



**2,3- VE 2,5-PİRİDİNDİKARBOKSİLİK ASİT İÇEREN BAZI
GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE MİKROBİYOLOJİK
ÖZELLİKLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ**

Yüksek Lisans Tezi

Sena ESER KONAĞ

Kütahya-2025

T.C.
KÜTAHYA DUMLUPINAR ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

**2,3- VE 2,5-PİRİDİNDİKARBOKSİLİK ASİT İÇEREN BAZIGEÇİŞ
METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU
VE MİKROBİYOLOJİKÖZELLİKLERİNİN
DEĞERLENDİRİLMESİ**

Danışman:
Prof. Dr. Nurgün BÜYÜKKIDAN

Hazırlayan
Sena ESER KONAĞ

Kütahya - 2025

Kabul ve Onay

KÜTAHYA DUMLUPINAR ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

Kimya Ana bilim Dalında, 202185331003 öğrenci numaralı, Sena ESER KONAĞ'ın hazırlamış olduğu “ 2,3- VE 2,5-PİRİDİNDİKARBOKSİLİK ASİT İÇEREN BAZI GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE MİKROBİYOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ” başlıklı yüksek lisans tez çalışması ile ilgili tez savunma sınavı jüri tarafından yapılmış ve adayın tezinin OY BİRLİĞİ ile kabul edilmesine karar verilmiştir

21/01/2025

Tez Jürisi	İmza	
	Kabul	Ret
Prof. Dr. Nurgün BÜYÜKKIDAN(Danışman)		
Doç. Dr. Aysel GÜLBANDILAR		
Dr. Öğr. Üyesi Halil İLKİMEN		

Onay

Doç. Dr. Eray ACAR
Enstitü Müdürü

Bilimsel Etik Bildirimi

Yüksek Lisans tezi olarak hazırladığım “2,3- Ve 2,5-Piridindikarboksilik Asit İçeren Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu Ve Mikrobiyolojik Özelliklerinin Değerlendirilmesi” adlı çalışmanın öneri aşamasından sonuçlandığı aşamaya kadar geçen süreçte bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle uyduğumu, tez içindeki tüm bilgileri bilimsel ahlak ve gelenek çerçevesinde elde ettiğimi, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığımı, bu çalışmada doğrudan veya dolaylı olarak yaptığım her türlü alıntıya kaynak gösterdiğimi ve yararlandığım eserlerin kaynakçada gösterilenlerden oluştuğunu beyan ederim.

21/01/2025

Sena ESER KONAĞ

Özgeçmiş

Sena ESER KONAĞ, ilk, orta ve lise öğrenimini Kütahya'da tamamladı. 2021 yılında Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilgisi Eğitimi Anabilim Dalı Fen Bilgisi Öğretmenliğinden mezun oldu. 2022 yılında İstanbul Sancaktepe 60.Yıl Sarıgazi Ortaokuluna atandı. Şu anda Fen Bilgisi öğretmeni olarak görev yapmaktadır.

Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında (Proceedings) basılan bildiriler:

Sena Eser, Nurgün Büyükkıdan, Halil İlkimen, Aysel Gülbandılar. 5-Sülfosalisilik asit İçeren Proton Transfer Tuzların Antimikrobiyal Aktivitelerinin İncelenmesi. 5th International Conference on Scientific and Academic Research ICSAR 2024, 23-24 December 2024, Konya, Türkiye (Sözlü ve tam metin sunum).

ÖZET

2,3- VE 2,5-PIRIDİNDİKARBOKSİLİK ASİT İÇEREN BAZI GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE MİKROBİYOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ

ESER KONAĞ, Sena

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nurgün BÜYÜKKIDAN

Ocak, 2025, 104 sayfa

Bu çalışmada, bir tane proton transfer tuzu ve sekiz tane metal kompleksi sentezlenmiştir. $(H_2PPZEtOH)^{2+}(2,5-PDC)^{2-}$ (1) proton transfer tuzu, 2,5-piridindikarboksilik asit (2,5- H_2PDC) ve 2-(piperazin-1-il)etanol (PPZEtOH)'ün reaksiyonundan elde edilmiştir. $(H_2PPZEtOH)[Cu(2,5-PDC)_2(H_2O)].H_2O$ (2) kompleksi proton transfer tuzu 1'den, karışık ligandlı $(H_2PPZEtNH_2)\{[Cu_{0.5}(2,5-PDC)_2Cu_{0.5}(H_2O)]\}_n.3H_2O$ (3) koordinasyon polimeri 2,5-piridindikarboksilik asit ile 2-(piperazin-1-il)etilamin (PPZEtNH₂)'in oda sıcaklığındaki tepkimesinden elde edilmiştir. Karışık ligandlı $\{[Cu(BPE)(H_2O)][Cu(2,5-PDC)_2]\}_n$ (4) ve $(H_2BPE)\{[Cu(2,3-PDC)_2]\}_n$ (5) koordinasyon polimerleri, 1,2-bis(4-piridil)etan (BPE) ve dikarboksilik asit (4) için 2,5-piridindikarboksilik asit ve 5 için 2,3-piridindikarboksilik asit kullanıldı (2,3- H_2PDC)'in reaksiyonundan hidrotermal olarak sentezlenmiştir. 2,5- H_2PDC ve BPE ligandlarının aynı reaksiyon çözeltilerinden karışık ligandlı $\{[(2,5-PDC)Co(2,5-PDC)Co(BPE)_{1/2}]\}_n$ (6), $\{[Co(2-PC)_2H_2O]\}_n.H_2O$ (7) ve $\{[Co_{0.5}(2,5-PDC)_2Co_{0.5}(H_2O)_4]\}_n.H_2O$ (8) üç koordinasyon polimeri hidrotermal yöntem ile elde edildi. Karışık ligandlı diğer kobalt kompleksi ise $[Co_2(2,5-PDC)_2(H_2O)_6].2H_2O$ (9), 2,5-PDC ve PPZEtNH₂ ligandlarının ılımlı koşullardaki tepkimesi sonucu oluşmuştur. Proton transfer tuzunun yapısı ¹H-NMR, ¹³C-NMR, UV-Vis ve FTIR spektral yöntemleri ile metal komplekslerinin (2-9) yapıları ise FTIR, UV-Vis, manyetik duyarlılık ve tek kristal X-ışını kırınımı yöntemi ile aydınlatılmıştır. Ayrıca bileşiklerin antibakteriyel özellikleri çeşitli bakterilere karşı ve antifungal özellikleri ise mayalara karşı test edilmiştir. Antibakteriyel test sonuçları Levofloksasin, Sefepim, Kloromfenikol ve Vankomisin, ile antifungal test sonuçları ise Flukanozol ve Ketanozol ile karşılaştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: 2,3-Piridindikarboksilik Asit, 2,5-Piridindikarboksilik Asit, Dipiridin, Karışık ligand, Metal Kompleksi

ABSTRACT

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND EVALUATION OF MICROBIOLOGICAL PROPERTIES OF SOME TRANSITION METAL COMPLEXES CONTAINING 2,3- AND 2,5-PYRIDINEDICARBOXYLIC ACID

ESER KONAĞ, Sena

Master Thesis, Department of Chemistry

Thesis Supervisor: Prof. Dr. Nurgün BÜYÜKKIDAN

January, 2025, 104 pages

In this study, one proton transfer salt and eight metal complexes were synthesized. $(\text{H}_2\text{PPZEtOH})^{2+}(\text{2,5-PDC})^{2-}$ (1) proton transfer salt was obtained from the reaction of 2,5-pyridinedicarboxylic acid (2,5- H_2PDC) and 2-(piperazin-1-yl)ethanol (PPZEtOH). $(\text{H}_2\text{PPZEtOH})[\text{Cu}(\text{2,5-PDC})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (2) complex was obtained from the proton transfer salt (1), and the mixed ligand coordination polymer, $(\text{H}_2\text{PPZEtNH}_2)\{[\text{Cu}_{0.5}(\text{PDC})_2\text{Cu}_{0.5}(\text{H}_2\text{O})]\}_n\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (3), was obtained from the reaction of 2,5-pyridine-dicarboxylic acid and 2-(piperazin-1-yl)ethylamine at room temperature. Mixed-ligand coordination polymers $\{[\text{Cu}(\text{BPE})(\text{H}_2\text{O})][\text{Cu}(\text{2,5-PDC})_2]\}_n$ (4) and $(\text{H}_2\text{BPE})\{[\text{Cu}(\text{2,3-PDC})_2]\}_n$ (5) were synthesized hydrothermally from the reaction of 1,2-bis(4-pyridyl)ethane (BPE) and pyridinedicarboxylic acid (2,5-pyridinedicarboxylic acid was used for 4 and 2,3-pyridinedicarboxylic acid (2,3- H_2PDC) was used for 5). Three coordination polymers with mixed ligands, $\{[(\text{2,5-PDC})\text{Co}(\text{2,5-PDC})\text{Co}(\text{BPE})_{1/2}]\}_n$ (6), $\{[\text{Co}(\text{2-PC})_2\text{H}_2\text{O}]\}_n\cdot\text{H}_2\text{O}$ (7) ve $\{[\text{Co}_{0.5}(\text{2,5-PDC})_2\text{Co}_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_4]\}_n\cdot\text{H}_2\text{O}$ (8), were obtained from the same reaction solutions of 2,5-PDC and BPE ligands by hydrothermal method. Another cobalt complex with mixed ligands $[\text{Co}_2(\text{2,5-PDC})_2(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (9) was formed by the reaction of 2,5-PDC and PPZEtNH₂ ligands under mild conditions. The structure of the proton transfer salt was elucidated by ¹H-NMR, