenirken [Cu(barb- $\kappa N$ )<sub>2</sub>(phen- $\kappa^2 N, N'$ )] kompleksi ise triklinik kristal sistemde kristallenerek birim hücrede molekül sayısı dördttür. Her iki kompleks de iki barb ve bir phen ligantı içermektedir. İki kompleks arasındaki esas farklılık barb ligantının koordinasyon şekline kaynaklanmaktadır. [Cu(barb- $\kappa N$ )(barb- $\kappa^2 N, O$ )(phen- $\kappa^2 N, N'$ )]·H<sub>2</sub>O kompleksinde bir barb ligantı (N) tek dişli olarak koordine olurken ikinci barb ligantı ise (N,O) iki dişli olarak koordine olmaktadır (Şekil 4.39). [Cu(barb- $\kappa N$ )<sub>2</sub>(phen- $\kappa N, N'$ )] kompleksinde bakır(II) iyonuna iki barb ligantı da tek dişli olarak koordine olmaktadır (Şekil 4.40). Komplekslerde geometri sırasıyla bozulmuş kare

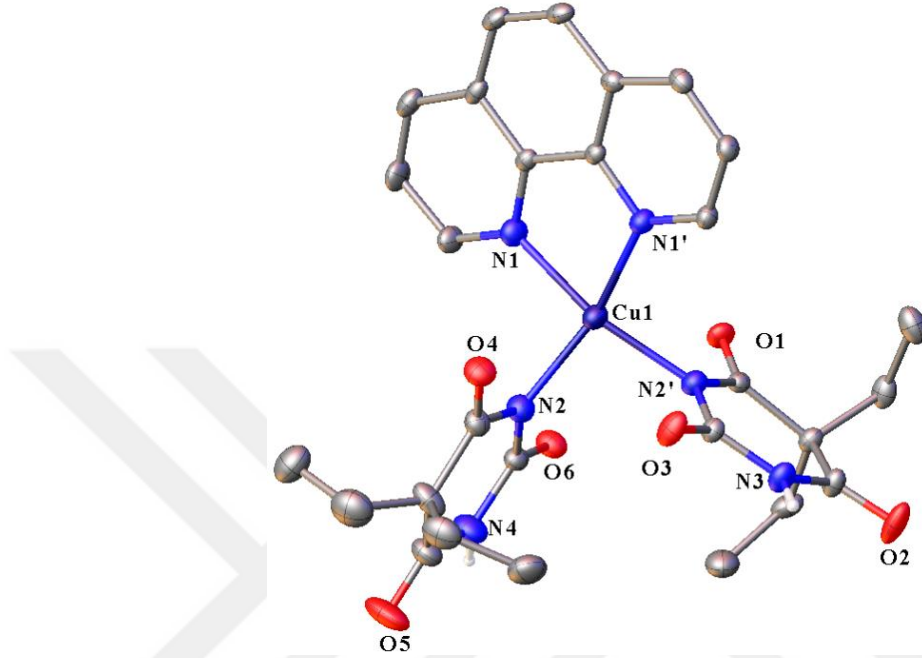
piramit ( $\tau = 0,11$ ) (Addison ve ark. 1984) ve kare düzlemdir. Barb ligantları her iki komplekste de koordinasyon düzlemine dik konumda yer almaktadır. Cu–N(barb) bağ uzunlukları daha önce rapor edilmiş kare piramit ve kare düzlem yapıdaki bakır(II)-barb komplekslerinde gözlenen bağ uzunlukları ile uyumludur (Caira ve ark. 1973, Fazakerley ve ark. 1974, Müller ve Möller 2005, Yılmaz ve ark. 2009, Aksoy ve ark. 2009). [Cu(barb- $\kappa N$ )(barb- $\kappa^2 N, O$ )(phen- $\kappa^2 N, N'$ )]·H<sub>2</sub>O kompleksinde kare piramit geometrinin tepesinde yer alan Cu–O bağı kare konumdaki Cu–N bağlarından bir miktar uzun olup [Cu(barb)<sub>2</sub>(dmen)]·0,5H<sub>2</sub>O (Yılmaz ve ark.2009) kompleksinde görülen Cu–O bağ uzunluğu ile benzerdir. Diğer yandan komplekslerdeki Cu–N(phen) bağ uzunlukları literatürde yer alan bakır(II)-phen komplekslerinde gözlenen bağ uzunlukları ile yakın değerde olduğu belirlendi (Sanchez-Moreno ve ark. 2003, He ve ark. 2005, Calatayud ve ark. 2005, Rajendiran ve ark. 2007, Saravani ve ark. 2007, Zhuo ve ark. 2007, Hu ve ark. 2009, Alcalde ve ark. 2010, Goswami ve ark. 2011, Caglar ve ark. 2011, Dorotikova ve ark. 2015, Petrovic ve ark. 2015, Loganathan ve ark. 2015, Tarushi ve ark. 2015, Hasan ve ark. 2016).



**Şekil 4.39.** [Cu(barb- $\kappa N$ )(barb- $\kappa^2 N, O$ )(phen- $\kappa^2 N, N'$ )]·H<sub>2</sub>O kompleksinin molekül yapısı

[Cu(barb- $\kappa N$ )(barb- $\kappa^2 N, O$ )(phen- $\kappa^2 N, N'$ )]·H<sub>2</sub>O kompleks molekülleri barb ve kristal

suyundan kaynaklanan N–H···O, O–H···O hidrojen bağları ile birbirine bağlıdır. [Cu(barb- $\kappa$ N)<sub>2</sub>(phen- $\kappa^2$ N,N')] kompleks molekülleri ise ikili köprü N–H···O hidrojen bağları ve  $\pi$ (phen)··· $\pi$ (phen) etkileşimleri [3,6603(3)Å] ile tek boyutlu zincir oluşturmaktadır (Şekil 4.41 ve 4.42).

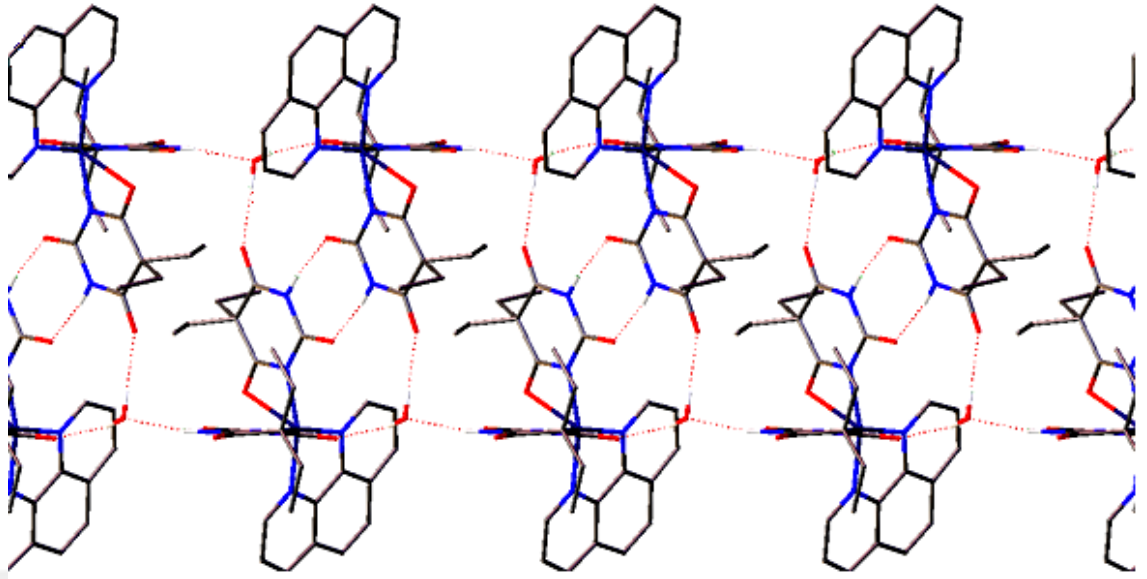


**Şekil 4.40.** [Cu(barb- $\kappa$ N)<sub>2</sub>(phen- $\kappa^2$ N,N')] kompleksinin molekül yapısı

**Çizelge 4.9.** [Cu(barb- $\kappa$ N)(barb- $\kappa^2$ N,O)(phen- $\kappa^2$ N,N')]·H<sub>2</sub>O kompleksinin seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağları

Bağ uzunlukları		Bağ açıları		
Cu1–N1	2,014(3)	N2–Cu1–N3	154,28(11)	
Cu1–N2	2,019(3)	N2–Cu1–N5	95,94(11)	
Cu1–N3	1,964(3)	N3–Cu1–N5	95,59(12)	
Cu1–N5	1,964(3)	N1–Cu1–O1	86,99(11)	
Cu1–O1	2,770(3)	N2–Cu1–O1	101,45(11)	
N1–Cu1–N2	81,46(12)	N3–Cu1–O1	52,86(12)	
N1–Cu1–N3	94,74(12)	N5–Cu1–O1	112,34(11)	
N1–Cu1–N5	160,61(12)			
Hidrojen bağları				
D–H···A	D–H(Å)	H···A(Å)	D···A(Å)	DHA(°)
N4–H4···O3	0,86	2,08	2,928(4)	168,7
N6–H6A···O1W	0,86	1,96	2,813(4)	170,4
O1W–H7A···O4	0,832(19)	1,98(2)	2,782(4)	162(5)
O1W–H7B···O2	0,851(19)	1,94(2)	2,784(5)	169(5)

Simmetri kodları: (i) -x, -y, -z.

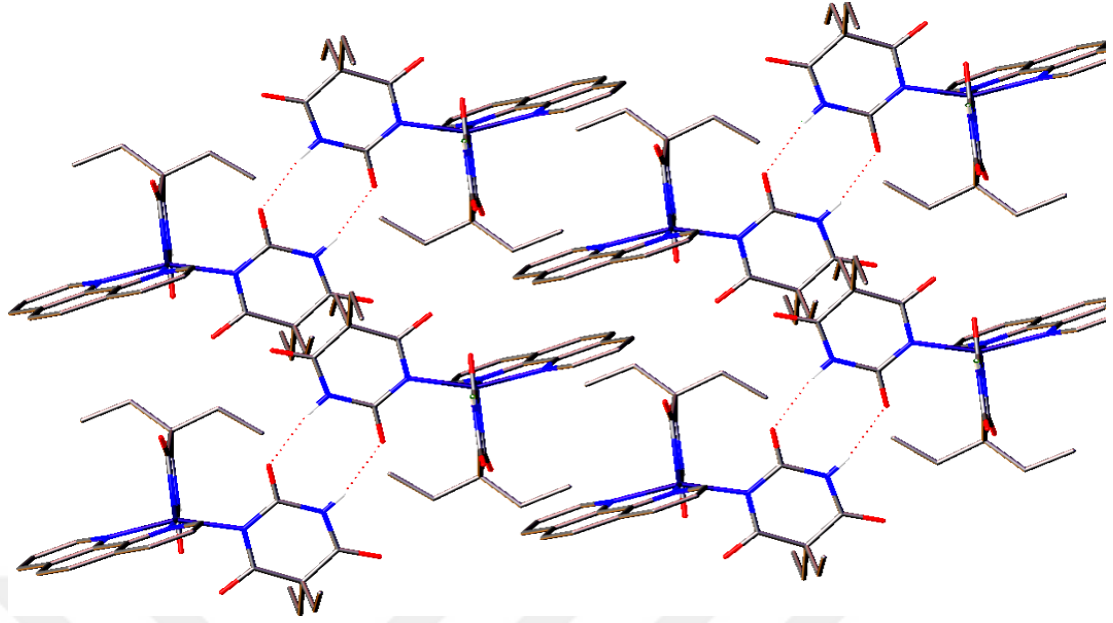


**Şekil 4.41.** [Cu(barb- $\kappa$ N)(barb- $\kappa^2$ N,O)(phen- $\kappa^2$ N,N')]·H<sub>2</sub>O kompleksinin hidrojen bağları ile *b* ekseninde istiflenmesi

**Çizelge 4.10.** [Cu(barb- $\kappa$ N)<sub>2</sub>(phen- $\kappa^2$ N,N')] kompleksinin seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°)ve hidrojen bağları

Bağ uzunlukları		Bağ açıları		
Cu1–N1	2,032(2)	N1–Cu1–N1 <sup>i</sup>	80,79(13)	
Cu1–N2	1,970(2)	N1–Cu1–N2 <sup>i</sup>	93,42(9)	
N1–Cu1–N2	167,20(8)	N2–Cu1–N2 <sup>i</sup>	94,42(13)	
Hidrojen bağları				
D–H···A	D–H(Å)	H···A(Å)	D···A(Å)	DHA(°)
N3–H3A···O3	0,86	2,06	2,914(3)	170,9

Simmetri kodları: (i)  $-x+1, y, -z+3/2$



**Şekil 4.42.**  $[\text{Cu}(\text{barb-}\kappa\text{N})_2(\text{phen-}\kappa^2\text{N,N}')] ]$  moleküllerinin  $c$  eksenini üzerinden istiflenmesi

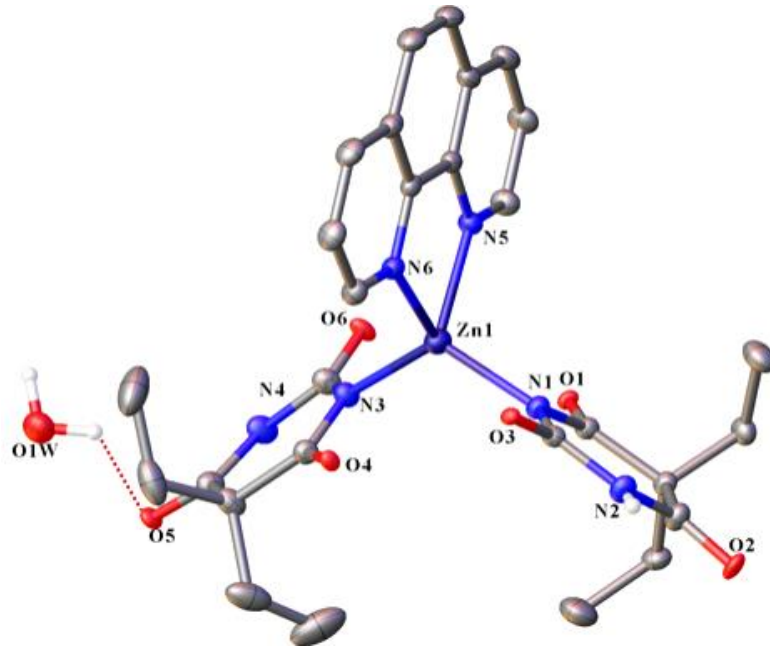
#### 4.5.3. $[\text{Zn}(\text{barb-}\kappa\text{N})_2(\text{phen-}\kappa^2\text{N,N}')]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Şekil 4.43'de  $P\bar{1}$  monoklinik kristal sisteminde kristallenen  $[\text{Zn}(\text{barb-}\kappa\text{N})_2(\text{phen-}\kappa^2\text{N,N}')]\cdot\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin molekül yapısı görülmektedir.  $[\text{Zn}(\text{barb-}\kappa\text{N})_2(\text{phen-}\kappa^2\text{N,N}')]\cdot\text{H}_2\text{O}$  kompleksine ait kristalografik veriler, seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları ve hidrojen bağları sırasıyla Çizelge 4.11 ve 4.12'de verilmektedir.

Birim hücrede iki molekül içeren  $[\text{Zn}(\text{barb-}\kappa\text{N})_2(\text{phen-}\kappa^2\text{N,N}')]\cdot\text{H}_2\text{O}$  kompleksinde iki barb anyonu ve phen ligandı çinko(II) çevresinde tetrahedral geometriyi oluşturur. İki barb ligandı da tek dişli (N) davranmaktadır. Barb ve phen ligandı arasındaki dihedral açı yaklaşık  $58^\circ$ 'dir. Phen ligantının şelat açısı  $80,04(8)^\circ$  olması tetrahedral geometride bozunmaya neden oluyor. Komplekste Zn-N(barb,phen) bağ uzunlukları çinko(II)-barb (Wang ve Craven 1971, Nassimbeni ve Rodgers 1974, Koike ve ark. 1996, Yılmaz ve ark. 2006, Yılmaz ve ark. 2007) ve çinko(II)-phen (Grirrane ve ark. 2006, Prokasam ve ark. 2007, Zhuo ve ark. 2007, Safin ve ark. 2009, Hu ve ark. 2009, Raad ve ark. 2010, Marimuthu ve ark. 2010, Batsanov ve ark. 2011, Caglar ve ark. 2011, Zhu ve ark. 2016) komplekslerde görülen bağ uzunlukları ile benzerdir.

**Çizelge 4.11.**  $[\text{Zn}(\text{barb-}\kappa\text{N})_2(\text{phen-}\kappa^2\text{N},\text{N}')]\cdot\text{H}_2\text{O}$  kompleksine ait kristalografik veriler

Kimyasal formül	$\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{O}_7\text{Zn}$
Formül kütlesi	629,96
Kristal sistemi	triklinik
Uzay grubu	$P\bar{1}$
$a$ (Å)	11,9366(5)
$b$ (Å)	12,3076(5)
$c$ (Å)	12,6106(5)
$\alpha$ (°)	115,369(3)
$\beta$ (°)	98,329(3)
$\gamma$ (°)	110,595(3)
Birim hücre hacmi $V$ (Å) <sup>3</sup>	1468,21(11)
Birim hücredeki molekül sayısı $Z$	2
Hesaplanan yoğunluk $\rho$ (g cm <sup>-3</sup> )	1,425
Elektron sayısı $F$ (000)	656
Çizgisel soğurma katsayısı $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0,892
Veri toplama sıcaklığı, T	293(2)
$h, k, l$ aralığı (°)	-14/14, -15/15, -15/15
$\theta_{\text{min.}}$ ; $\theta_{\text{mak.}}$ aralığı (°)	1,907-26,499
Parametre sayısı	379
Toplanan yansıma sayısı	22350
Bağımsız yansımalar ( $R_{\text{int}}$ )	6091 (0,0383)
$R_1$ [ $I > 2$ ]	0,0342
$wR_2$ ( $F^2$ )	0,0939
$S(F^2)$	1,037
$\Delta\rho_{\text{min.}}$ ; $\rho_{\text{max.}}$ (e/Å <sup>3</sup> )	-0,358; 0,367



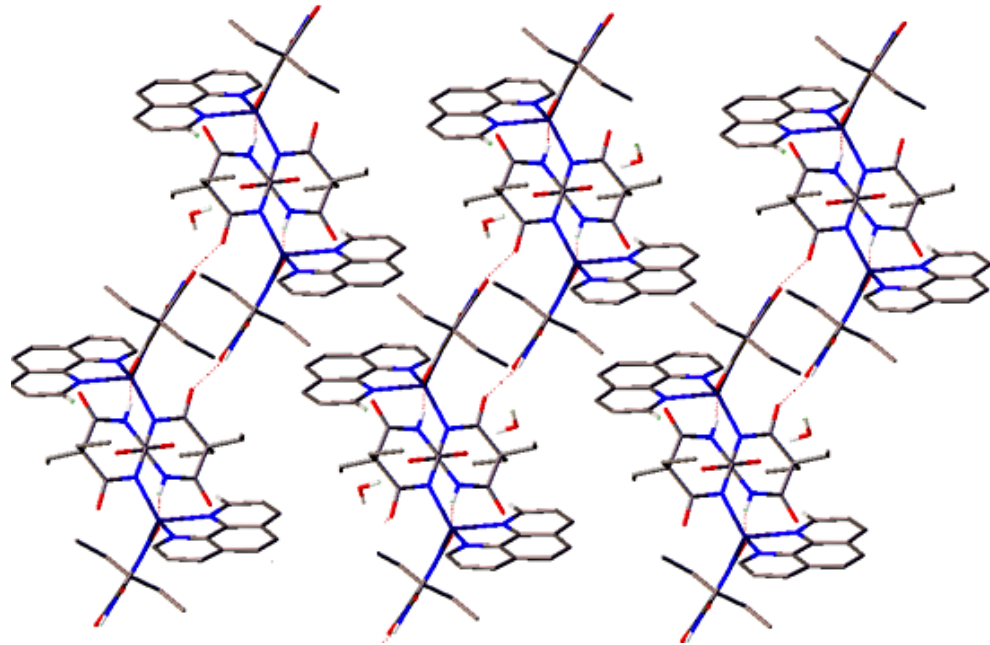
**Şekil 4.43.**  $[\text{Zn}(\text{barb-}\kappa\text{N})_2(\text{phen-}\kappa^2\text{N},\text{N}')]\cdot\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin molekül yapısı

Kompleks molekülleri barb ligantlarından kaynaklanan köprü N–H···O hidrojen bağları ile dimerler oluşturur ve bu dimerler su molekülleri ile birleşerek iki boyutlu tabakalar oluşturmaktadır (Şekil 4.44).

**Çizelge 4.12.**  $[\text{Zn}(\text{barb-}\kappa\text{N})_2(\text{phen-}\kappa^2\text{N,N}')]\cdot\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları ( $^\circ$ ) ve hidrojen bağları

Bağ uzunlukları		Bağ açıları		
Zn1–N1	1,9701(17)	N1–Zn1–N5	113,84(7)	
Zn1–N3	1,9737(16)	N1–Zn1–N6	112,90(7)	
Zn1–N5	2,0807(16)	N3–Zn1–N5	110,58(6)	
Zn1–N6	2,0830(17)	N3–Zn1–N6	112,94(7)	
N1–Zn1–N3	119,85(7)	N5–Zn1–N6	80,04 (7),	
Hidrojen bağları				
D–H···A	D–H(Å)	H···A(Å)	D···A(Å)	DHA( $^\circ$ )
N2–H2···O6	0,86	2,05	2,858(2)	156,2
N4–H4···O3	0,86	1,96	2,795(2)	164,0
N2–H2···O6	0,86	2,05	2,858(2)	156,2
O1W–H1···O1	0,865(5)	2,413(3)	3,251(6)	163,6(3)
O1W–H2···O5	0,869(5)	2,240(2)	3,092(5)	166,8

Simmetri kodları: (i)  $-x, -y, -z$ .



**Şekil 4.44.**  $[\text{Zn}(\text{barb-}\kappa\text{N})_2(\text{phen-}\kappa^2\text{N,N}')]\cdot\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin hidrojen bağları ile oluşturduğu zincirli yapının  $b$  ekseninden görünümü



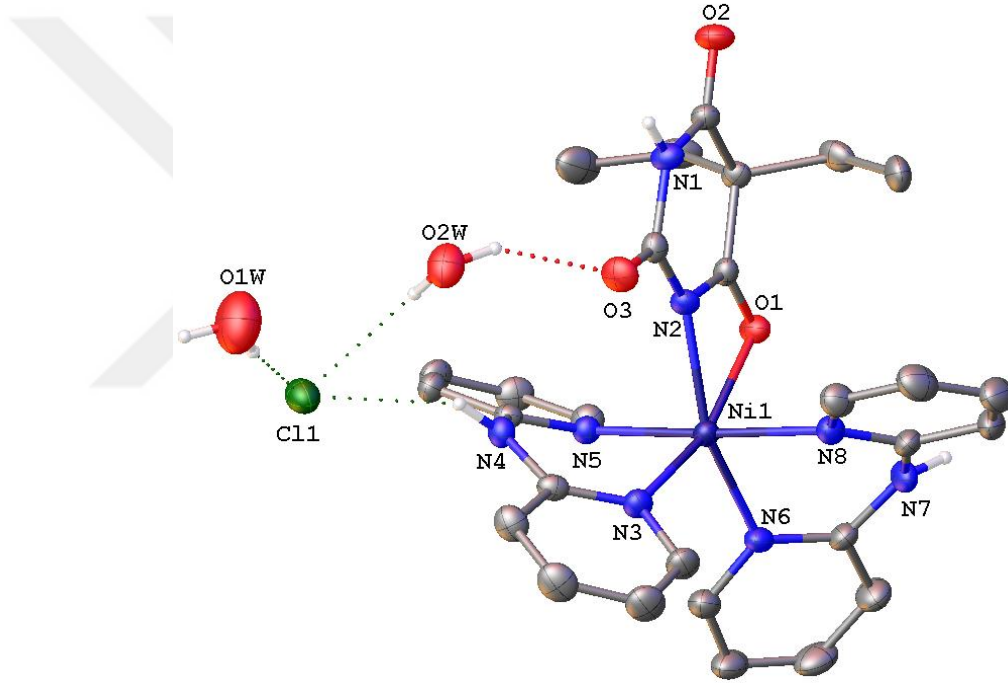
#### 4.5.4. [Ni(barb- $\kappa^2N,O$ )(dpya- $\kappa^2N,N'$ )<sub>2</sub>]Cl·2H<sub>2</sub>O

[Ni(barb- $\kappa^2N,O$ )(dpya- $\kappa^2N,N'$ )<sub>2</sub>]Cl·2H<sub>2</sub>O kompleksinin yapısı X-ışınları ile aydınlatılmış olup molekül yapısı Şekil 4.45'te görülmektedir. Komplekse ait kristalografik veriler, seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları ve hidrojen bağları sırasıyla Çizelge 4.13 ve 4.14'te listelemiştir. [Ni(barb- $\kappa^2N,O$ )(dpya- $\kappa^2N,N'$ )<sub>2</sub>]Cl·2H<sub>2</sub>O kompleksi [Ni(barb)(dpya)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> kompleks katyonu, bir klorür anyonu ve iki molekül kristal suyundan oluşmaktadır. Kompleks katyonunda Ni(II) iyonuna bir barb anyonu ve iki nötral dpya ligantı koordine olarak bozulmuş oktahedral geometriyi oluşturmaktadır. Barb ligantı Ni(II) iyonuna eksi yüklü N ve karbonil grubu O atomları üzerinden iki dişli olarak koordine olmaktadır. Ni–barb kompleksleri az sayıda olup literatürde sadece birkaç örneği bulunmaktadır (Yılmaz ve ark. 2011, Ibrahim ve ark. 2014).

**Çizelge 4.13.** [Ni(barb- $\kappa^2N,O$ )(dpya- $\kappa^2N,N'$ )<sub>2</sub>]Cl·2H<sub>2</sub>O kompleksine ait kristalografik veriler

Kimyasal formül	C <sub>28</sub> H <sub>33</sub> ClN <sub>8</sub> O <sub>5</sub> Ni
Formül kütlesi	655,76
Kristal sistemi	monoklinik
Uzay grubu	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i> (Å)	8,6842(5)
<i>b</i> (Å)	18,7006(18)
<i>c</i> (Å)	19,3055(12)
$\alpha$ (°)	90,00
$\beta$ (°)	98,188(6)
$\gamma$ (°)	90,00
Birim hücre hacmi <i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	3103,3(4)
Birim hücredeki molekül sayısı <i>Z</i>	4
Hesaplanan yoğunluk $\rho$ (g cm <sup>-3</sup> )	1,404
Elektron sayısı <i>F</i> (000)	1368
Çizgisel soğurma katsayısı $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0,762
Kristal boyutları (mm)	0,2505 x 0,1934 x 0,0899
Veri toplama sıcaklığı, <i>T</i> (K)	293(2)
<i>T</i> <sub>min</sub> ; <i>T</i> <sub>mak</sub> .	0,869;0,943
<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i> aralığı (°)	-10/8, -12/23, -24/24
$\theta$ <sub>min</sub> .; $\theta$ <sub>mak</sub> . aralığı (°)	2,95-26,37
Parametre sayısı	396
Toplanan yansıma sayısı	16038
Bağımsız yansımalar ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	6329 (0,044)
<i>R</i> <sub>1</sub> [ <i>I</i> >2 $\sigma$ ]	0,0592
<i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0,2010
<i>S</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	1,099
$\Delta\rho$ <sub>min</sub> .; $\rho$ <sub>mak</sub> .(e/Å <sup>3</sup> )	-0,813; 0,725

Kompleksteki Ni–N(barb) (2,088(3)Å) ve Ni–O(2,194(3)Å) bağ uzunluğu barb ligantının Ni(II) iyonuna iki dişli olarak koordine olduğu tek kompleks [Ni(barb-N,O)(aepy)<sub>2</sub>](barb)·H<sub>2</sub>O (aepy = (2-aminoetil)piridin) (Yılmaz ve ark. 2011) bağ uzunluğu ile benzerdir. Diğer taraftan Ni–N(dpya) bağ uzunlukları literatürde daha önce rapor edilmiş [Ni(dpa)<sub>2</sub>(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]·H<sub>2</sub>O (Rahaman ve ark. 2005) kompleksindeki bağlardan bir miktar kısa iken diğer dpya içeren nikel(II) komplekslerinde görülen bağ uzunlukları ile uyum içindedir (Travniek ve ark. 1998, Wang ve Okabe 2005, Wang ve ark. 2009, Hdadzadeh ve ark. 2011). Kristal yapıdaki [Ni(barb)(dpya)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> katyonlar moleküllerarası su ve klor köprüleri aracılığıyla istiflenerek iki boyutlu supramoleküler bir örgü oluşturmaktadır (Şekil 4.46).

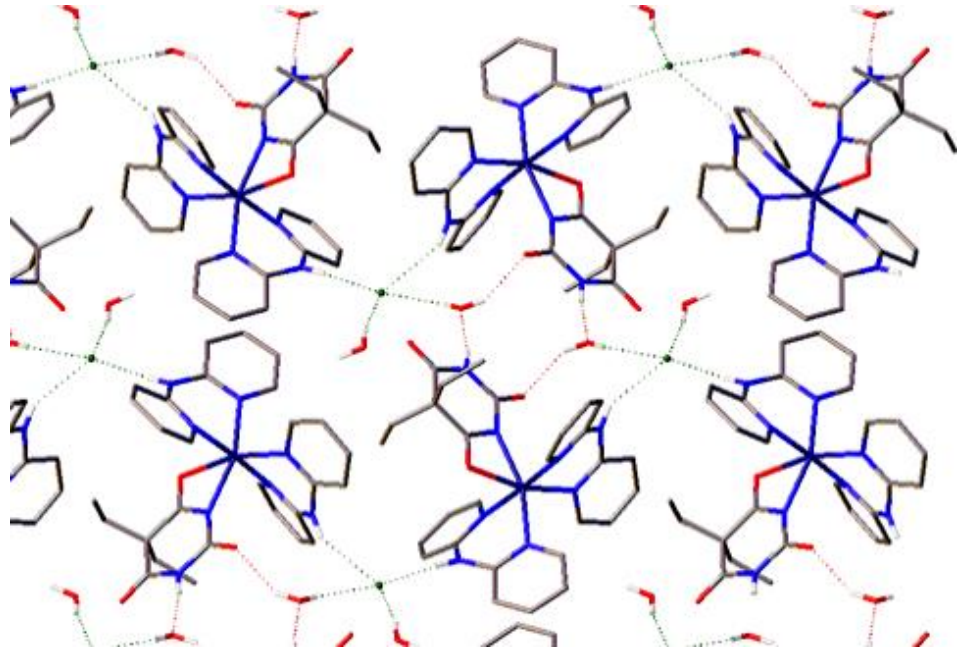


Şekil 4.45. [Ni(barb- $\kappa^2N,O$ )(dpya- $\kappa^2N,N'$ )<sub>2</sub>]Cl·2H<sub>2</sub>O kompleksinin molekül yapısı

**Çizelge 4.14.**  $[\text{Ni}(\text{barb-}\kappa^2\text{N},\text{O})(\text{dpya-}\kappa^2\text{N},\text{N}')_2]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağları

Bağ uzunlukları		Bağ açıları		
Ni1–O1	2,194(3)	N5–Ni1–N3	85,30(15)	
Ni1–N2	2,087(3)	N5–Ni1–N8	95,16(15)	
Ni1–N3	2,086(4)	N6–Ni1–O1	164,29(12)	
Ni1–N5	2,061(4)	N6–Ni1–N2	103,87(14)	
Ni1–N6	2,041(4)	N6–Ni1–N3	97,32(16)	
Ni1–N8	2,064(3)	N6–Ni1–N5	97,30(15)	
N2–Ni1–O1	61,55(12)	N6–Ni1–N8	86,53(14)	
N3–Ni1–O1	88,73(14)	N8–Ni1–O1	87,31(13)	
N3–Ni1–N2	89,29(14)	N8–Ni1–N2	88,89(14)	
N5–Ni1–O1	97,64(14)	N8–Ni1–N3	176,04(15)	
N5–Ni1–N2	158,65(15)			
Hidrojen bağları				
D–H···A	D–H(Å)	H···A(Å)	D···A(Å)	DHA(°)
N4–H4···Cl	0,86	2,386	3,239(4)	171,5
N7–H7···Cl	0,86	2,449	3,221(4)	149,5
N1–H1···O1W	0,86	1,993	2,845(5)	170,85
O1W–H1D···O2	0,85	2,027	2,796(6)	150,2
O2W–H2C···O3	0,85	3,301	2,818(8)	117,83
O2W–H2D···Cl	0,85	2,280	3,113(6)	169,19

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



**Şekil 4.46.**  $[\text{Ni}(\text{barb-}\kappa^2\text{N},\text{O})(\text{dpya-}\kappa^2\text{N},\text{N}')_2]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin hidrojen bağları ile  $a$  ekseninden istiflenmesi

#### 4.5.5. [Cu(barb- $\kappa^2N,O$ )<sub>2</sub>(dpya- $\kappa^2N,N'$ )]·2H<sub>2</sub>O

[Cu(barb- $\kappa^2N,O$ )<sub>2</sub>(dpya- $\kappa^2N,N'$ )]·2H<sub>2</sub>O kompleksinin tek kristali, X-ışını kırınım yöntemiyle aydınlatıldı. Kompleksin kristal sistemi monoklinik ve birim hücrede 4 molekül bulunmaktadır. Komplekse ait kristalografik veriler, seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları ve hidrojen bağları sırasıyla Çizelge 4.15 ve 4.16'da listelemiştir.

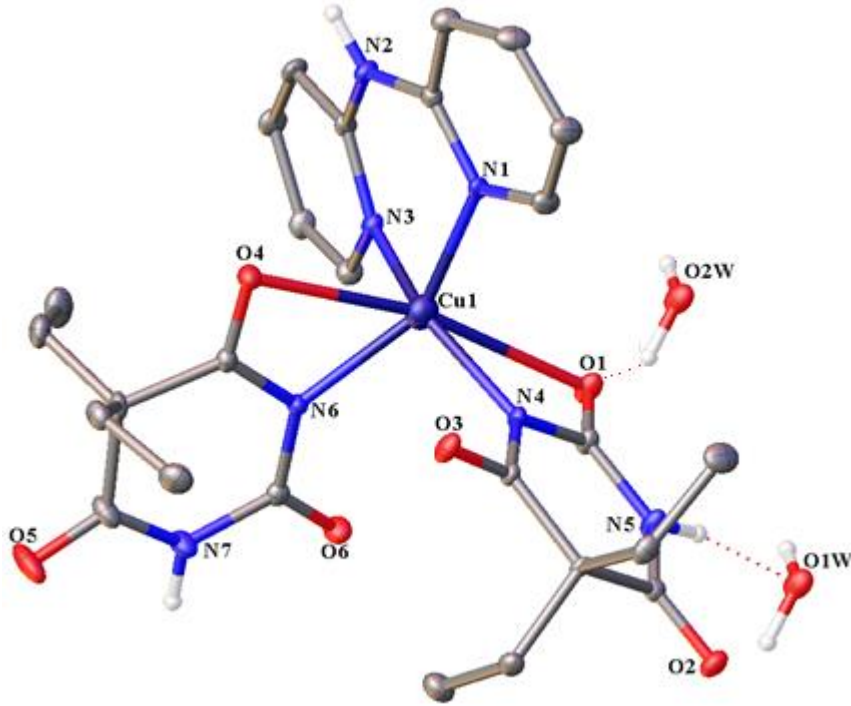
**Çizelge 4.15.** [Cu(barb- $\kappa^2N,O$ )<sub>2</sub>(dpya- $\kappa^2N,N'$ )]·2H<sub>2</sub>O kompleksine ait kristalografik veriler

Kimyasal formül	C <sub>26</sub> H <sub>35</sub> N <sub>7</sub> O <sub>8</sub> Cu
Formül kütlesi	637,16
Kristal sistemi	monoklinik
Uzay grubu	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i> (Å)	8,9856(11)
<i>b</i> (Å)	12,947(2)
<i>c</i> (Å)	25,793(6)
$\alpha$ (°)	90,00
$\beta$ (°)	94,851(13)
$\gamma$ (°)	90,00
Birim hücre hacmi <i>V</i> (Å) <sup>3</sup>	2989,4(11)
Birim hücredeki molekül sayısı <i>Z</i>	4
Hesaplanan yoğunluk $\rho$ (g cm <sup>-3</sup> )	1,416
Elektron sayısı <i>F</i> (000)	1332
Çizgisel soğurma katsayısı $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0,788
Kristal boyutları (mm)	0,4502 x 0,131 x 0,0802
Veri toplama sıcaklığı, <i>T</i> (K)	293(2)
<i>T</i> <sub>min.</sub> ; <i>T</i> <sub>mak.</sub>	0,851 ; 0,954
<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i> aralığı (°)	-9/11, -16/15, -32/28
$\theta$ <sub>min.</sub> ; $\theta$ <sub>mak.</sub> aralığı (°)	2,89-25,78
Parametre sayısı	389
Toplanan yansıma sayısı	13086
Bağımsız yansımalar ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	11418 (0,135)
<i>R</i> <sub>1</sub> [ <i>I</i> >2]	0,0508
<i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0,1109
<i>S</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	1,030
$\Delta\rho$ <sub>min.</sub> ; $\rho$ <sub>mak.</sub> (e/Å <sup>3</sup> )	-1,366; 1,212

[Cu(barb- $\kappa^2N,O$ )<sub>2</sub>(dpya- $\kappa^2N,N'$ )]·2H<sub>2</sub>O kompleksinde Cu(II) iyonuna bir dpya ve iki barb ligandı koordine olarak bozulmuş oktahedral geometriyi oluşturmakta (Şekil 4.49). Komplekste Cu–N(barb) ve Cu–N(dpya) bağ uzunlukları farklıdır. Cu–O bağları Cu–N bağlarından daha uzun olup oktahedral geometrinin Cu–O boyunca tetragonal uzamasına neden olmaktadır. Tüm ligantlar Cu(II) iyonuna iki dişli olarak koordine

olmaktadır ve barb ligantından kaynaklanan N2–Cu–O1 54,10(14)° ve N3–Cu–O4 55,95(14)° bağ açılarının küçük olması da Cu(II) çevresinde oktahedral geometrinin yüksek derecede bozulmasına neden oluyor (Şekil 4.47).

Kompleksin Cu–N(barb) ve Cu–O(barb) bağ uzunlukları daha önce literatürde rapor edilmiş bakır(II)–barb komplekslerinde gözlenen bağ uzunlukları ile uyum içindedir (Caira ve ark. 1973, Fazarkerley ve ark. 1974, Müller ve Möller 2005, Yılmaz ve ark. 2005, 2009, Aksoy ve ark. 2009). Dpya içeren bakır(II) kompleksleri (Youngme ve ark. 1999, 2004, Wang ve Okabe 2005, Wang ve ark. 2009, Tarushi ve ark. 2015) ile karşılaştırıldığında Cu–N(dpya) bağ uzunluğu rapor edilen kompleksler ile benzer uzunluktadır. Kristal su molekülleri köprü halinde barb ve dpya ligantları ile N–H···O ve O–H···O hidrojen bağlarını oluşturur (Şekil 4.48).

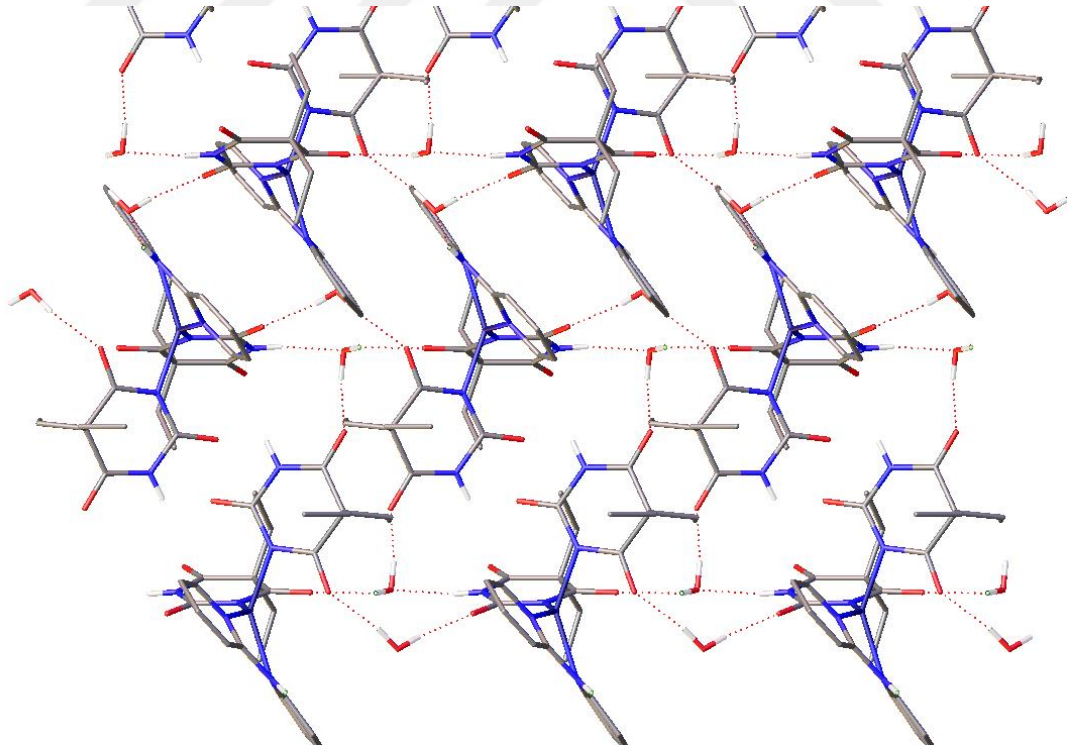


**Şekil 4.47.** [Cu(barb- $\kappa^2N,O$ )<sub>2</sub>(dpya- $\kappa^2N,N'$ )]·2H<sub>2</sub>O kompleksinin molekül yapısı

**Çizelge 4.16.**  $[\text{Cu}(\text{barb-}\kappa^2\text{N},\text{O})_2(\text{dpya-}\kappa^2\text{N},\text{N}')]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağları

Bağ uzunlukları		Bağ açıları		
Cu1–N1	1,993(5)	N1–Cu1–N6	142,5(2)	
Cu1–N3	1,950(6)	N3–Cu1–N1	90,6(2)	
Cu1–N4	1,941(6)	N3–Cu1–N6	92,6(2)	
Cu1–N6	2,000(5)	N4–Cu1–N1	100,0(2)	
Cu1–O1	2,716(5)	N4–Cu1–N3	149,2(2)	
Cu1–O4	2,584(5)	N4–Cu1–N6	96,1(2)	
Hidrojen bağları				
D–H…A	D–H(Å)	H…A(Å)	D…A(Å)	DHA(°)
N7–H7…O5	0,86	2,209	2,994(7)	151,54
N2–H2…O1W	0,861	1,971	2,811(8)	164,8
N5–H5…O2W	0,86	1,927	2,776(7)	169,0
O1W–H1E…O4	0,85	1,919	2,762(8)	170,5
O1W–H1D…O2	0,85	1,978	2,817(7)	168,8
O2W–H2D…O6	0,849	2,056	2,778(7)	142,40
O2W–H2C…O1	0,85	2,024	2,801(8)	151,5

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



**Şekil 4.48.**  $[\text{Cu}(\text{barb-}\kappa^2\text{N},\text{O})_2(\text{dp̄ya-}\kappa^2\text{N},\text{N}')]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  moleküllerinin hidrojen bağları ile c eksenini üzerinden istiflenmesi

#### 4.5.6. [Zn(barb- $\kappa$ N)<sub>2</sub>(dpya- $\kappa^2$ N,N')] ]

[Zn(barb- $\kappa$ N)<sub>2</sub>(dpya- $\kappa^2$ N,N')] kompleksinin molekül yapısı X-ışını kırınımı tekniği ile aydınlatılmış olup komplekse ait kristalografik veriler, seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları ve hidrojen bağları Çizelge 4.17 ve 4.18'de listelenmiştir.

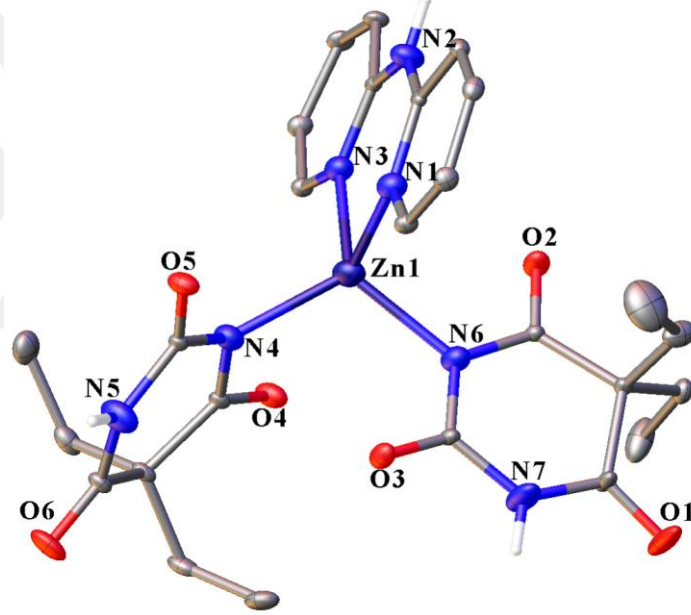
**Çizelge 4.17.** [Zn(barb- $\kappa$ N)<sub>2</sub>(dpya- $\kappa^2$ N,N')] kompleksine ait kristalografik veriler

Kimyasal formül	C <sub>26</sub> H <sub>31</sub> N <sub>7</sub> O <sub>6</sub> Zn
Formül kütlesi	602,97
Kristal sistemi	triklinik
Uzay grubu	$P\bar{1}$
$a$ (Å)	10,8337(6)
$b$ (Å)	11,1812(6)
$c$ (Å)	12,3242(5)
$\alpha$ (°)	89,594(4)
$\beta$ (°)	86,509(4)
$\gamma$ (°)	66,911(5)
Birim hücre hacmi $V$ (Å <sup>3</sup> )	1370,52(12)
Birim hücredeki molekül sayısı $Z$	2
Hesaplanan yoğunluk $\rho$ (g cm <sup>-3</sup> )	1,461
Elektron sayısı $F$ (000)	628
Çizgisel soğurma katsayısı $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0,950
Kristal boyutları (mm)	0,562 x 0,4255 x 0,2634
Veri toplama sıcaklığı, $T$ (K)	293(2)
$T_{\min}$ ; $T_{\max}$	0,820; 0,906
$h$ , $k$ , $l$ aralığı (°)	-13/12, -13/10, -15/14
$\theta_{\min}$ ; $\theta_{\max}$ . aralığı (°)	3,31-26,37
Parametre sayısı	366
Toplanan yansıma sayısı	10114
Bağımsız yansımalar ( $R_{\text{int}}$ )	5591(0,0261)
$R_1$ [ $I > 2$ ]	0,0461
$wR_2$ ( $F^2$ )	0,1207
$S$ ( $F^2$ )	1,036
$\Delta\rho_{\min}$ ; $\rho_{\max}$ . (e/Å <sup>3</sup> )	-0,464; 1,414

[Zn(barb- $\kappa$ N)<sub>2</sub>(dpya- $\kappa^2$ N,N')] kompleksi triklinik kristal sistemde kristallenmiş ve birim hücrede molekül sayısı ikidir. Komplekste çinko(II) iyonuna dpya ve iki barb ligantı protonunu kaybetmiş N üzerinden koordine olarak çinko(II) çevresinde bozulmuş tetrahedral geometri oluşturmaktadır (Şekil 4.49).

Kompleksin Zn–N(barb) bağ uzunlukları (Zn–N6 1,991(2) Å, Zn–N4 1,986(2) Å) Zn–N(dpya) bağ uzunluklarından (Zn–N1 2,045(3) Å, Zn–N3 2,028(2) Å) daha kısa olup literatürde rapor edilmiş çinko(II)–barb komplekslerinde gözlenen bağ uzunlukları

ile uyum içindedir (Wang ve Craven 1971, Nassimbeni ve Rodgers 1974, Koike ve ark. 1996, Yılmaz ve ark. 2006, 2007). Kompleksin Zn–N(dpya) bağ uzunlukları literatürde daha önce rapor edilmiş  $[Zn(dp_a)(N_3)_2]$  (Zn–N4 1.997(3) Å) (Bose ve ark. 2004) komplesteki bağ uzunluklarından bir miktar uzun iken diğer çinko(II)–dpya komplekslerinde gözlenen bağ uzunlukları ile benzer uzunluktadır (Ho ve ark. 1998, Rahaman ve ark. 2005, Wang ve Obake 2005, Lee ve ark. 2007, Wang ve ark. 2009). Kompleks molekülleri N–H···O hidrojen bağları ile bağlanarak iki boyutlu supramoleküler bir tabaka oluşturmaktadır. Ayrıca zayıf C–H···O ve  $\pi\cdots\pi$  istiflenme  $[3,6065(2)\text{Å}]$  etkileşimleri kompleks moleküllerini üç boyutlu bir örgü içerisinde birleştirir (Şekil 4.50).

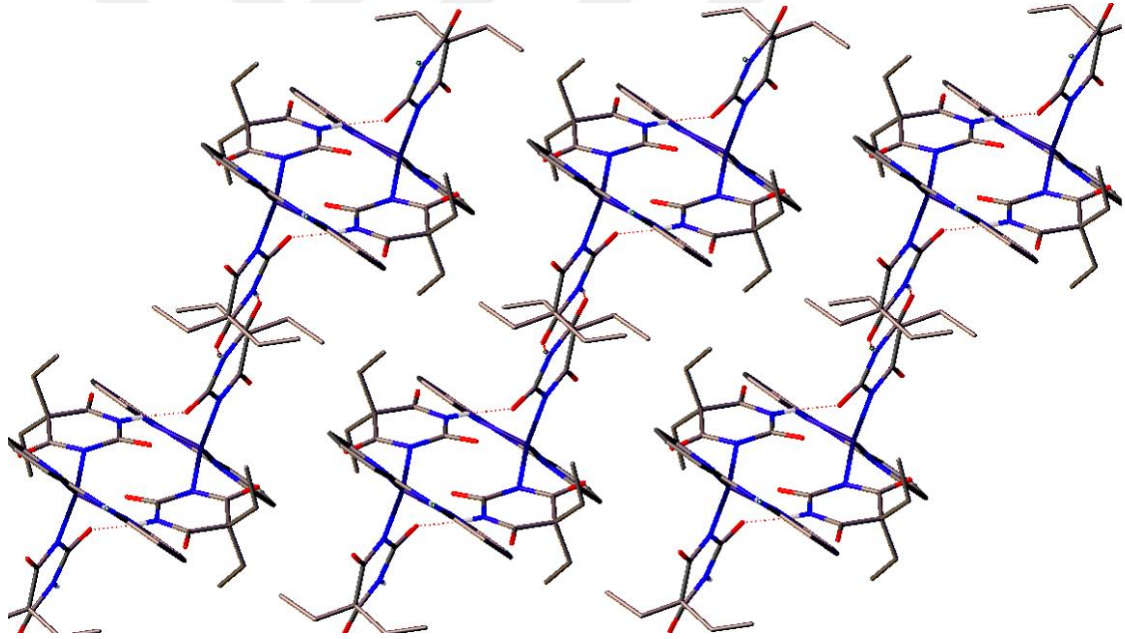


Şekil 4.49.  $[Zn(\text{barb-}\kappa N)_2(\text{dpya-}\kappa^2 N, N')]$  kompleksinin molekül yapısı



**Çizelge 4.18.**  $[\text{Zn}(\text{barb-}\kappa\text{N})_2(\text{dpya-}\kappa^2\text{N},\text{N}')] ]$  kompleksinin seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağları

Bağ uzunlukları		Bağ açıları		
Zn1–N1	2,045(2)	N1–Zn1–N4	119,24(10)	
Zn1–N3	2,028(2)	N1–Zn1–N6	96,75(10)	
Zn1–N4	1,986(2)	N3–Zn1–N4	110,67(10)	
Zn1–N6	1,991(2)	N3–Zn1–N6	123,56(9)	
N1–Zn1–N3	91,98(10)	N4–Zn1–N6	112,70(9)	
Hidrojen bağları				
D–H···A	D–H(Å)	H···A(Å)	D···A(Å)	DHA(°)
N1–H1···O4	0,86	2,089	2,909(3)	159,3
N5–H5···O1	0,86	1,967	2,821(4)	172,1
N7–H7···O3	0,86	2,130	2,951(4)	159,4
Simetri kodları: (i) $-x, -y, -z$				



**Şekil 4.50.**  $[\text{Zn}(\text{barb-}\kappa\text{N})_2(\text{dpya-}\kappa^2\text{N},\text{N}')] ]$  moleküllerinin hidrojen bağları aracılığı ile c ekseninden istiflenmesi

#### 4.5.7. $[\text{Ni}(\text{barb-}\kappa\text{N})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{bpma-}\kappa^3\text{N},\text{N}',\text{N}'')] ] \cdot (\text{barbH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Triklinik sistemde kristallenen  $[\text{Ni}(\text{barb-}\kappa\text{N})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{bpma-}\kappa^3\text{N},\text{N}',\text{N}'')] ] \cdot (\text{barbH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  kompleksi birim hücrede iki molekül içermekte. Şekil 4.51'de kristal yapısı görelen  $[\text{Ni}(\text{barb-}\kappa\text{N})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{bpma-}\kappa^3\text{N},\text{N}',\text{N}'')] ] \cdot (\text{barbH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  kompleksine ait kristalografik

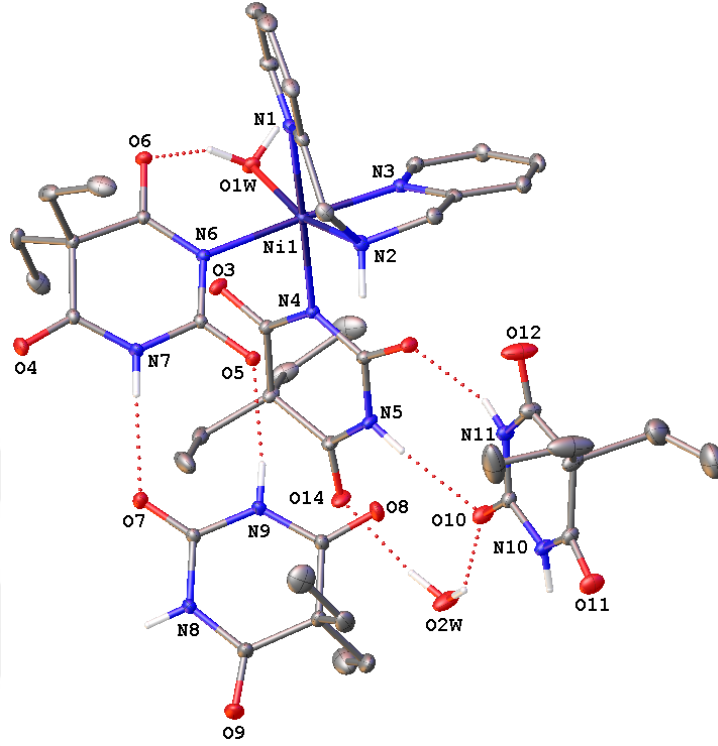
veriler ve bağ uzunlukları, bağ açıları ve hidrojen bağı listesi Çizelge 4.19 ve 4.20’de yer almaktadır.

**Çizelge 4.19.** [Ni(barb- $\kappa$ N)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(bpma- $\kappa^3$ N,N',N'')](barbH)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O kompleksine ait kristalografik veriler

Kimyasal formül	C <sub>44</sub> H <sub>63</sub> N <sub>11</sub> O <sub>14</sub> Ni
Formül kütlesi	1028,76
Kristal sistemi	triklinik
Uzay grubu	$P\bar{1}$
$a$ (Å)	10,6756(3)
$b$ (Å)	12,8425(4)
$c$ (Å)	19,8129(7)
$\alpha$ (°)	101,499(3)
$\beta$ (°)	96,131(3)
$\gamma$ (°)	101,118(3)
Birim hücre hacmi $V$ (Å <sup>3</sup> )	2581,92(15)
Birim hücredeki molekül sayısı $Z$	2
Hesaplanan yoğunluk $\rho$ (g cm <sup>-3</sup> )	1,323
Elektron sayısı $F$ (000)	1088
Çizgisel soğurma katsayısı $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0,448
Kristal boyutları (mm)	0,4776 x 0,3556 x 0,205
Veri toplama sıcaklığı, $T$ (K)	293(2)
$T_{\min}$ ; $T_{\max}$	0,860; 0,930
$h$ , $k$ , $l$ aralığı (°)	-13/13, -13/16, -24/24
$\theta_{\min}$ ; $\theta_{\max}$ aralığı (°)	3,061-26,37
Parametre sayısı	643
Toplanan yansıma sayısı	20525
Bağımsız yansımalar ( $R_{\text{int}}$ )	10545(0,0253)
$R_1$ [ $I > 2$ ]	0,0590
$wR_2$ ( $F^2$ )	0,1580
$F^2$	1,040
$\Delta\rho_{\min}$ ; $\rho_{\max}$ (e/Å <sup>3</sup> )	-0,717; 1,170

Komplekste nikel(II) iyonuna bpma, iki barb ve akva ligantı koordine olarak nikel (II) çevresinde bozulmuş oktahedral geometri oluşturmaktadır. Komplekste aksiyal ve ekvatoryal konumda yer alan Ni–N(barb) ve Ni–N(bpma) bağ uzunlukları bir miktar farklı olup literatürde gözlenen nikel(II)–barb ve nikel(II)–bpma komplekslerinde gözlenen bağ uzunlukları ile benzerdir (Yılmaz ve ark. 2011, Ibrahim ve ark. 2014, Sarkar ve ark. 2006). Kristal yapıda nikel(II) iyonuna üç dişli olarak koordine olan bpma ligantının şelat açılarının 90°’den küçük olması (N1–Ni–N2 77,17(10)°, N2–Ni–N3 88,76(9)°) oktahedral yapının bozulmasına neden olmaktadır. Nikel(II)

iyonuna eksi yüklü azot atomu üzerinden bağlanan barb ligantlarının arasındaki dihedral açı  $71,09^\circ$ .



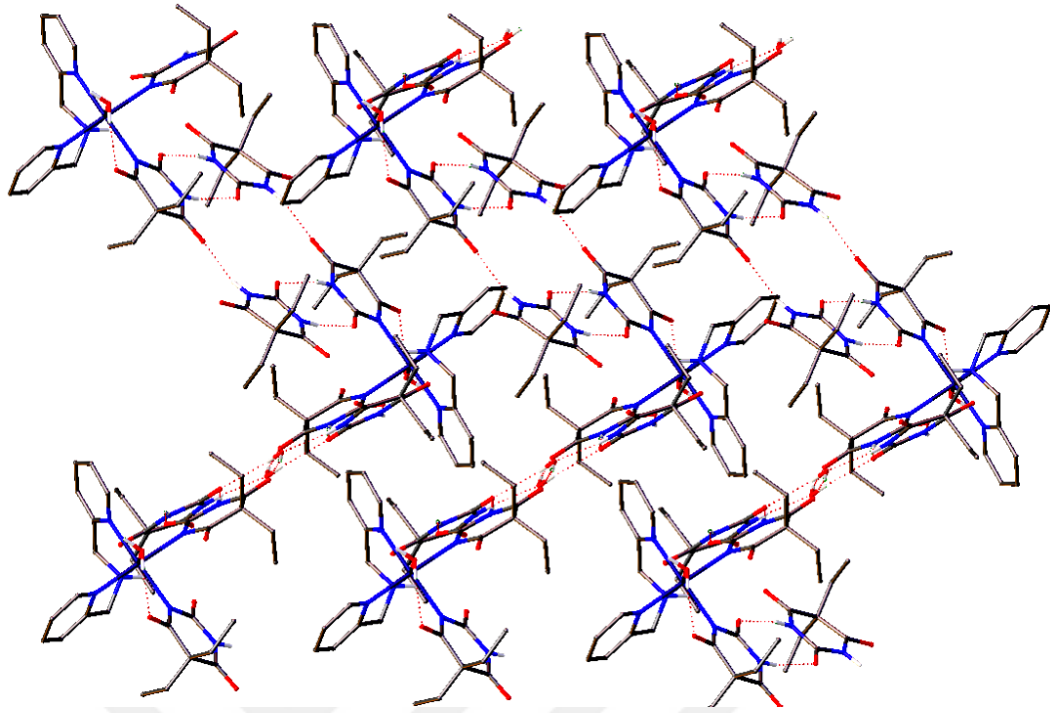
**Şekil 4.51.**  $[\text{Ni}(\text{barb-}\kappa\text{N})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{bpma-}\kappa^3\text{N},\text{N}',\text{N}'')]\cdot(\text{barbH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin molekül yapısı

Kompleks bir molekül kristal suyu ile birlikte iki molekül barbitürik asit içermektedir. Kristal yapıda bulunan barbitürik asit moleküllerinden biri nikel(II) iyonuna koordine barb ligantının koordinasyona katılmamış oksijen atomu ile oluşturduğu N–H···O hidrojen bağı oluşturmaktadır. İkinci barbitürik asit molekülü ise barb ligantı ve kristal suyu ile oluşturduğu N–H···O hidrojen bağları ile zincir oluşturmaktadır (Şekil 4.52). Literatürde barbitürik asitin merkez atoma koordine ligant ile hidrojen bağı oluşturarak kristal yapıda bulunduğu tek örnek görülmektedir (Kitamura ve ark. 1996).

**Çizelge 4.20.** [Ni(barb- $\kappa N$ )<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(bpma- $\kappa^3 N, N', N''$ )]·(barbH)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O kompleksinin seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağları

Bağ uzunlukları		Bağ açıları		
Ni1–O1	2,097(2)	N1–Ni1–N3	95,51(9)	
Ni1–N1	2,086(2)	N1–Ni1–N4	102,98(10)	
Ni1–N2	2,129(3)	N2–Ni1–N3	88,76(9)	
Ni1–N3	2,157(2)	N2–Ni1–N4	178,78(9)	
Ni1–N4	2,177(2)	N3–Ni1–N4	90,02(9)	
Ni1–N5	2,065(3)	N5–Ni1–O1	92,02(10)	
O1–Ni1–N2	89,80(9)	N5–Ni1–N1	81,76(10)	
O1–Ni1–N3	91,09(9)	N5–Ni1–N2	92,51(10)	
O1–Ni1–N4	90,20(9)	N5–Ni1–N3	176,65(9)	
N1–Ni1–O1	165,22(10)	N5–Ni1–N4	88,71(9)	
N1–Ni1–N2	77,17(10)			
Hidrojen bağları				
D–H···A	D–H(Å)	H···A(Å)	D···A(Å)	DHA(°)
N1–H1···O4	0,981	2,429	3,008(3)	117,29
N1–H1···O12	0,981	2,274	2,767(3)	109,97
N6–H6···O1W	0,859	1,968	2,820(5)	171,21
N7–H7A···O12	0,859	1,948	2,761(4)	157,45
N7–H7A···O8	0,859	3,307	3,038(4)	100,65
N8–H8···O5	0,860	2,166	3,021(4)	173,49
N9–H9···O10	0,860	2,029	2,878(4)	169,12
N10–H10A···O3	0,860	2,032	2,866(4)	163,33
N11–H11···O4	0,860	2,061	2,910(4)	169,70
O1–H2B···O2	0,868	1,904	2,641(3)	141,88
O1–H2A···O11	0,866	3,251	2,575(3)	135,65
O1W–H1B···O13	0,852	1,966	2,811(5)	171,63
O1W–H1C···O5	0,849	2,163	2,931(3)	150,37

Simetri kodları: (i) -x, -y, -z



**Şekil 4.52.**  $[\text{Ni}(\text{barb-}\kappa\text{N})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{bpma-}\kappa^3\text{N},\text{N}',\text{N}'')]\cdot(\text{barbH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  moleküllerinin  $c$  eksenini üzerinden hidrojen bağları ile istiflenmesi

#### 4.5.8. $[\text{Cu}(\text{barb-}\kappa\text{N})_2(\text{bpma-}\kappa^3\text{N},\text{N}',\text{N}'')]\cdot\text{H}_2\text{O}$

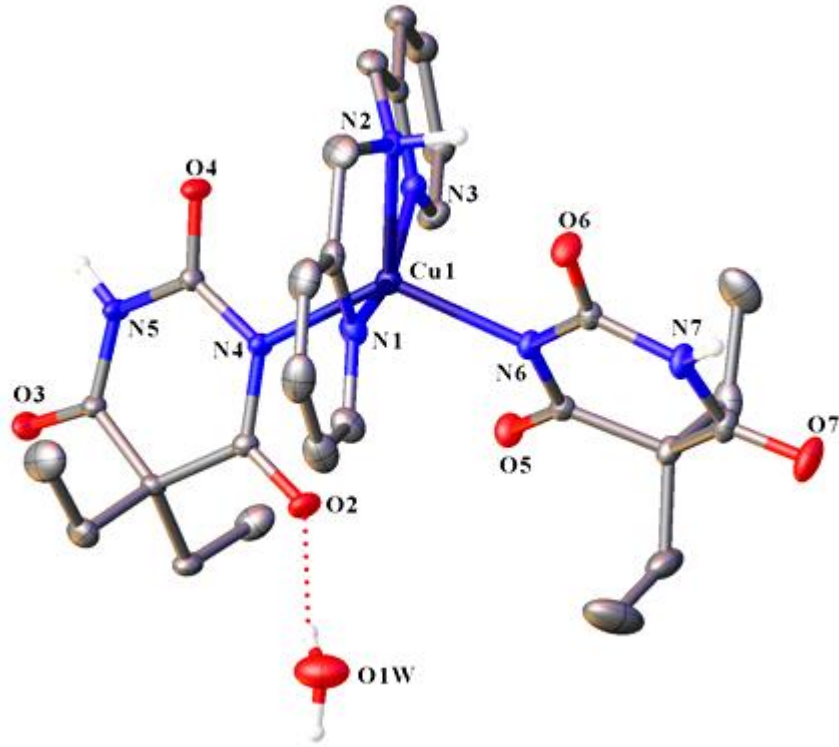
Şekil 4.53'de görülen  $[\text{Cu}(\text{barb-}\kappa\text{N})_2(\text{bpma-}\kappa^3\text{N},\text{N}',\text{N}'')]\cdot\text{H}_2\text{O}$  kompleksine ait kristalografik veriler, seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları ve hidrojen bağı listesi Çizelge 4.21 ve 4.22'de verilmektedir.  $[\text{Cu}(\text{barb-}\kappa\text{N})_2(\text{bpma-}\kappa^3\text{N},\text{N}',\text{N}'')]\cdot\text{H}_2\text{O}$  kompleksi monoklinik kristal sistemde kristallenerek birim hücrede dört molekül içermekte. Kompleks merkezinde bakır(II) iyonu çevresinde iki barb ve bpma ligandı beş koordinasyonlu  $\text{CuN}_5$  oluşturmaktadır.

Komplekslerde koordinasyon sayısının beş olması durumunda iki farklı geometri görülmektedir (kare piramit ve üçgen çiftpiramit) ve geometri yapısal parametre  $\tau$  ile belirlenir. Komplekste bakır(II) çevresinde geometri bozulmuş üçgen çiftpiramittir ( $\tau = 0,59$ ), (Addison ve ark. 1984). Barb ligantları protonunu kaybetmiş azot atomu üzerinden tek dişli olarak koordine olmaktadır. Barb ligantları arasındaki dihedral açı  $69,66^\circ$ .

**Çizelge 4.21.** [Cu(barb- $\kappa$ N)<sub>2</sub>(bpma- $\kappa^3$ N,N',N'')] $\cdot$ H<sub>2</sub>O kompleksine ait kristalografik veriler

Kimyasal formül	C <sub>28</sub> H <sub>37</sub> N <sub>7</sub> O <sub>7</sub> Cu
Formül kütlesi	647,19
Kristal sistemi	monoklinik
Uzay grubu	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
<i>a</i> (Å)	11,9550(3)
<i>b</i> (Å)	13,1256(4)
<i>c</i> (Å)	19,5245(5)
$\alpha$ (°)	90,00
$\beta$ (°)	98,522(3)
$\gamma$ (°)	90,00
Birim hücre hacmi <i>V</i> (Å) <sup>3</sup>	3029,90(14)
Birim hücredeki molekül sayısı <i>Z</i>	4
Hesaplanan yoğunluk $\rho$ (g cm <sup>-3</sup> )	0,778
Elektron sayısı <i>F</i> (000)	1356
Çizgisel soğurma katsayısı $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0,778
Kristal boyutları (mm)	0,526 x 0,4047 x 0,2679
Veri toplama sıcaklığı, <i>T</i> (K)	293(2)
<i>T</i> <sub>min</sub> ; <i>T</i> <sub>max</sub> .	0,754; 0,852
<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i> aralığı (°)	-14/14, -16/14, -24/15
$\theta$ <sub>min</sub> ; $\theta$ <sub>max</sub> . aralığı (°)	2,96-26,37
Parametre sayısı	421
Toplanan yansıma sayısı	13688
Bağımsız yansımalar ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	6192 (0,0224)
<i>R</i> <sub>1</sub> [ <i>I</i> >2]	0,0395
<i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0,1007
<i>F</i> <sup>2</sup>	1,044
$\Delta\rho$ <sub>min</sub> ; $\rho$ <sub>max</sub> . (e/Å <sup>3</sup> )	-0,465; 0,477

Kompleksin Cu–N(barb) ve Cu–N(bpma) bağ uzunlukları karşılaştırıldığında bir barb ligantının oluşturduğu Cu–N(barb) bağ uzunluğunun diğer Cu–N(barb) ve Cu–N(bpma) bağ uzunluklarından daha uzun olduğu görülmekte. Kompleksin Cu–N(barb) ve Cu–N(bpma) bağ uzunlukları literatürde görülen Cu(II)–barb ve bpma komplekslerinde gözlenen bağ uzunlukları ile benzerdir (Caira ve ark. 1973, Fazarkerley ve ark. 1974, Müller ve Möller 2005, Yılmaz ve ark. 2005, 2009, Aksoy ve ark. 2009, Palaniandavar ve ark. 1996, Liu ve ark. 2006, Murakami ve ark. 2000a, Murakami ve ark. 2000b). Kompleks molekülleri kristal yapıdaki su ve barb liganrtlarının oluşturduğu köprü N–H $\cdots$ O ve O–H $\cdots$ O hidrojen bağları ile supramoleküler bir ağ oluşturur (Şekil 4.54).

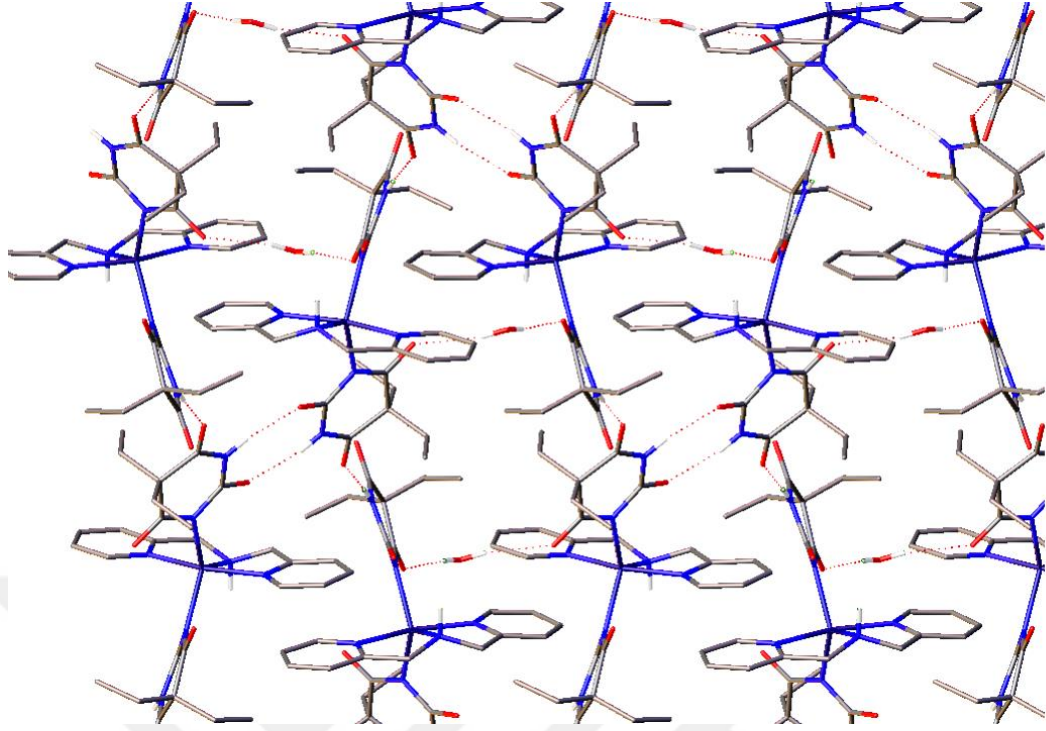


**Şekil 4.53.** [Cu(barb- $\kappa N$ )<sub>2</sub>(bpma- $\kappa^3 N, N', N''$ )]·H<sub>2</sub>O kompleksinin molekül yapısı

**Çizelge 4.22.** [Cu(barb- $\kappa N$ )<sub>2</sub>(bpma- $\kappa^3 N, N', N''$ )]·H<sub>2</sub>O kompleksinin seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağları

Bağ uzunlukları		Bağ açıları		
Cu1–N1	2,025(2)	N2–Cu1–N4	125,0(2)	
Cu1–N2	2,058(4)	N2–Cu1–N6	110,2(2)	
Cu1–N3	2,022(2)	N3–Cu1–N1	160,08(8)	
Cu1–N4	2,1173(17)	N3–Cu1–N2	77,70(14)	
Cu1–N6	2,0683(17)	N3–Cu1–N4	93,60(7)	
N1–Cu1–N2	82,87(14)	N3–Cu1–N6	95,82(7)	
N1–Cu1–N4	93,95(7)	N4–Cu1–N6	124,74(7)	
N1–Cu1–N6	94,96(8)			
Hidrojen bağları				
D–H···A	D–H(Å)	H···A(Å)	D···A(Å)	DHA(°)
N2–H2···O4	0,909	2,192	2,850(7)	128,69
N5–H5···O3	0,859	1,962	2,812(3)	170,47
N7–H7···O2	0,860	2,052	2,910(3)	176,09
O1W–H1D···O2	0,849	2,153	2,971(3)	161,91
O1W–H1E···O5	0,848	2,091	2,936(3)	173,92

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



**Şekil 4.54.** [Cu(barb-κN)<sub>2</sub>(bpma-κ<sup>3</sup>N,N',N'')]·H<sub>2</sub>O moleküllerinin *a* eksenini üzerinden hidrojen bağları ile istiflenmesi

#### 4.5.9. [Zn(barb-κN)<sub>2</sub>(bpma-κ<sup>3</sup>N,N',N'')]·H<sub>2</sub>O

Şeffaf ve renksiz tek kristalleri elde edilen [Zn(barb-κN)<sub>2</sub>(bpma-κ<sup>3</sup>N,N',N'')]·H<sub>2</sub>O kompleksine ait kristalografik veriler, bağ uzunlukları, bağ açıları ve hidrojen bağı listesi Çizelge 4.23 ve 4.24'te verilmektedir.

Tek kristalleri elde edilen [Zn(barb-κN)<sub>2</sub>(bpma-κ<sup>3</sup>N,N',N'')]·H<sub>2</sub>O kompleksi monoklinik sistemde kristallenmekte. Kompleks merkezinde yer alan çinko(II) iyonuna iki barb ve bpma ligandı koordine olarak ZnN<sub>5</sub> koordinasyonunu oluşturmaktadır (Şekil 4.55). Çinko(II) iyonuna negatif yüklü iki barb ligandı azot atomu üzerinden tek dişli ve bpma ligandı üç dişli koordine olarak Zn(II) çevresinde bozulmuş kare piramit geometriyi oluşturmaktadır ( $\tau = 0,39$ ) (Addison ve ark. 1984). Üç dişli bpma ligantının sterik etkisi ve şelat açısının küçük olması geometrinin bozulmasına neden olmakta. Barb ligantlarının arasındaki dihedral açı 70,65°.

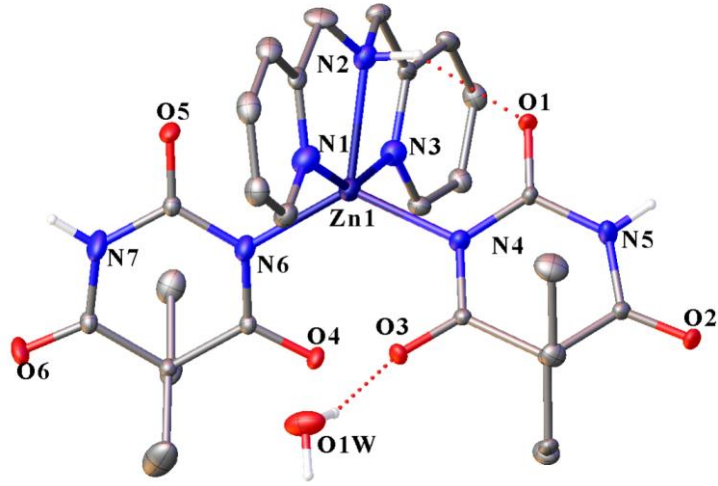


**Çizelge 4.23.**  $[\text{Zn}(\text{barb}-\kappa\text{N})_2(\text{bpma}-\kappa^3\text{N},\text{N}',\text{N}'')] \cdot \text{H}_2\text{O}$  kompleksine ait kristalografik veriler

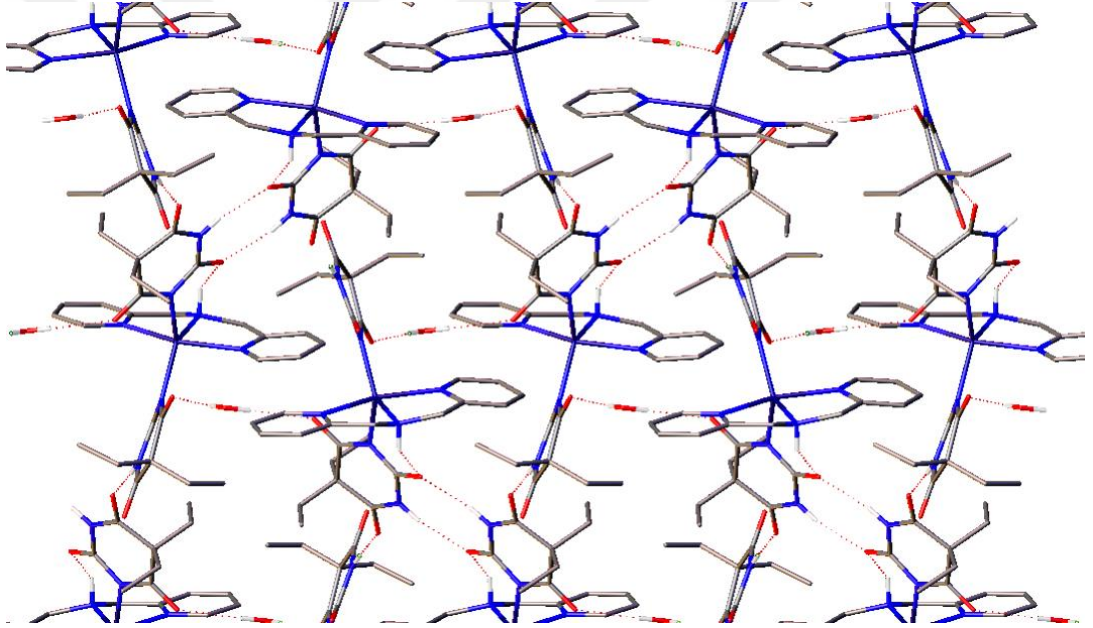
Kimyasal formül	$\text{C}_{28}\text{H}_{37}\text{N}_7\text{O}_7\text{Zn}$
Formül kütlesi	649,02
Kristal sistemi	monoklinik
Uzay grubu	$P2_1/n$
$a$ (Å)	12,0605(11)
$b$ (Å)	13,2187(14)
$c$ (Å)	19,4552(17)
$\alpha$ (°)	90,00
$\beta$ (°)	97,917(9)
$\gamma$ (°)	90,00
Birim hücre hacmi $V$ (Å <sup>3</sup> )	3072,1(5)
Birim hücredeki molekül sayısı $Z$	4
Hesaplanan yoğunluk $\rho$ (g cm <sup>-3</sup> )	1,403
Elektron sayısı $F$ (000)	1360
Çizgisel soğurma katsayısı $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0,855
Kristal boyutları (mm)	0,2975 x 0,1696 x 0,1096
Veri toplama sıcaklığı, $T$ (K)	293(2)
$T_{\min}$ ; $T_{\max}$ .	0,835; 0,924
$h$ , $k$ , $l$ aralığı (°)	-15/12, -10/16, -24/24
$\theta_{\min}$ ; $\theta_{\max}$ aralığı (°)	2,96-26,37
Parametre sayısı	421
Toplanan yansıma sayısı	13522
Bağımsız yansımalar ( $R_{\text{int}}$ )	6274 (0,0396)
$R_1$ [ $I > 2$ ]	0,0469
$wR_2$ ( $F^2$ )	0,0912
$F^2$	1,000
$\Delta\rho_{\min}$ ; $\rho_{\max}$ (e/Å <sup>3</sup> )	-0,381; 0,483

Komplekste gözlenen Zn–N(barb) ve Zn–N(bpma) bağ uzunlukları literatürde yer alan Zn(II)–barb ve bpma komplekslerinde gözlenen bağ uzunlukları ile uyum içinde (Wang ve Craven 1971, Nassimbeni ve Rodgers 1974, Koike ve ark. 1996, Yılmaz ve ark. 2006, 2007, Wirbser ve ark. 1992, Kirin ve ark. 2005, Park ve ark. 2008, Fernandes ve ark. 2014).

Kompleks molekülleri barb ve kristal yapıdaki su molekülünün oluşturduğu N–H···O ve O–H···O köprü hidrojen bağları ile tek boyutlu bir zincir oluşturmaktadır (Şekil 4.56).



Şekil 4.55.  $[\text{Zn}(\text{barb-}\kappa N)_2(\text{bpma-}\kappa^3 N, N', N'')] \cdot \text{H}_2\text{O}$  kompleksinin molekül yapısı



Şekil 4.56.  $[\text{Zn}(\text{barb-}\kappa N)_2(\text{bpma-}\kappa^3 N, N', N'')] \cdot \text{H}_2\text{O}$  moleküllerinin hidrojen bağları ile  $a$  eksenini üzerinden istiflenmesi

**Çizelge 4.24.**  $[\text{Zn}(\text{barb-}\kappa\text{N})_2(\text{bpma-}\kappa^3\text{N},\text{N}',\text{N}'')]\cdot\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağları

Bağ uzunlukları		Bağ açıları		
Zn1–N1	2,194(3)	N4–Zn1–N1	96,12(9)	
Zn1–N2	2,138(9)	N4–Zn1–N2	109,2(5)	
Zn1–N3	2,217(3)	N4–Zn1–N3	97,04(9)	
Zn1–N4	2,025(2)	N4–Zn1–N6	128,26(9)	
Zn1–N6	2,035(2)	N6–Zn1–N1	95,76(8)	
N1–Zn1–N3	152,36(9)	N6–Zn1–N2	122,5(5)	
N2–Zn1–N1	73,8(2)	N6–Zn1–N3	94,98(9)	
N2–Zn1–N3	79,0(2)			
Hidrojen bağları				
D–H···A	D–H(Å)	H···A(Å)	D···A(Å)	DHA(°)
N2–H2···O4	0,910	2,196	2,865(2)	129,87
N5–H5···O2	0,860	2,091	2,948(3)	174,44
N7–H7···O3	0,860	1,986	2,835(3)	168,84
O1W–H1D···O5	0,851	2,070	2,918(3)	175,67
O1W–H1E···O1	0,849	2,158	2,987(3)	165,18

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

#### 4.5.10. $[\text{Ni}(\text{barb-}\kappa\text{N})_2(\text{terpy-}\kappa^3\text{N},\text{N}',\text{N}'')]\cdot\text{H}_2\text{O}$

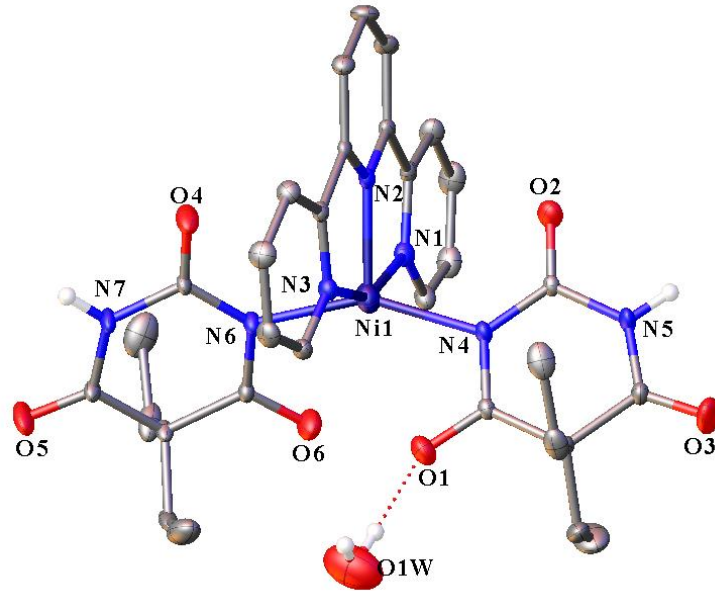
$[\text{Ni}(\text{barb-}\kappa\text{N})_2(\text{terpy-}\kappa^3\text{N},\text{N}',\text{N}'')]\cdot\text{H}_2\text{O}$  kompleksine ait kristalografik veriler, seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları ve hidrojen bağı listesi Çizelge 4.25 ve 4.26'da görülmektedir.

Monoklinik sistemde kristallenen  $[\text{Ni}(\text{barb-}\kappa\text{N})_2(\text{terpy-}\kappa^3\text{N},\text{N}',\text{N}'')]\cdot\text{H}_2\text{O}$  kompleksi  $P2_1/n$  uzay grubuna sahip olup, birim hücrede molekül sayısı dördür. Komplekste nikel(II) iyonu çevresinde protonunu kaybetmiş azot atomu üzerinden tek dişli iki barb ve üç dişli terpy ligantı  $\text{NiN}_5$  koordinasyonunu oluşturmakta. Üç dişli terpy ligantının şelat açısının küçük olması nedeni ile nikel(II) iyonu çevresinde geometri bozulmuş kare piramittir ( $\tau = 0,014$ ) (Addison ve ark. 1984) (Şekil 4.57). Düzlemsel terpy ligantına dik konumda yer alan iki barb ligantının arasındaki dihedral açı  $58,38^\circ$ . Kompleksin Ni–N(barb) bağ uzunlukları (Ni–N2 2,029(2) Å, Ni–N6 2,025(2)Å) literatürde rapor edilmiş nikel(II)–barb komplekslerinde gözlenen bağ uzunluklarından bir miktar kısa iken (Yılmaz ve ark. 2011, Ibrahim ve ark. 2014), Ni–N(terpy) bağ uzunlukları ise nikel(II)–terpy komplekslerinde gözlenen bağ uzunlukları ile benzerdir (Cortes ve ark. 1986, Calatayud ve ark. 2005).

**Çizelge 4.25.** [Ni(barb-κN)<sub>2</sub>(terpy-κ<sup>3</sup>N,N',N'')·H<sub>2</sub>O kompleksine ait kristalografik veriler

Kimyasal formül	C <sub>31</sub> H <sub>35</sub> N <sub>7</sub> O <sub>7</sub> Ni
Formül kütlesi	676.37
Kristal sistemi	monoklinik
Uzay grubu	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
<i>a</i> (Å)	12,5886(6)
<i>b</i> (Å)	13,0072(7)
<i>c</i> (Å)	19,7942(8)
<i>α</i> (°)	90,00
<i>β</i> (°)	97,792(5)
<i>γ</i> (°)	90,00
Birim hücre hacmi <i>V</i> (Å) <sup>3</sup>	3211,2(3)
Birim hücredeki molekül sayısı <i>Z</i>	4
Hesaplanan yoğunluk <i>ρ</i> (g cm <sup>-3</sup> )	1,399
Elektron sayısı <i>F</i> (000)	1416
Çizgisel soğurma katsayısı <i>μ</i> (mm <sup>-1</sup> )	0,662
Kristal boyutları (mm)	0,5072 x 0,2252 x 0,174
Veri toplama sıcaklığı, <i>T</i> (K)	293(2)
<i>T</i> <sub>min</sub> ; <i>T</i> <sub>max</sub> .	0,825; 0,917
<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i> aralığı (°)	-9/15, -16/19, -24/22
<i>θ</i> <sub>min</sub> ; <i>θ</i> <sub>max</sub> aralığı (°)	3,22-26,37
Parametre sayısı	422
Toplanan yansıma sayısı	12022
Bağımsız yansımalar ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	6508(0,0384)
<i>R</i> <sub>1</sub> [ <i>I</i> >2]	0,0500
<i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0,1049
<i>F</i> <sup>2</sup>	0,965
<i>Δρ</i> <sub>min</sub> ; <i>ρ</i> <sub>max</sub> (e/Å <sup>3</sup> )	-0,325; 0,313

Kompleks molekülleri barb ligantları arasında oluşan N–H···O ikili hidrojen bağları ve kristal suyu ile oluşturduğu O–H···O köprü hidrojen bağları ile iki boyutlu bir supramoleküler örgü oluşturmaktadır (Şekil 4.58).

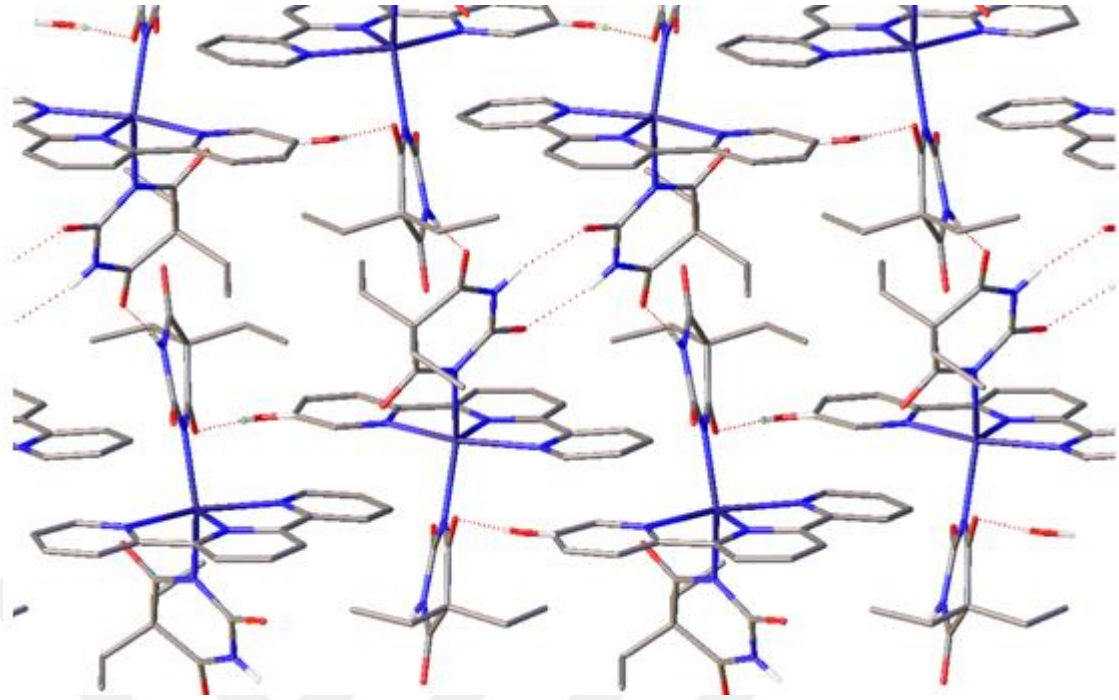


Şekil 4.57.  $[\text{Ni}(\text{barb-}\kappa\text{N})_2(\text{terpy-}\kappa^3\text{N},\text{N}',\text{N}'')]\cdot\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin molekül yapısı

Çizelge 4.26.  $[\text{Ni}(\text{barb-}\kappa\text{N})_2(\text{terpy-}\kappa^3\text{N},\text{N}',\text{N}'')]\cdot\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağları

Bağ uzunlukları		Bağ açıları		
Ni1–N2	2,029(2)	N4–Ni1–N3	78,07(10)	
Ni1–N3	2,159(2)	N4–Ni1–N5	78,48(10)	
Ni1–N4	1,974(2)	N4–Ni1–N6	103,58(9)	
Ni1–N5	2,125(3)	N5–Ni1–N3	156,53(10)	
Ni1–N6	2,025(2)	N6–Ni1–N2	151,99(10)	
N2–Ni1–N3	94,67(9)	N6–Ni1–N3	89,77(9)	
N2–Ni1–N5	92,23(9)	N6–Ni1–N5	94,60(9)	
N4–Ni1–N2	104,40(9)			
Hidrojen bağları				
D–H···A	D–H(Å)	H···A(Å)	D···A(Å)	DHA(°)
N1–H1A···O5	0,860	2,106	2,961(4)	172,73
N7–H7···O6	0,860	1,975	2,822(3)	167,67
O1W–H1B···O1	0,849	2,121	2,968(4)	174,38

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



**Şekil 4.58.**  $[\text{Ni}(\text{barb-}\kappa\text{N})_2(\text{terpy-}\kappa^3\text{N},\text{N}',\text{N}'')]\cdot\text{H}_2\text{O}$  moleküllerinin hidrojen bağları ile  $a$  eksenini üzerinden istiflenmesi

#### 4.5.11. $[\text{Cu}(\text{barb-}\kappa\text{N})(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy-}\kappa^3\text{N},\text{N}',\text{N}'')]\text{barb}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{Cu}(\text{barb-}\kappa\text{N})_2(\text{terpy-}\kappa^3\text{N},\text{N}',\text{N}'')]\cdot\text{H}_2\text{O}$

$[\text{Cu}(\text{barb-}\kappa\text{N})(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy-}\kappa^3\text{N},\text{N}',\text{N}'')]\text{barb}\cdot\text{H}_2\text{O}$  ve  $[\text{Cu}(\text{barb-}\kappa\text{N})_2(\text{terpy-}\kappa^3\text{N},\text{N}',\text{N}'')]\cdot\text{H}_2\text{O}$  kompleksleri su/etanol çözeltisinden tek kristalleri elde edildi ve molekül yapıları X-ışını kırınım yöntemiyle aydınlatıldı. Komplekslerin molekül yapısı sırasıyla Şekil 4.59 ve 4.60'da görülmektedir. Çizelge 4.27'de komplekslere ait kristalografik veriler verilmiştir. Çizelge 4.28 ve 4.29'da ise seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları ve hidrojen bağları listelemiştir. Komplekslerin her ikisi de monoklinik kristal sisteminde kristallenmiş olup, aynı  $(P2_1/n)$  uzay grubuna sahiptir.

Aynı çözelti ortamından elde edilen  $[\text{Cu}(\text{barb-}\kappa\text{N})(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy-}\kappa^3\text{N},\text{N}',\text{N}'')]\text{barb}\cdot\text{H}_2\text{O}$  ve  $[\text{Cu}(\text{barb-}\kappa\text{N})_2(\text{terpy-}\kappa^3\text{N},\text{N}',\text{N}'')]\cdot\text{H}_2\text{O}$  komplekslerin her ikisinde de bakır(II) iyonu çevresinde koordinasyon sayısı beştir. Komplekslerdeki esas farklılık barb ligantlarının koordinasyon şekline kaynaklanmaktadır.  $[\text{Cu}(\text{barb-}\kappa\text{N})(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy-}\kappa^3\text{N},\text{N}',\text{N}'')]\text{barb}\cdot\text{H}_2\text{O}$  kompleksinde barb ligantının biri protonunu kaybetmiş azot atomu üzerinden tek dişli olarak koordine olurken ikinci barb ligantı ise tamamlayıcı iyon olarak davranmaktadır. Literatürde barb ligantının kompleks yapısında tek dişli ve

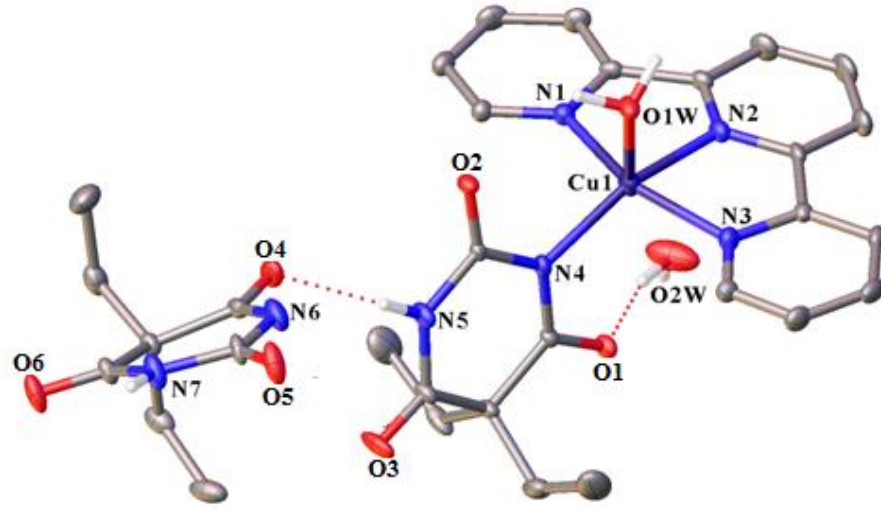
**Çizelge 4.27.** [Cu(barb- $\kappa N$ )(H<sub>2</sub>O)(terpy- $\kappa^3 N, N', N''$ )]barb·H<sub>2</sub>O ve [Cu(barb- $\kappa N$ )<sub>2</sub>(terpy- $\kappa^3 N, N', N''$ )]·H<sub>2</sub>O komplekslerine ait kristalografik veriler

Kimyasal formül	C <sub>31</sub> H <sub>37</sub> N <sub>7</sub> O <sub>8</sub> Cu	C <sub>31</sub> H <sub>35</sub> N <sub>7</sub> O <sub>7</sub> Cu
Formül kütlesi	699,22	681,20
Kristal sistemi	monoklinik	monoklinik
Uzay grubu	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>
<i>a</i> (Å)	8,1048(3)	12,6167(7)
<i>b</i> (Å)	16,4602(7)	13,0059(6)
<i>c</i> (Å)	24,4695(12)	19,5511(10)
$\alpha$ (°)	90,00	90,00
$\beta$ (°)	95,214(4)	96,524(5)
$\gamma$ (°)	90,00	90,00
Birim hücre hacmi <i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	3250,9(2)	3187,4(3)
Birim hücredeki molekül sayısı <i>Z</i>	4	4
Hesaplanan yoğunluk $\rho$ (g cm <sup>-3</sup> )	1,429	1,420
Elektron sayısı <i>F</i> (000)	1460	1420
Çizgisel soğurma katsayısı $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0,733	0,743
Kristal boyutları (mm)	0.4948 x 0.193 x 0.0939	
Veri toplama sıcaklığı, <i>T</i> (K)	293(2)	293(2)
<i>T</i> <sub>min</sub> ; <i>T</i> <sub>max</sub> .	0,821; 0,942	0,814; 0,908
<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i> aralığı (°)	-9/10, -16/20, -30/26	-15/15, -10/16, -24/24
$\theta$ <sub>min</sub> ; $\theta$ <sub>max</sub> aralığı (°)	2,87-26,37	3,13-26,37
Parametre sayısı	432	422
Toplanan yansımalar sayısı	15791	14792
Bağımsız yansımalar ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	6631(0,0368)	6514(0,0277)
<i>R</i> <sub>1</sub> [ <i>I</i> > 2]	0,0487	0,0405
<i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0,1183	0,1493
<i>F</i> <sup>2</sup>	1,054	1,198
$\Delta\rho$ <sub>min</sub> ; $\rho$ <sub>max</sub> (e/Å <sup>3</sup> )	-0,403; 0,392	-0,681; 0,514

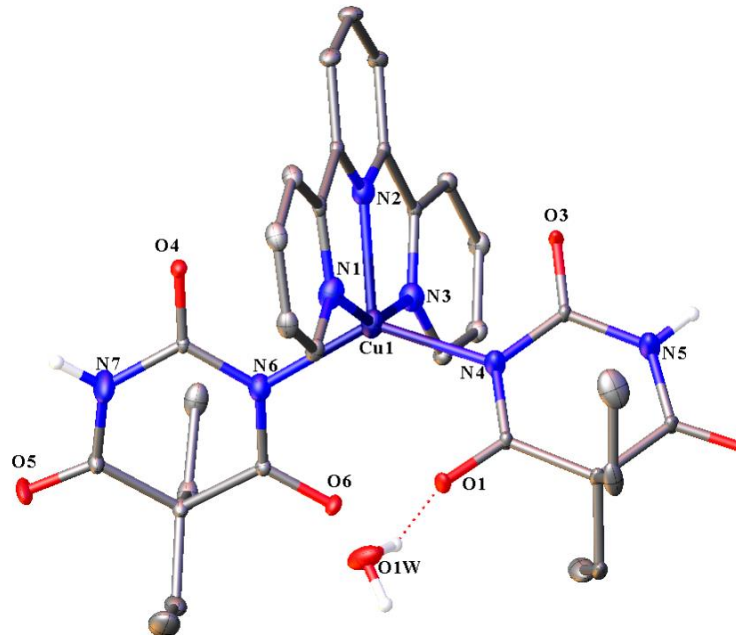
tamamlayıcı iyon olarak bulunduğu örnek [Cu(barb)(apen)](barb)·2H<sub>2</sub>O (apen = *N, N'*-bis-(3-aminopropil)etilendiamin) (Yılmaz ve ark. 2009) kompleksidir.

[Cu(barb- $\kappa N$ )<sub>2</sub>(terpy- $\kappa^3 N, N', N''$ )]·H<sub>2</sub>O kompleksinde iki barb ligandı da tek dişli olarak bakır(II) iyonuna koordine olmaktadır. [Cu(barb- $\kappa N$ )(OH<sub>2</sub>)(terpy- $\kappa^3 N, N', N''$ )]barb·H<sub>2</sub>O kompleksinde tek dişli barb, üç dişli terpy ve akua ligandı bakır(II) iyonu çevresinde bozulmuş kare piramit ( $\tau = 0,01$ ) geometriyi oluşturur iken [Cu(barb- $\kappa N$ )<sub>2</sub>(terpy- $\kappa^3 N, N', N''$ )]·H<sub>2</sub>O kompleksinde ise kare piramit ( $\tau = 0,37$ ) geometriyi bakır(II) iyonuna koordine tek dişli iki barb ve üç dişli terpy ligandı oluşturmaktadır. [Cu(barb- $\kappa N$ )(OH<sub>2</sub>)(terpy- $\kappa^3 N, N', N''$ )]barb·H<sub>2</sub>O ve [Cu(barb- $\kappa N$ )<sub>2</sub>(terpy- $\kappa^3 N, N', N''$ )]·H<sub>2</sub>O kompleksinde görülen Cu–N(barb) ve Cu–N(terpy) bağ uzunlukları literatürde rapor edilmiş Cu(II)–barb ve terpy komplekslerinde görülen bağ uzunlukları ile benzerdir.

(Caira ve ark. 1973, Fazarkerley ve ark. 1974, Müller ve Möller 2005, Yılmaz ve ark. 2005, 2009, Aksoy ve ark. 2009, Hagrman ve ark. 2001, Hofmeier ve ark. 2004, Saravani ve ark. 2007, Constable ve ark. 2010, Abdi ve ark. 2012). [Cu(barb- $\kappa N$ )<sub>2</sub>(terpy- $\kappa^3 N, N', N''$ )]·H<sub>2</sub>O kompleksinde barb ligantları arasındaki dihedral açı 56,95°. Her iki kompleks molekülleri de barb ligantı ve kristal suyunun oluşturduğu ikili N–H···O ve O–H···O köprü hidrojen bağları ile iki boyutlu zincir oluşturmaktadır (Şekil 3.61 ve 3.62).



**Şekil 4.59.** [Cu(barb- $\kappa N$ )(OH<sub>2</sub>)(terpy- $\kappa^3 N, N', N''$ )]barb·H<sub>2</sub>O kompleksinin molekül yapısı



**Şekil 4.60.** [Cu(barb- $\kappa N$ )<sub>2</sub>(terpy- $\kappa^3 N, N', N''$ )]·H<sub>2</sub>O kompleksinin molekül yapısı



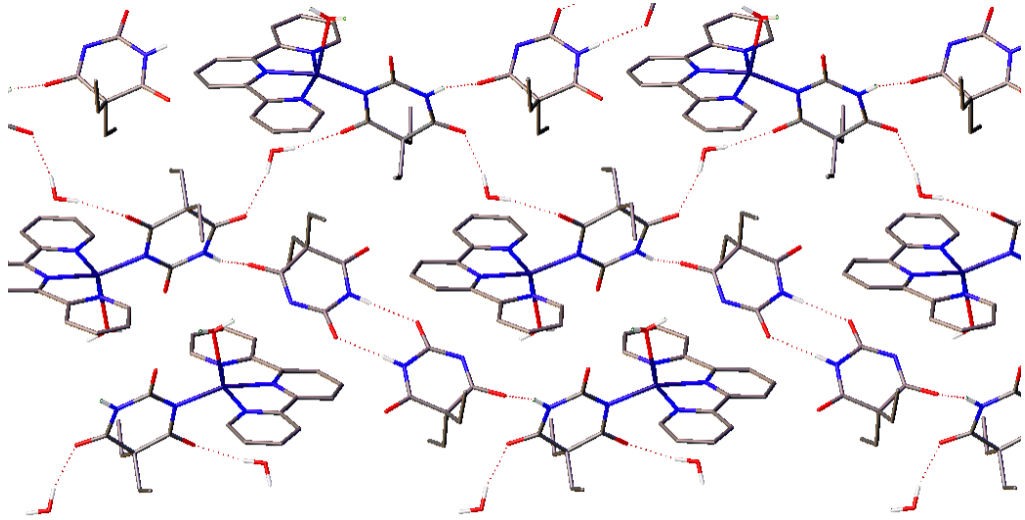
**Çizelge 4.28.** [Cu(barb- $\kappa N$ )(H<sub>2</sub>O)(terpy- $\kappa^3 N, N', N''$ )]barb·H<sub>2</sub>O kompleksinin seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağları

Bağ uzunlukları		Bağ açıları	
Cu1–O1	2,232(2)	N2–Cu1–N3	79,21(11)
Cu1–N1	2,041(2)	N2–Cu1–N4	159,19(10)
Cu1–N2	1,945(3)	N3–Cu1–O1	83,42(10)
Cu1–N3	2,030(2)	N3–Cu1–N1	158,36(11)
Cu1–N4	1,983(2)	N4–Cu1–O1	99,80(10)
N1–Cu1–O1	104,91(9)	N4–Cu1–N1	98,84(10)
N2–Cu1–O1	100,64(10)	N4–Cu1–N3	99,34(10)
N2–Cu1–N1	79,62(11)		

Hidrojen bağları				
D–H···A	D–H(Å)	H···A(Å)	D···A(Å)	DHA(°)
N5–H5···O5	0,860	1,994	2,816(4)	159,60
N7–H7···O7	0,860	1,961	2,820(4)	178,23
O1–H1A···O3	0,873	2,291	2,873(3)	133,83
O1–H1B···O5	0,872	2,223	2,898(4)	134,07
O1W–H2C···O2	0,850	2,010	2,832(4)	162,69
O1W–H2D···O4	0,849	2,019	2,807(5)	154,03

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



**Şekil 4.61.** [Cu(barb- $\kappa N$ )(H<sub>2</sub>O)(terpy- $\kappa^3 N, N', N''$ )]barb·H<sub>2</sub>O moleküllerinin hidrojen bağları ile oluşturduğu zincir yapısının *a* ekseninden görünümü

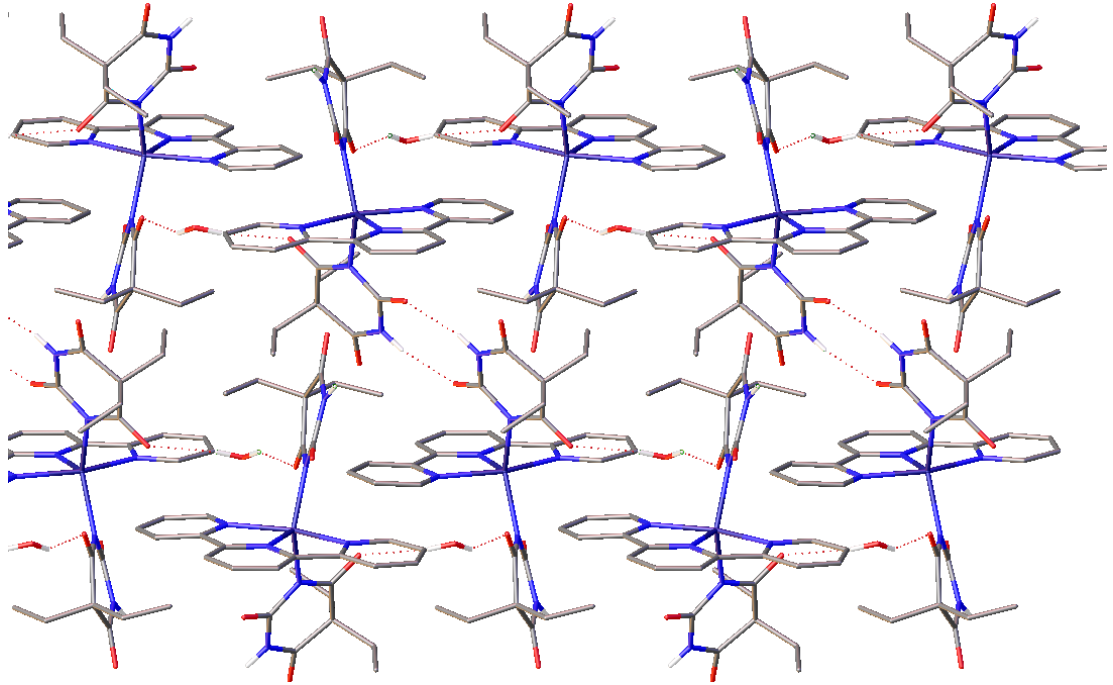
**Çizelge 4.29.** [Cu(barb- $\kappa N$ )<sub>2</sub>(terpy- $\kappa^3 N, N', N''$ )]·H<sub>2</sub>O kompleksinin seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağları

Bağ uzunlukları		Bağ açıları	
Cu1–N1	2,064(2)	N2–Cu1–N4	111,79(9)
Cu1–N2	2,010(2)	N2–Cu1–N6	114,10(9)
Cu1–N3	2,083(2)	N4–Cu1–N1	95,35(9)
Cu1–N4	2,040(2)	N4–Cu1–N3	92,67(9)
Cu1–N6	2,036(2)	N6–Cu1–N1	95,05(9)
N1–Cu1–N3	156,09(10)	N6–Cu1–N3	95,43(9)
N2–Cu1–N1	78,25(9)	N6–Cu1–N4	134,09(9)
N2–Cu1–N3	77,86(9)		

Hidrojen bağları				
D–H···A	D–H(Å)	H···A(Å)	D···A(Å)	DHA(°)
N5–H5···O3	0,861	1,994	2,838(3)	166,43
N7–H7···O2	0,860	2,145	3,001(4)	172,93
O1W–H1D···O1	0,850	2,140	2,965(4)	163,54
O1W–H1E···O4	0,850	2,140	2,934(4)	155,10

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



**Şekil 4.62.** [Cu(barb- $\kappa N$ )<sub>2</sub>(terpy- $\kappa^3 N, N', N''$ )]·H<sub>2</sub>O moleküllerinin hidrojen bağları ile a eksenini üzerinden istiflenmesi

#### 4.5.12. [Zn(barb- $\kappa$ N)<sub>2</sub>(terpy- $\kappa^3$ N,N',N'')] $\cdot$ H<sub>2</sub>O

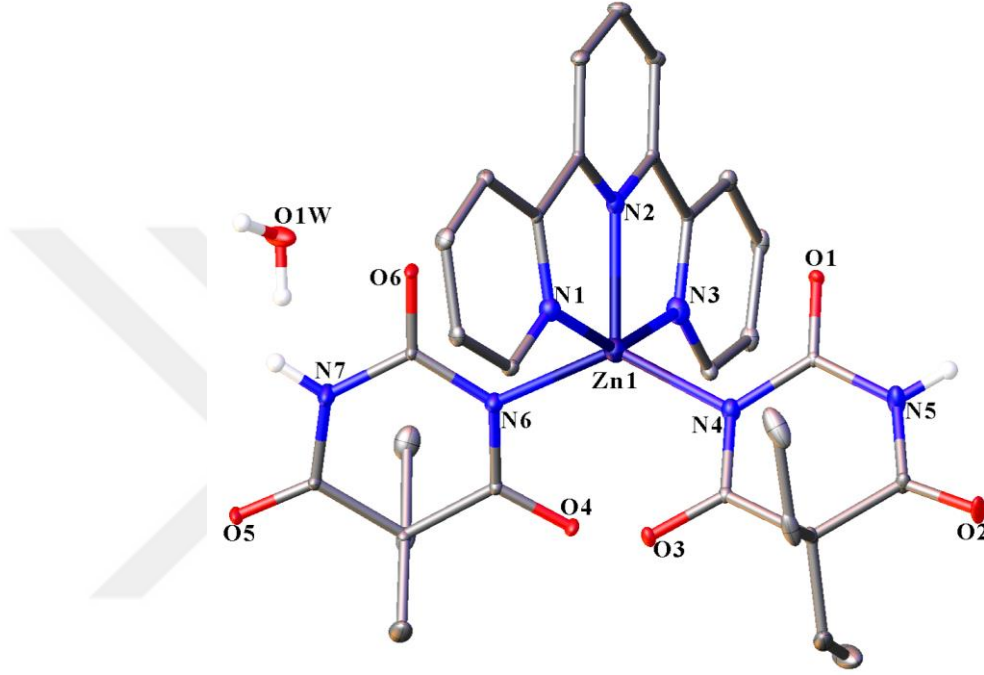
Şekil 4.63'de molekül yapısı görülen [Zn(barb- $\kappa$ N)<sub>2</sub>(terpy- $\kappa^3$ N,N',N'')] $\cdot$ H<sub>2</sub>O kompleksine ait kristallografik veriler, seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları ve hidrojen bağı listesi Çizelge 4.30 ve 4.31'de verilmektedir.

**Çizelge 4.30.** [Zn(barb- $\kappa$ N)<sub>2</sub>(terpy- $\kappa^3$ N,N',N'')] $\cdot$ H<sub>2</sub>O kompleksine ait kristalografik veriler

Kimyasal formül	C <sub>31</sub> H <sub>35</sub> N <sub>7</sub> O <sub>7</sub> Zn
Formül kütlesi	683,03
Kristal sistemi	monoklinik
Uzay grubu	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
<i>a</i> (Å)	12,6407(4)
<i>b</i> (Å)	13,0964(5)
<i>c</i> (Å)	19,4417(9)
$\alpha$ (°)	90,00
$\beta$ (°)	95,968(4)
$\gamma$ (°)	90,00
Birim hücre hacmi <i>V</i> (Å) <sup>3</sup>	3201,1(2)
Birim hücredeki molekül sayısı <i>Z</i>	4
Hesaplanan yoğunluk $\rho$ (g cm <sup>-3</sup> )	1,417
Elektron sayısı <i>F</i> (000)	1424
Çizgisel soğurma katsayısı $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0,825
Kristal boyutları (mm)	058 x 0,1578 x 0,1306
Veri toplama sıcaklığı, <i>T</i> (K)	293(2)
<i>T</i> <sub>min</sub> ; <i>T</i> <sub>max</sub> .	0,730; 0,913
<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i> aralığı (°)	-15/14, -16/12, -24/24
$\theta$ <sub>min</sub> ; $\theta$ <sub>max</sub> . aralığı (°)	2,96-26,37
Parametre sayısı	422
Toplanan yansıma sayısı	16277
Bağımsız yansımalar ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	6534(0,0382)
<i>R</i> <sub>1</sub> [ <i>I</i> >2]	0,0468
<i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0,0954
<i>F</i> <sup>2</sup>	1,031
$\Delta\rho$ <sub>min</sub> ; $\rho$ <sub>max</sub> .(e/Å <sup>3</sup> )	-0,416; 0,499

Monoklinik (*P*2<sub>1</sub>/*n*) kristal sisteminde kristallenen [Zn(barb- $\kappa$ N)<sub>2</sub>(terpy- $\kappa^3$ N,N',N'')] $\cdot$ H<sub>2</sub>O kompleksi birim hücrede dört molekül içermekte. Kompleks merkezinde çinko(II) iyonuna koordine iki barb ve terpy ligantı ZnN<sub>5</sub> koordinasyonunu oluşturur. Negatif yüklü azot atomu üzerinden tek dişli barb ligantları ve üç dişli terpy ligantı çinko(II) iyonu çevresinde bozulmuş kare piramit ( $\tau = 0,39$ ) (Addison ve ark. 1984) geometriyi oluşturmaktadır. Komplekste Zn–N(barb) bağ uzunlukları literatürde rapor edilmiş Zn(II)–barb komplekslerde gözlenen bağ uzunlukları ile uyum içinde

(Wang ve Craven 1971, Nassimbeni ve Rodgers 1974, Koike ve ark. 1996, Yılmaz ve ark. 2006, 2007). Barb ligantları üç dişli terpy ligantının düzlemine dik konumda olup dihedral açısı 55,78°'dir. Üç dişli terpy ligantının ara konumdaki Zn–N2 (2,055(2)Å) bağ uzunluğu diğer iki Zn–N(terpy) bağ uzunluklarından bir miktar kısa olup literatürde rapor edilmiş Zn(II)–terpy komplekslerinde görülen bağ uzunlukları ile uyum içindedir (Harvey ve ark. 2003, Tang ve ark. 2007).



**Şekil 4.63.** [Zn(barb- $\kappa$ N)<sub>2</sub>(terpy- $\kappa^3$ N,N',N'')] $\cdot$ H<sub>2</sub>O kompleksinin molekül yapısı

Kompleks molekülleri barb ligantları ve kristal suyu arasında oluşan ikili N–H $\cdots$ O ve O–H $\cdots$ O hidrojen bağları ile bir örgü oluşturmaktadır (Şekil 4.64).

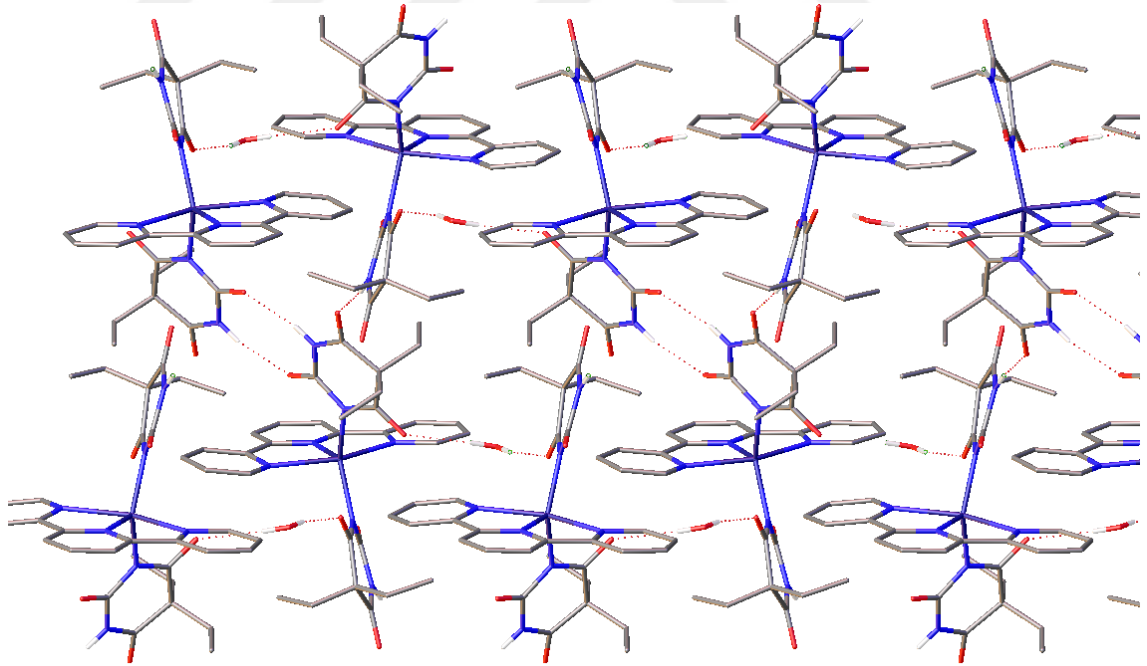
**Çizelge 4.31.**  $[\text{Zn}(\text{barb-}\kappa\text{N})_2(\text{terpy-}\kappa^3\text{N},\text{N}',\text{N}'')] \cdot \text{H}_2\text{O}$  kompleksinin seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağları

Bağ uzunlukları		Bağ açıları		
Zn1–N1	2,247(2)	N4–Zn1–N1	95,08(8)	
Zn1–N2	2,055(2)	N4–Zn1–N2	115,18(8)	
Zn1–N3	2,220(2)	N4–Zn1–N3	97,74(9)	
Zn1–N4	2,004(2)	N6–Zn1–N1	93,85(8)	
Zn1–N6	2,002(2)	N6–Zn1–N2	111,88(8)	
N2–Zn1–N1	75,60(8)	N6–Zn1–N3	96,12(9)	
N2–Zn1–N3	75,59(9)	N6–Zn1–N4	132,86(9)	
N3–Zn1–N1	151,18(9)			

Hidrojen bağları				
D–H···A	D–H(Å)	H···A(Å)	D···A(Å)	DHA(°)
N5–H5···O1	0,859	2,158	3,009(3)	170,55
N7–H7···O2	0,859	2,032	2,868(3)	164,07
O1W–H1D···O3	0,849	2,121	2,948(3)	164,41
O1W–H1E···O4	0,851	2,110	2,954(3)	171,23

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



**Şekil 4.64.**  $[\text{Zn}(\text{barb-}\kappa\text{N})_2(\text{terpy-}\kappa^3\text{N},\text{N}',\text{N}'')] \cdot \text{H}_2\text{O}$  moleküllerinin hidrojen bağları ile  $a$  ekseninden istiflenmesi

#### 4.6. Antikanser Aktivite Çalışmaları

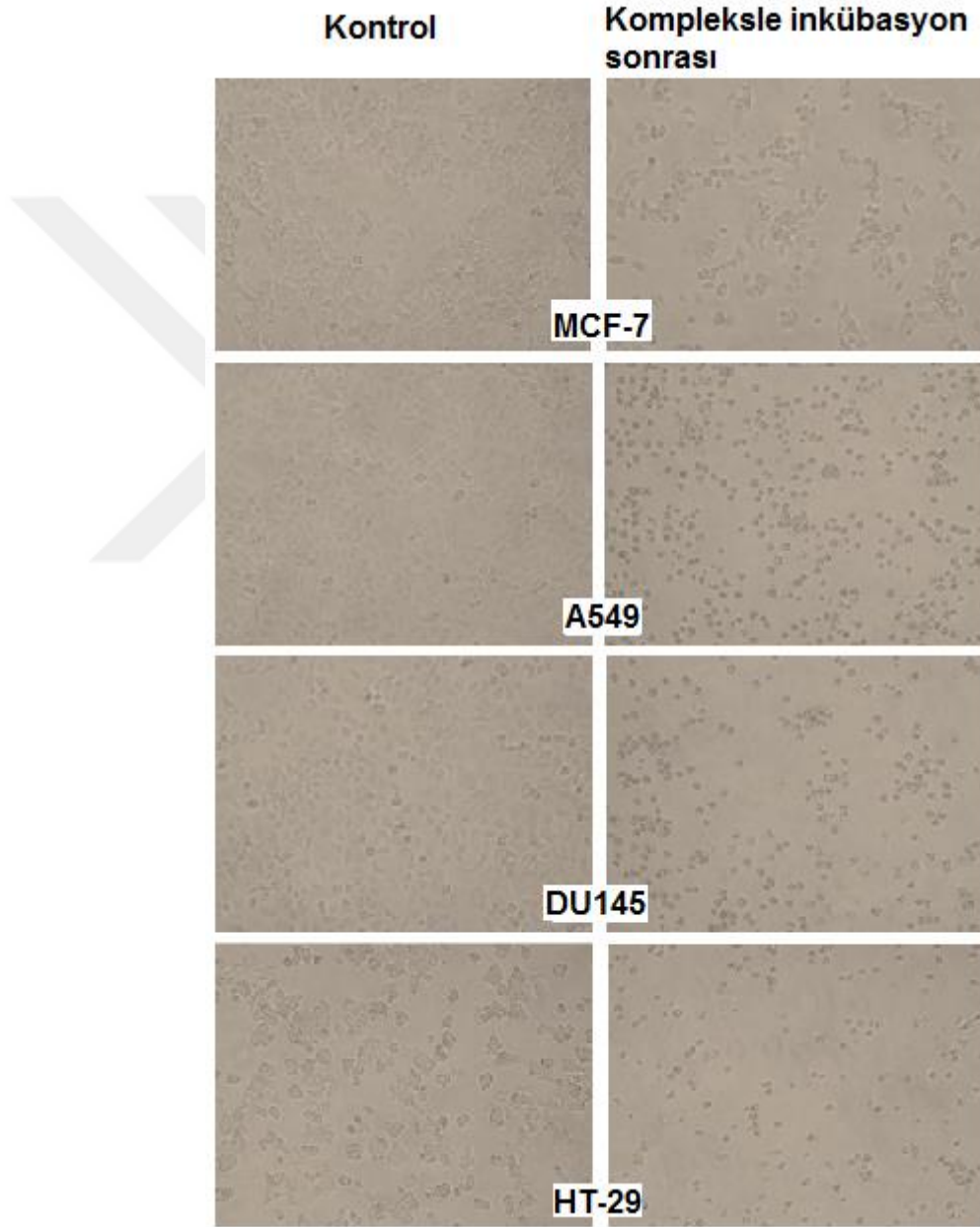
Komplekslerin antikanser özellikleri dört farklı, meme kanseri (MCF-7), kolon kanseri (HT-29), akciğer (A549) ve prostat kanseri (DU145) gibi hücre soyları üzerinde SRB sitotoksite testi ile *in vitro* 48 saat inkübe edildikten sonra belirlendi. Araştırma sonucunda  $[\text{Cu}(\text{barb-}\kappa\text{N})(\text{barb-}\kappa^2\text{N},\text{O})(\text{phen-}\kappa^2\text{N},\text{N}')]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}(\text{barb-}\kappa\text{N})_2(\text{bpma-}\kappa^3\text{N},\text{N}',\text{N}'')]\cdot\text{H}_2\text{O}$  ve  $[\text{Cu}(\text{barb-}\kappa\text{N})(\text{OH}_2)(\text{terpy-}\kappa^3\text{N},\text{N}',\text{N}'')](\text{barb})\cdot\text{H}_2\text{O}$  komplekslerinin tüm kanser hücre hatlarında güçlü büyüme inhibisyonu sergilediği görüldü ve bu komplekslerin sitotoksite özellikleri farklı derişimlerde (0,63-100  $\mu\text{M}$ ) cisplatin ile karşılaştırmalı olarak incelendi. Komplekslerin  $\text{IC}_{50}$  değerleri Çizelge 4.32'de verilmiştir. SRB testi sonrası hücrelerde görülen değişimin mikroskopik görüntüsü de bu komplekslerin tüm hücre soylarında güçlü büyüme inhibisyonu etkisi gösterdiği kanıtlandı (Şekil 4.65 ve 4.66).  $[\text{Cu}(\text{barb-}\kappa\text{N})(\text{barb-}\kappa^2\text{N},\text{O})(\text{phen-}\kappa^2\text{N},\text{N}')]\cdot\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin hücre yoğunluğunu ve sferik formunu azaltması da güçlü sitotoksik etki gösterdiğinin kanıtıdır. Çizelge 4.32'de görüldüğü gibi  $\text{IC}_{50}$  değerleri cisplatin ile karşılaştırıldığında bu kompleksin sitotoksik etkisinin A549, HT-29 ve MCF7 hücre soylarında cisplatinden sırasıyla 3, 4 ve 5 kat daha güçlü iken, DU145 üzerinde cisplatin ile aynı olduğu belirlendi.

**Çizelge 4.32.**  $[\text{Cu}(\text{barb-}\kappa\text{N})(\text{barb-}\kappa^2\text{N},\text{O})(\text{phen-}\kappa^2\text{N},\text{N}')]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}(\text{barb-}\kappa\text{N})_2(\text{bpma-}\kappa^3\text{N},\text{N}',\text{N}'')]\cdot\text{H}_2\text{O}$  ve  $[\text{Cu}(\text{barb-}\kappa\text{N})(\text{OH}_2)(\text{terpy-}\kappa^3\text{N},\text{N}',\text{N}'')](\text{barb})\cdot\text{H}_2\text{O}$  komplekslerinin  $\text{IC}_{50}$  ( $\mu\text{M}$ ) değerleri

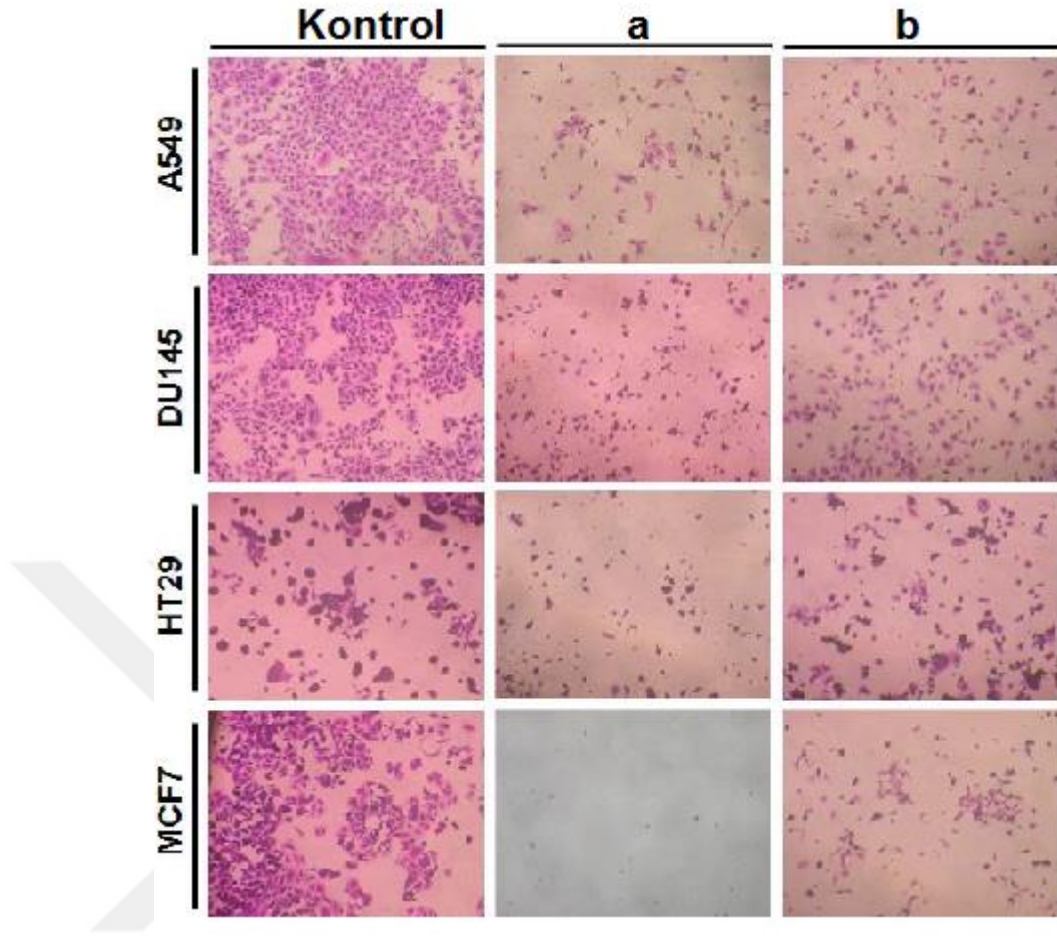
	A549	DU145	HT-29	MCF7
$[\text{Cu}(\text{barb-}\kappa\text{N})(\text{barb-}\kappa^2\text{N},\text{O})(\text{phen-}\kappa^2\text{N},\text{N}')]\cdot\text{H}_2\text{O}$	2,62±0,21	3,42±0,29	3,75±0,45	3,54±0,04
$[\text{Cu}(\text{barb-}\kappa\text{N})_2(\text{bpma-}\kappa^3\text{N},\text{N}',\text{N}'')]\cdot\text{H}_2\text{O}$	26,43±0,19	22,97±0,71	13,82±2,30	9,37±0,03
$[\text{Cu}(\text{barb-}\kappa\text{N})(\text{OH}_2)(\text{terpy-}\kappa^3\text{N},\text{N}',\text{N}'')](\text{barb})\cdot\text{H}_2\text{O}$	31,79±0,05	35,79±0,09	82,12±2,52	27,06±0,03
Cisplatin	7,63±0,40	3,38±0,16	15,96±1,27	18,95±3,42

$[\text{Cu}(\text{barb-}\kappa\text{N})_2(\text{bpma-}\kappa^3\text{N},\text{N}',\text{N}'')]\cdot\text{H}_2\text{O}$  kompleksi A549 ve DU145 hücre soylarında etkisiz iken, HT29 ve MCF-7 hücre soylarında cisplatinden daha güçlü büyüme inhibisyonu sergilediği gözlenmektedir. Bu kompleks ile benzer ligantlar içeren

[Pd(barb- $\kappa N$ )(bpma- $\kappa^3 N, N', N''$ )]Cl·H<sub>2</sub>O kompleksi de aynı hücre soyları üzerinde etkilidir (Iysel ve ark. 2015b). [Cu(barb- $\kappa N$ )(OH<sub>2</sub>)(terpy- $\kappa^3 N, N', N''$ )](barb)·H<sub>2</sub>O kompleksi A549, DU145 ve MCF7 hücre soylarında sitotoksik etkisinin yüksek olduğu belirlendi. Üç dişli terpiridin ligandı içeren [Pd(barb- $\kappa N$ )(terpy- $\kappa^3 N, N', N''$ )]NO<sub>3</sub>·0,5H<sub>2</sub>O kompleksi de A549 hücre soyu üzerinde yüksek antikanser etki sergilemektedir (Iysel ve ark. 2015b).



**Şekil 4.65.** [Cu(barb- $\kappa N$ )(barb- $\kappa^2 N, O$ )(phen- $\kappa^2 N, N'$ )]·H<sub>2</sub>O (10 $\mu$ M) kompleksi ile 48 saat inkübasyon sonrası kanser hücrelerinin mikroskopik görüntüsü



**Şekil 4.66.**  $[\text{Cu}(\text{barb-}\kappa\text{N})_2(\text{bpma-}\kappa^3\text{N},\text{N}',\text{N}'')]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (a) ve  $[\text{Cu}(\text{barb-}\kappa\text{N})(\text{OH}_2)(\text{terpy-}\kappa^3\text{N},\text{N}',\text{N}'')](\text{barb})\cdot\text{H}_2\text{O}$  (b) ( $50\mu\text{M}$ ) kompleksleri ile 48 saat inkübasyon sonrası kanser hücrelerinin mikroskopik görüntüsü



## 5. SONUÇ

1. Tez kapsamında, ikincil ligant olarak 1,10-fenantrolin (phen), 2,2'-dipirilamin (dpya), bis(2-piridilmetil)amin (bpma) ve 2,2':6',2''-terpiridin (terpy)'in kullanıldığı on dört adet yeni Ni(II), Cu(II) ve Zn(II)-barb kompleksi sentezlendi. Yapıları elementel analiz, IR, UV-vis, ESI-Kütle spektroskopisi ve X-ışını tek kristal yöntemleriyle aydınlatıldı. Ayrıca komplekslerin manyetik özellikleri araştırıldı.

2. Komplekslerin hepsi yüksek verimde elde edilmiştir ve havaya karşı kararlıdırlar. Kompleksler MeOH, DMSO, DMF ve MeOH:H<sub>2</sub>O veya EtOH:H<sub>2</sub>O (1:1) karışımında çözünmektedir. Ayrıca Ni(II) kompleksleri saf suda çözünmektedir.

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

4. Komplekslerin UV-Görünür Bölge spektrumlarında 300 nm'nin altındaki geçişlerin ligantiçi geçişlerden, Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinde görünür bölgede gözlenen soğurmaların *d-d* geçişlerinden kaynaklandığı belirlendi.

5. Komplekslerin deneysel koşullar altında iyonlaştırma sistemi ile çözeltilerde içerdikleri iyonik türler ESI-MS kütle spektrometresi ile belirlendi. Genel olarak, komplekslere ait [M-barb]<sup>+</sup> iyonik türlerinin ortamda yoğun olarak bulunduğu tespit edildi.

6. Sentezlenen komplekslerde Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) iyonları çevresinde ligantların bozulmuş kare düzlem, bozulmuş tetrahedral, bozulmuş kare piramit, bozulmuş üçgen çiftpiramit ve bozulmuş oktahedral geometri oluşturduğu görüldü. Bu durum Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) iyonlarının farklı koordinasyon özellikleri sergilediğini bir kez daha doğrulamaktadır.

7. [Cu(barb-κN)<sub>2</sub>(phen-κ<sup>2</sup>N,N')], [Zn(barb-κN)<sub>2</sub>(phen-κ<sup>2</sup>N,N')]·H<sub>2</sub>O, [Zn(barb-κN)<sub>2</sub>(dpya-κ<sup>2</sup>N,N')], [Ni(barb-κN)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(bpma-κ<sup>3</sup>N,N',N'')·(barbH)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, [Cu(barb-κN)<sub>2</sub>(bpma-κ<sup>3</sup>N,N',N'')·H<sub>2</sub>O, [Zn(barb-κN)<sub>2</sub>(bpma-κ<sup>3</sup>N,N',N'')·H<sub>2</sub>O, [Ni(barb-κN)<sub>2</sub>(terpy-κ<sup>3</sup>N,N',N'')·H<sub>2</sub>O, [Cu(barb-κN)<sub>2</sub>(terpy-κ<sup>3</sup>N,N',N'')·H<sub>2</sub>O, [Zn(barb-κN)<sub>2</sub>(terpy-κ<sup>3</sup>N,N',N'')·H<sub>2</sub>O komplekslerinde barb negatif yüklü azot atomuyla tek dişli, [Cu(barb-κN)(barb-κ<sup>2</sup>N,O)(phen-κ<sup>2</sup>N,N')·H<sub>2</sub>O, [Ni(barb-κ<sup>2</sup>N,O)(dpya-κ<sup>2</sup>N,N')<sub>2</sub>]Cl·2H<sub>2</sub>O, [Cu(barb-κ<sup>2</sup>N,O)<sub>2</sub>(dpya-κ<sup>2</sup>N,N')·2H<sub>2</sub>O komplekslerinde ise negatif

yüklü azot atomu ve karbonil grubu oksijeni üzerinden iki dişli olarak metal iyonlarına koordine olmaktadır.  $[\text{Ni}(\text{phen-}\kappa^2\text{N,N}')_3]\text{Cl}(\text{barb})\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}(\text{barb-}\kappa\text{N})(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy-}\kappa^3\text{N,N',N}')]\text{barb}\cdot\text{H}_2\text{O}$  komplekslerinde barb ligantı koordinasyon küresinin dışında tamamlayıcı iyon halinde bulunmaktadır.

**8.** Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin manyetik özellikleri araştırıldı ve manyetik duyarlılık değerlerinin metal iyonlarının taşıdığı tek elektron sayısına uygun olduğu belirlendi.

**9.** Komplekslerin antikanser özellikleri dört farklı, meme kanseri (MCF-7), kolon kanseri (HT-29), akciğer (A549) ve prostat kanseri (DU145) gibi hücre soyları üzerinde SRB sitotoksite testi ile *in vitro* 48 saat inkübe edildikten sonra belirlendi.  $[\text{Cu}(\text{barb-}\kappa\text{N})(\text{barb-}\kappa^2\text{N,O})(\text{phen-}\kappa^2\text{N,N}')]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}(\text{barb-}\kappa\text{N})_2(\text{bpma-}\kappa^3\text{N,N',N}')]\cdot\text{H}_2\text{O}$  ve  $[\text{Cu}(\text{barb-}\kappa\text{N})(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy-}\kappa^3\text{N,N',N}')]\text{barb}\cdot\text{H}_2\text{O}$  komplekslerinin kanser hücre soyları üzerinde büyüme inhibisyonu etkisi sergilediği belirlendi.

**10.** Tezde sunulan çalışmalar SCI tarafından taranan aşağıdaki uluslararası dergilerde yayımlanmıştır ve ulusal kongrede poster bildiri olarak sunulmuştur.

**Veysel T. Yılmaz, Ceyda Icel, Feruza Suyunova, Muhittin Aygun, Nazlihan Aztopal and Engin Ulukaya. 2016.** Ni(II)/Cu(II)/Zn(II) 5,5-diethylbarbiturate complexes with 1,10-phenanthroline and 2,2'-dipyridylamine: synthesis, structures, DNA/BSA binding, nuclease activity, molecular docking, cellular uptake, cytotoxicity and the mode of cell death. *Dalton Transactions*, 45, 10466–10479.

**Veysel T. Yılmaz, Ceyda Icel, Feruza Suyunova, Muhittin Aygun, Buse Cevatemre and Engin Ulukaya. 2017.** Synthesis, structures, DNA/protein binding, molecular docking, anticancer activity and ROS generation of Ni(II), Cu(II) and Zn(II) 5,5-diethylbarbiturate complexes with bis(2-pyridylmethyl)amine and terpyridine. *New Journal of Chemistry*, 41, 8092–8106.

**Feruza SUYUNOVA, Veysel Turan YILMAZ. V.** Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, 22-25 Nisan 2015, Mersin Üniversitesi, Mersin. Poster sunumu; P-271. 1,10-Fenantrolin-Bakır(II)-5,5-Dietilbarbitürat Sisteminden Elde Edilen Farklı İki Kompleksin Yapıları.

**11.** Bu konuda gelecekte yapılacak çalışmalar olarak şunlar önerilebilir;

- 5,5-Dietilbarbitürat ligantı polifonksiyonel bir ligant olduğu için kullanılan çözücüler ve ortam koşulları değiştirilerek çok farklı nikel(II), bakır(II) ve çinko(II)-barb kompleksleri sentezlenebilir.
- Farklı nötral ligantlar kullanılarak nikel(II), bakır(II) ve çinko(II)-barb kompleksleri sentezlenerek literatürde yer alan nikel(II), bakır(II) ve çinko(II)-barb kompleksleri zenginleştirilebilir.



## KAYNAKLAR

- Addison, A.V., Rao, T.N., Reedijk, J., van Rijn, J. 1984.** A series of compounds containing various (oxalato)tantalate(V) complex anions – synthesis, properties and the mixed-metal oxide formation via thermal decomposition. *Journal of the Chemical Society Dalton Transactions*, 1349.
- Aksoy, M.S, Yilmaz, V.T., Buyukgungor, O. 2009.** 5,5-Diethylbarbiturato complexes of copper(II) with (2-aminoethyl)piperidine, -pyrrolidine, and -morpholine: syntheses, crystal structures, spectroscopic, and thermal properties. *Journal of Coordination Chemistry*, 62: 3250–3258.
- Arpaci, T.O., Ozdemir, A., Yalcin, I., Yildiz, I., Aki-Sener, E., Altanlar, N. 2005.** Synthesis and Antimicrobial Activity of Some 5-[2-(Morpholin-4-yl)acetamido] and/or 5-[2-(4-Substituted piperazin-1-yl)acetamido]-2-(*p*-substituted phenyl)benzoxazoles. *Archiv der Pharmazie*, 338: 105-111.
- Aggarwal, V., Kashyap, S., Udai P. Singh, U.P. 2009.** New Heterobimetallic Ion-pair Complexes of Ni(II) with Mn(II), Co(II) and Zn(II). *The Open Crystallography Journal*, 2: 19-30.
- Andros, L., Calogovic, D.M., Plan, P. 2013.** A series of compounds containing various (oxalato)tantalate(V) complex anions – synthesis, properties and the mixed-metal oxide formation via thermal decomposition. *CrystEngComm*, 15: 533–543.
- Alcalde, N.A., Gallego, P.M., Kraaijkamp, M., Lancho, C.H., den Dulk, H., Gerner, H., Roubreau, O., Teat, S.J., Weyhermuller, X.T., Reedijk, J. 2010.** Copper Curcuminoids Containing Anthracene Groups: Fluorescent Molecules with Cytotoxic Activity. *Inorganic Chemistry*, 49: 9655–9663.
- Abdi, K., Hadadzadeh, H., Weil, M., Salimi, M. 2012.** Mononuclear copper(II) complex with terpyridine and an extended phenanthroline base, [Cu(tpy)(dppz)]<sup>2+</sup>: Synthesis, crystal structure, DNA binding and cytotoxicity activity. *Polyhedron*, 31: 638–648.
- Baeyer, A. 1864.** *Untersuchungen über die Harnsäuregruppe. Annalen der Chemie und Pharmacie*, 131: 299–302.
- Berking, B., Craven, B.M. 1971.** The crystal structure of sodium 5,5-diethylbarbiturate (sodium barbital), *Acta Crystallogr.*, B27: 1107.
- Bolton, W. 1963.** The crystal structure of anhydrous barbituric acid. *Acta Crystallographica*, 16: 166–173.
- Butler, T.C., Ruth, J.M., Gabriel F., Tucker Jr. 1955.** The Second Ionization of 5,5-Disubstituted Derivatives of Barbituric Acid. *Journal of the American Chemical Society*, 77: 1486-1488.
- Batsanov, A.S., Bilton, C., Deng, R.M.K., Dillon, K.B., Goeta, A.E., Howard, J.A.K., Shepherd, H.J., Simon, S., Tembwe, I. 2011.** Saccharinate–metal complexes with 1,10-phenanthroline (phen) or 2,20-bipyridine (bipy) as co-ligands; the synthesis, crystal and molecular structures of five new compounds of divalent metals. *Inorganica Chimica Acta*, 365: 225–231.
- Bernhardt, P.V. ve Hayes, E.J. 2003.** Redox Active Macrocyclic Receptors for Neutral Guests. *Inorganic Chemistry*, 42:1371–1377.

- Caira R., G.V., Fazakerley, Linder, P.W., Nassimbeni, L.R. 1973.** Crystal Structure of the Bis-(5,5'-diethylbarbiturato)bispyridine Complex of Copper(II). *Acta Crystallographica*, B29: 2898–2904.
- Caglar, S., Demir, S., Heren, Z., Buyukgungor, O. 2011.** Crystal structures, thermal, spectroscopic properties and DFT/TD-DFT based investigation of [M(bba)<sub>2</sub>(phen)] (M = Cu and Zn, bba = 2-benzoylbenzoato, phen = 1,10-phenanthroline). *Polyhedron*, 30: 1389–1395.
- Calatayud, M.L., Sletten, J., Julve, M., Castro, I. 2005.** Synthesis, spectroscopic and structural characterization of [Cu(phen)(C<sub>5</sub>O<sub>5</sub>)(H<sub>2</sub>O)]·H<sub>2</sub>O, [Ni(terpy)(C<sub>5</sub>O<sub>5</sub>)(H<sub>2</sub>O)]·H<sub>2</sub>O and [Ni(terpy)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·0.5H<sub>2</sub>O. *Journal of Molecular Structure*, 741: 121–128.
- Cortes, R., Arriortua, M.I., Rojo, T., Solanost, X., Beltran, D. 1986.** Synthesis and Crystal Structure of a new Nickel(II)-Terpyridine Complex: [Ni(terpy)(NO<sub>2</sub>)(ONO)(H<sub>2</sub>O)]. *Polyhedron*, 5(12): 1987–1990.
- Constable, E.C., Housecroft, C.E., Price, J.R., Zampese, J.A. 2010.** When five are six: the myth of five-coordinate copper(II) in supramolecular chemistry. *CrystEngComm*, 12: 3163–3171.
- Doran, W.J. 1959.** Barbituric acid hypnotics, *In Medicinal Chemistry* (Eds. F.F. Blicke and R.H. Cox), Vol. 4: New York.
- Du, K. Z., Feng, M.L., Li, L.H., Hu, B., Ma, Z.J., Wang, P., Li, J.R., Wang, Y.L., Zou, G.D., Huang, X.Y. 2012.** [Ni(phen)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>Sb<sub>18</sub>S<sub>29</sub>: A Novel Three-Dimensional Framework Thioantimonate(III) Templated by [Ni(phen)<sub>3</sub>] Complexes. *Inorganic Chemistry*, 51: 3926–3928.
- Dorotíková, S., Kožíšková, J., Malček, M., Jomová, K., Herich, P., Plevová, K., Briestenská, K., Chalupková, A., Mistríková, A., Milata, V., Dvoranová, D., Bučinský, L. 2015.** Copper(II) complexes with new fluoroquinolones: Synthesis, structure, spectroscopic and theoretical study, DNA damage, cytotoxicity and antiviral activity. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 150: 160–173.
- Elmore, S. 2007.** Apoptosis: A Review of programmed cell death, *Toxicol Pathol*, 35(4): 495–516.
- Fazakerley, G.V., Linder, P.W., Nassimbeni, L.R., Rodgers, A.L. 1974.** The Crystal Structure of the Bis-(5,5'-diethylharbiturato)-bis-(picoline) Dihydrate Complex of Copper(II) *Inorganica Chimica Acta*, 9: 193–201.
- Fischer, E., von Mering, J. (1903).** Ueber eine neue Klasse von Schlafmitteln. *Therapie der Gegenwart*, 44: 97–101.
- Foye, W.O., Lemke, T.L., Williams, D.A. 1995.** *Principles of Medicinal Chemistry*, 4th ed. Williams & Wilkins, Philadelphia, pp 88, 89, 154-180.
- Fillaut, L., de los Rios, I., Masi, D., Romerosa, A., Zanobini, F., Peruzzini, M. 2002.** Synthesis and Structural Characterization of (Carbene)ruthenium Complexes Binding Nucleobases. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 4: 935-942.
- Ferbinteanu, M., Cimpoesu, F., Andruha, M., Rochon, F.D. 1998.** Solid-state chemistry of [Ni(AA)<sub>3</sub>][PdCl<sub>3</sub>]·nH<sub>2</sub>O complexes (AA=bipy, phen) and crystal structures of *cis*-diaqua-bis(phenanthroline)nickel(II) tetrachloro zincate and *cis*-dichloro-bis(bipyridine)nickel(II). *Polyhedron*, 06: 2560–2568.
- Fanga, X. ve Daib, X. 2006.** Tris(1,10-phenanthroline)nickel(II) di-μ-iodo-bis(diiodo-mercurate) N,N-dimethylformamide solvate monohydrate. *Acta Crystallography E*, 62(12): m3565-66.

- Fernandes, Ch., Horn Jr, A., Vieira-da-Motta, O., Kanashiro, M.M., Rocha, M R., Moreira, R.O., Morcelli, S.R., Lopes, B.F., Mathias, L.S., Borges, F.V., Borges, L.J.H., Freitas, W.R., Visentin, L.C., Almeida, J.C.A., Schenk, G. 2014.** Synthesis, characterization, antibacterial and antitumoral activities of mononuclear zinc complexes containing tridentate amine based ligands with N<sub>3</sub> or N<sub>2</sub>O donor groups. *Inorganica Chimica Acta*, 416: 35–48.
- Geary, W.J. 1971.** The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterizations of coordination compounds. *Coordination Chemistry Review*, 7, 81–122.
- Gurumoorthy, P., Mahendiran, D., Aziz Kalilur Rahiman, A.K. 2016.** Theoretical calculations, DNA interaction, topoisomerase I and phosphatidylinositol-3-kinase studies of water soluble mixed-ligand nickel(II) complexes. *Chemico-Biological Interactions*, 248: 21–35.
- Guan, L., Sheng, H.F., Wang, Y. 2016.** Synthesis, Crystal Structures, and Luminescent Properties of Mononuclear Cu(II)/Ni(II) Complexes Containing N-Donor Ligands. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 46: 1142–1148.
- Goswami, T.K., Chakravarthi, B.V.S.K., Roy, M., Karande, A.A., Chakravarty, A.R. 2011.** Ferrocene-Conjugated L-Tryptophan Copper(II) Complexes of Phenanthroline Bases Showing DNA Photocleavage Activity and Cytotoxicity. *Inorganic Chemistry*, 50: 8452–8464.
- Grirrane, A., Pastor, A., Alvarez, E., Mealli, C., Ienco, A., Galindo, A. 2006.** Novel results on thiodiacetate zinc(II) complexes: Synthesis and structure of [Zn(tda)(phen)]<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O. *Inorganic Chemistry Communications*, 9: 160–163.
- Hadadzadeh, H., Mansouri, G., Rezvani, A., Khavasi, H.R., Skelton, B.W., Makha, M., Charati, F.R. 2011.** Mononuclear nickel(II) complexes coordinated by polypyridyl ligands. *Polyhedron*, 30: 2535–2543.
- Hua, X., Guo, J., Liu, C., Zen, H., Wang, Y., Du, W. 2009.** Two new supermolecular structures of organic–inorganic hybrid compounds: [Zn(phen)(SO<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> and [Cu(phen)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (phen = 1,10-phenanthroline). *Inorganica Chimica Acta*, 362: 3421–3426.
- He, H.-Y., Zhou, Y.-L., Chen, Y.-N., Zhu, L.-G. 2005.** Crystal structure of [chlorobis(1,10-phenanthroline)copper(II)] chloride 3,5-dihydroxybenzoic acid solvate monohydrate, [CuCl(C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Cl · C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>COOH · H<sub>2</sub>O. *Zeitschrift für Kristallographie*, 220: 48-450.
- Hasan, M.A., Kumari, N., Singh, K., Singh, K., Mishra, L. 2016.** Mixed ligand complexes of Cu(II)/Zn(II) ions containing (m-)/(p-) carboxylato phenyl azo pentane 2,4-dione and 2,2'-bipyridine/1,10 phenanthroline: Synthesis, characterization, DNA binding, nuclease and topoisomerase I inhibitory activity. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 152: 208–217.
- Hagrman, P.J. ve Zubieta, J. 2001.** Hydrothermal Syntheses and Structural Characterizations of Organic-Inorganic Hybrid Materials of the M(II)-Ligand/Vanadium Oxide System (M(II) ) Cu(II) and Zn(II); Ligand ) 2,2'-Bipyridine and 2,2':6,2''-Terpyridine). *Inorganic Chemistry*, 40: 2800–2809.
- Hofmeier, H., Herdtweck, E., Schuberta, U.S. 2004.** Asymmetric Bipyridine-Terpyridine-Copper(II) Complexes: An Approach for New Supramolecular Architectures. *Z. Anorg. Allg. Chem*, 630: 683–688.

- Harvey, M., Baggio, S., Russi, S., Baggio, R. 2003.** Two new dimeric cadmium(II) and zinc(II) sulfate complexes with 2,4,6-tris(2-pyridyl)-1,3,5-triazine and 2,2':6',2''-terpyridine. *Acta Crystallographica*, C59: m171–m174.
- Hueso-Urena, F., IIIan-Cabeza, N.A., Moreno-Carretero, M.N., Martinez-Martos, J.M., Ramirez-Exposito, M.J. 2003.** Synthesis and spectroscopic studies on the new Schiff base derived from the 1:2 condensation of 2,6-diformyl-4-methylphenol with 5-aminouracil (BDF<sub>5</sub>AU) and its transition metal complexes: Influence on biologically active peptides-regulating aminopeptidases. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 94: 326–334.
- Ibrahim, M.M., Mersal, G.A.M., Al-Juaid, S., El-Shazly, S.A.. 2014.** Syntheses, Characterization, and SOD Activity Studies of barbital-based Nickel(II) Complexes with Different Chelating Amines: The X-ray Crystal Structures of Barb-H and [Ni(Barb)<sub>2</sub>(en)<sub>2</sub>] (Barb = 5,5-diethylbarbiturate.) *Journal of Molecular Structure*, 166: 1056–1057.
- Icel C., Yilmaz, V.T., Kaya, Y., Samli, H., Harrison, W.T. A., Buyukgungor, O. 2015a.** New palladium(II) and platinum(II) 5,5-diethylbarbiturate complexes with 2-phenylpyridine, 2,2'-bipyridine and 2,2'-dipyridylamine: synthesis, structures, DNA binding, molecular docking, cellular uptake, antioxidant activity and cytotoxicity. *Journal of the Chemical Society Dalton Transactions*, 44: 6880–6895.
- Icel, C., Yilmaz, V.T., Kaya, Y., Durmus, S., Sarimahmut, M., Buyukgungor, O., Ulukaya, E. 2015b.** Cationic Pd(II)/Pt(II) 5,5-diethylbarbiturate complexes with bis(2-pyridylmethyl)amine and terpyridine: Synthesis, structures, DNA/BSA interactions, intracellular distribution, cytotoxic activity and induction of apoptosis. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 152: 38–52.
- Jeffrey, G.A., Ghose, S., Warwicker, J.O. 1961.** The crystal structure of barbituric acid dihydrate. *Acta Crystallographica*, 14: 881–887.
- Jiang, J.B., Bian, G.Q., Zhang, Y.P., Luo, W., Zhu, Q.Y., Dai, J. 2011.** Anion–cation charge-transfer properties and spectral studies of [M(phen)<sub>3</sub>][Cd<sub>4</sub>(SPh)<sub>10</sub>] (M= Ru, Fe, and Ni). *Dalton Transactions*, 40: 9551–9556.
- Koike, T., Takashige, M., Kimura, E., Fujioka, H., Shiro, M. 1996.** Bis(Zn<sup>II</sup>-Cyclen) Complex as a Novel Receptor of Barbiturates in Aqueous Solution. *European Journal of Chemistry*, 2: 617–623.
- Klevtsova, R.F., Glinskaya, L.A. Kokina, T.E., Larionov, S.V. 2003.** Crystal Structures of [Ni(Phen)(i-Bu<sub>2</sub>PS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] and [Ni(Phen)<sub>3</sub>](i-Bu<sub>2</sub>PS<sub>2</sub>)<sub>2</sub> Complexes and Interaction between Coordinated 1,10-phenanthroline Molecules. *Journal of Structural Chemistry*, 44: 256–267.
- Kirin, S.I., Dübon, P., Weyhermüller, T., Bill, E., Metzler-Nolte, N. 2005.** Amino Acid and Peptide Bioconjugates of Copper(II) and Zinc(II) Complexes with a Modified N,N-Bis(2-picolyl)amine Ligand. *Inorganic Chemistry*, 44: 5405–5415.
- Kitamura, H., Ozawa, T., Jitsukawa, K., Masuda, H., Einaga, H. 1996.** A Triply Hydrogen-Bonding System Constructed by Self-Assembly of Biguanide Complex and Imide-Containing Compound. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology, Sect. A*.285: 281.
- Levi, L. ve Hubley, Ch.E. 1956.** Detection and Identification of Clinically Important Barbiturates. *Analytical Chemistry*, 28: 1591–1605.

- Lewis, T.C., Tocher, D.A., Price, S.L. 2004.** An Experimental and Theoretical Search for Polymorphs of Barbituric Acid: The Challenges of Even Limited Conformational Flexibility. *Crystal Growth Design*, 4: 979–987.
- Lei, Z.X., Zhu, Q.Y., Xu Zhang, X., Luo, W., Mu, W.Q., Dai, J. 2010.** Indium-Sulfur Supertetrahedral Clusters Integrated with a Metal Complex of 1,10-Phenanthroline. *Inorganic Chemistry*, 49: 4385–4387.
- Loganathan, R., Ramakrishnan, S., Ganeshpandian, M., Bhuvanesh, N.S.P., Palaniandavar, M., Riyasdeend, A., Akbarsha, M.A. 2015.** Mixed ligand copper(II) dicarboxylate complexes: the role of co-ligand hydrophobicity in DNA binding, double-strand DNA cleavage, protein binding and cytotoxicity. *Dalton Transactions*, 44: 10210–10227.
- Liu, C-M., Gao, S., Kou, H-Zh., Zhang, D-Q., Sun, H-L., Zhu, D-B. 2006.** Synthesis, Crystal Structure, and Magnetic Properties of a Three-Dimensional Cyano-Bridged Bimetallic Coordination Polymer with an Aromatic Amine Capping Ligand: [Cu(2,2'-dpa)]<sub>3</sub>[Cr(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O (2,2'-dpa ) 2,2'-Dipicolylamine). *Crystal Growth & Design*, 6(1): 94–98
- Murakami, T., Orihashi, Z., Kikuchi, Y., Igarashi, S., Yukawa, Y. 2000a.** Stabilities of five-coordinate ternary copper(II) complexes containing 2,2'-dipicolylamine and amino acids and X-ray crystal structure of [Cu(dpa)(L-phe)]ClO<sub>4</sub> (dpa-2,2'-dipicolylamine, L-phe-L-phenylalaninate). *Inorganica Chimica Acta*, 303: 148–155.
- Murakami, T., Hatakeyama, S., Igarashi, S., Yukawa, Y. 2000b.** Structure-dependent spectral behavior of five-coordinate ternary copper(II) complexes containing 2,2'-dipicolylamine. X-ray crystal structures of [Cu(dpa)(pic)]ClO<sub>4</sub>, and [Cu(dpa)(pic)]PF<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O (dpa-2,2'-dipicolylamine, pic-picolinate). *Inorganica Chimica Acta*, 310: 96–102.
- Morvay, J., Szabó, J., Középesy, G. 1969.** Verification of the structure of thiobarbiturate-copper-pyridine mixed complexes by infrared spectrum analysis. *Acta Pharm Hung*, 39: 208–215.
- Mu, W.Q., Zhu, Q.Y., You, L.S., Zhang, X., Luo, W., Bian, G.Q., Dai, J. 2012.** Ionic Crystals of {[Ni(phen)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>Ge<sub>4</sub>S<sub>10</sub>}·xSol, Showing Solid-State Solvatochromism and Rapid Solvent-Induced Recrystallization. *Inorganic Chemistry*, 51: 1330–1335.
- Marimuthu, G., Ramalingam, K., Rizzoli, C. 2010.** Synthesis, spectral, thermal and BVS investigations on ZnS<sub>4</sub>N<sup>N</sup>/N coordination environment: Single crystal X-ray structures of bis(dibenzylthiocarbamate)(N'N)Zinc(II) complexes (N'N = 1,10-phenanthroline, tetramethylethylenediamine and 4,40-bipyridine). *Polyhedron*, 29: 1555–1560.
- Mahmudov K.T., Kopylovich, M.N., Maharramov, A.M., Kurbanova, M.M., Gurbanov, A.V., Armando, J.L., Pombeiro, A.J. 2014.** Barbituric acids as a useful tool for the construction of coordination and supramolecular compounds. *Coordination Chemistry Review*, 265: 1–37.
- Müller, I.M. ve Möller, D. 2005.** A New Ligand for the Formation of Triangular Building Blocks in Supramolecular Chemistry. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 257.
- Nassimbeni, L. ve Rodgers, A. 1974.** The Crystal Structure of the Bis-(5,5-diethylbarbiturato)bispicoline Complex of Zinc(II). *Acta Crystallographica*, B30: 1953–1961.
- Narulkar, D.D, Patil, A.R., Naik, C.C., Dhuri, S.N. 2015.** Synthesis, characterization, cis-ligand substitution and catalytic alkane hydroxylation by mononuclear nickel(II)



complexes stabilized with tetradentate tripodal ligands. *Inorganica Chimica Acta*, 427: 248–258.

**Prior, T.J., Rujiwatra, A., Chimupala, Y. 2011.** [Ni(1,10-phenanthroline)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: A Simple Coordination Complex with a Remarkably Complicated Structure that Simplifies on Heating. *Crystals*, 1:178-194.

**Pfrunder, M.C., Micallef, A.S., Rintoul, L., Arnold, D.P., McMurtrie, J. 2016.** Interplay between the Supramolecular Motifs of Polypyridyl Metal Complexes and Halogen Bond Networks in Cocrystals. *Crystal Growth Design*, 16: 681–695.

**Petrovic, K., Potocnak, I., Raczova, K., Cizmar, E., Petrovic, M. 2015.** Low-dimensional compounds containing cyanido groups. XXIX. Crystal structures, spectral and magnetic properties of five [Cu(L)<sub>2</sub>X]C(CN)<sub>3</sub> complexes (L=2,2'-bipyridine or 1,10-phenanthroline; X=Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub> or CH<sub>3</sub>COO<sub>2</sub>). *Transition Metal Chemistry*, 40: 541–553.

**Palaniandavar, M., Butcher, R.J., Addison, A.W. 1996.** Dipicolylamine Complexes of Copper(II): Two Different Coordination Geometries in the Same Unit Cell of Cu(Dipica)<sub>2</sub>(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. *Inorganic Chemistry*, 35: 467–471.

**Prakasam, B.A., Ramalingam, K., Bocelli, G., Cantoni, A. 2007.** NMR and fluorescence spectral studies on bisdithiocarbamates of divalent Zn, Cd and their nitrogenous adducts: Single crystal X-ray structure of (1,10-phenanthroline) bis(4-methylpiperazinecarbodithioato) zinc(II). *Polyhedron*, 26: 4489–4493.

**Park, B.K., Lee, S.H., Lee, E.Y., Kwak, H., Lee, Y.M., Lee, J.Y., Jun, J.Y., Kim, C., Kim, S-K., Kim, Y. 2008.** Zinc(II) polymeric compounds with a chelating ligand bis(2-pyridylmethyl)amine (bispicam) directed by intermolecular C/N/O–H···X (X = Cl, Br, I) interactions: Catalytic activities. *Journal of Molecular Structure*, 890: 123–129.

**Petkova, E.G., Lampeka, R.D., Gorichk, M.V., Palamarchuk, G., Dyakonenko, V.V., Shishkin, V. 2008.** Copper(II), Nickel(II), Cobalt(II), and Chromium(III) Complexes Based on 6,6-Bis{[methyl(oxido)imino]methyl}-2,2-bipyridine. *Z.Naturforsch*, 63b: 841–847.

**Raad, A.T., Boghaei, D.M., Khavasi, H.R. 2010.** Saccharin complexes of zinc(II) with phenanthroline and 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline: synthesis and characterization. *Journal of Coordination Chemistry*, 63(2): 273–283.

**Refat, M.S., El-Korashy, S.A. Ahmed, A.S. 2008.** A convenient method for the preparation of barbituric and thiobarbituric acid transition metal complexes. *Spectrochimica Acta*, 71A: 1084–1094.

**Rajendiran, V., Karthik, R., Palaniandavar, M., Stoeckli-Evans, H., Periasamy, V.S., Akbarsha, M.A., Srinag, B.S., Krishnamurthy, H. 2007.** Mixed-Ligand Copper(II)-phenolate Complexes: Effect of Coligand on Enhanced DNA and Protein Binding, DNA Cleavage, and Anticancer Activity. *Inorganic Chemistry*, 46: 8208-8221.

**Safin, D.A., Babashkina, M.G., Klein, A., Bolte, M., Krivolapov, D.B., Litvinov, I.A. 2009.** C–Cl bond cleavage of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> by the zinc(II) complex [Zn(phen)L<sub>2</sub>] (L= PhC(S)NP(O)(OiPr)<sub>2</sub><sup>−</sup> with the formation of [Zn(phen)Cl] and CH<sub>2</sub>[PhC(S)NP(O)(OiPr)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>. *Inorganic Chemistry Communications*, 12: 913–915.

**Sanchez-Moreno, M.J., Choquesillo-Lazarte, D., Gonzalez-Perez, J.M., Carballo, R., Martin-Ramos, J.D., Castineiras, A., Niclos-Gutierrez, J. 2003.** Ring-ring or nitro-ring p,p-interactions in N-(p-nitrobenzyl)iminodiacetic acid (H<sub>2</sub>NBIDA) and mixed-ligand copper(II) complexes of NBIDA and imidazole (Him), 2,2'-bipyridine (bipy) or 1,10-phenanthroline (phen). Crystal structures of H<sub>2</sub>NBIDA,

[Cu(NBIDA)(Him)(H<sub>2</sub>O)], [Cu(NBIDA)(bipy)]·3H<sub>2</sub>O and [Cu(NBIDA)(phen)]·2H<sub>2</sub>O. *Polyhedron*, 22: 1039–1049.

**Saravani, H., Rezvani, A.R., Mansouri, G., Rad, A.R.S., Khavasi, H.R., Hadadzadeh, H. 2007.** Crystal structure, magnetic and electrochemical properties of five-coordinate copper (II) complexes with 1,10-phenanthroline-5,6-dione. *Inorganica Chimica Acta*, 360: 2829–2834.

**Sarkar, S., Mondal, A., El Fallah, M.S., Ribas, J., Chopra, D., Stoeckli-Evans, H., Rajak, K.K. 2006.** Synthesis, structure and magnetic properties of two end-on double azido bridged nickel(II) dinuclear entities incorporating N,N,N-coordinating tridentate reduced Schiff base ligands. *Polyhedron*, 25: 25–30.

**Tai, X.S., Li, Y.F., Zhao, W.H. 2014.** Synthesis and crystal structure of tris(1,10-phenanthroline)-nickel(II) diperchlorate. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 6(4): 869–873.

**Tang, L., Yang, X-G., Li, D-S., Wang, J-J., Gao, X-M., Wang, J-W. 2007.** Crystal structure of bis(2,2':6',2''-terpyridine)zinc(II) dinitrate dihydrate, [Zn(C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][NO<sub>3</sub>]<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O. *Z. Kristallogr*, 222: 59–60.

**Tsunoda, A., Shibusawa, M., Yasuda, Y., Nakao, N., Kusano, K. 1994.** A model for sensitivity determination of anticancer agents against chemically-induced colon cancer in rats. *Anticancer Research*, 14: 2637–2642.

**Thuéry, P. 2015.** Interlocked aromatic species: Crystal structure and Hirshfeld surface analysis of the uranyl ion complex of 3-(pyrimidin-2-yl)benzoate with Ni(phen)<sub>3</sub><sup>2+</sup> counter-ions. *Inorganic Chemistry Communications*, 59: 25–27.

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

**Wanga, Ch., Penga, Z., Guoa, W., Yunhonga, Z., Cheng, G. 2004.** A novel mixed-valence Ni(mnt)<sub>2</sub> salt: synthesis and crystal structure of [Ni(phen)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[Ni(mnt)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>·2DMF (phen=1,10-phenanthroline, mnt=1,2-dicyanovinylene-1,2-dithiolato, DMF=N,N-dimethylformamide). *Journal of Molecular Structure*, 702: 1–7.

**Wirbser, J. ve Vahrenkamp, H. 1992.** Zinkkomplexe kettenförmiger N<sub>3</sub>-Chelatliganden. *Z. Naturforsch*, 47b: 962–968.

**Xu, Ch, H., X.Y., Gao, J., Yang, X.J., Lu, L.D., Wang, X. 2006.** Study on Crystal Structure of [Ni(phen)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 22(7): 856–859.

**Xiao, D., Hou, Y., Wang, E., Wang, S., Li, Y., Xu, L., Hu, Ch. 2004.** Hydrothermal synthesis and characterization of an unprecedented g-type octamolybdate: [{Ni(phen)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(Mo<sub>8</sub>O<sub>26</sub>)}. *Inorganica Chimica Acta*, 357: 2525–2531.

**Yilmaz F., Yilmaz, V.T., Bicer, E., Buyukgungor, O. 2007.** Synthesis, structural, spectroscopic, thermal and voltammetric properties of 5,5-diethylbarbiturato complexes of zinc with 2-(2-aminoethyl)pyridine and 2-(2-hydroxyethyl)pyridine, *Journal of Coordination Chemistry*, 60: 777–784.

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

**Yilmaz F., Yilmaz, V.T., Kazak, C. 2005.** Bis-(5,5-diethylbarbiturato) Copper(II) and Cadmium(II) Complexes with Ethylenediamine. Synthesis, Crystal Structures,

Spectroscopic and Thermal Characterization of *cis*-[Cu(barb)<sub>2</sub>(en)] and {[Cd(barb)<sub>2</sub>(μ-en)]·2H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 631: 1536–1540.

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

**Yilmaz V.T., Yilmaz, F., Guney, E., Buyukgungor, O. 2010.** Syntheses, crystal structures, fluorescent, and thermal properties of nickel(II) 5,5-diethylbarbiturate complexes with (2-aminomethyl), (2-aminoethyl), and (2-hydroxyethyl)pyridines. *Journal of Coordination Chemistry*, 64: 159–169.

**Yilmaz, V.T., Soyer, E., Buyukgungor, O. 2010.** One-dimensional silver(I)5,5-diethylbarbiturato coordination polymers with N-piperidineethanol and 1,3-bis(4-piperidyl)propane: Syntheses, crystal structures, spectroscopic and thermal properties, *Polyhedron*, 29: 920–924.

**Yilmaz, V.T., Icel, C., Batur, J., Aydinlik, S., Cengiz, M., Buyukgungor O. 2017a.** Synthesis, structures and biomolecular interactions of new silver(I) 5,5-diethylbarbiturate complexes of monophosphines targeting Grampositive bacteria and breast cancer cells. *Dalton Transactions*, 46: 8110.

**Yilmaz, V.T., Icel, C, Batur, J., Aydinlik, S., Sahinturk, P., Aygun, M., 2017b.** Structures and biochemical evaluation of silver(I) 5,5- diethylbarbiturate complexes with bis(diphenylphosphino)alkanes as potential antimicrobial and anticancer agents, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 139, 901-916.

**Zhu, Y.Y., Wang, M.L., Ma, M.X., Sun, Z.G., Jiao, C.Q., Ma, C., Li, H.Y. 2016.** Transition metal phosphonates with supramolecular structures: syntheses, structures, surface photovoltage and luminescence properties. *New Journal of Chemistry*, 40: 578—588.

**Zhou, J., Sun, C., Jin, L. 2007.** Metal-dependent assembly and structure of metal 1,4-phenylenediacetate complexes with 1,10phenanthroline. *Journal of Molecular Structure*, 832: 55–62.

**Zwicker, J.J.L. 1931.** Het aantonen en het afzonderen van barbitalen bij het toxicologisch onderzoek, *Pharm. Weekblad*, 68: 975.

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Feruza SUYUNOVA  
Doğum Yeri ve Tarihi : Samarkand Region-ÖZBEKİSTAN  
13. 02. 1986  
Yabancı Dil : İngilizce, Rusça, Türkçe, Özbekçe (anadil)  
Eğitim Durumu (Kurumu, Yılı)  
Lise : Samarkand-Koshrobat 82 No'lu Lise, 2003  
Lisans : Nizami Adındaki Taşkent Devlet Pedagoji  
Üniversitesi Kimya Bölümü, 2007  
Yüksek Lisans : Özbekistan Milli Üniversitesi Kimya  
Fakültesi Anorganik Kimya Bölümü, 2009  
Doktora : Bursa Uludağ Üniversitesi Fen-Edebiyat  
Fakültesi Kimya Bölümü, 2018  
Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl :  
İletişim (e-posta) : feruzasu@gmail.com

Yayınları :  
**Veysel T. Yılmaz, Ceyda Icel, Feruza Suyunova, Muhittin Aygun, Nazlihan Aztopal and Engin Ulukaya. 2016.** Ni(II)/Cu(II)/Zn(II) 5,5-diethylbarbiturate complexes with 1,10-phenanthroline and 2,2'-dipyridylamine: synthesis, structures, DNA/BSA binding, nuclease activity, molecular docking, cellular uptake, cytotoxicity and the mode of cell death. *Dalton Transactions*, 45, 10466–10479.

**Veysel T. Yılmaz, Ceyda Icel, Feruza Suyunova, Muhittin Aygun, Buse Cevatemre and Engin Ulukaya. 2017.** Synthesis, structures, DNA/protein binding, molecular docking, anticancer activity and ROS generation of Ni(II), Cu(II) and Zn(II) 5,5-diethylbarbiturate complexes with bis(2-pyridylmethyl)amine and terpyridine. *New Journal of Chemistry*, 41, 8092–8106.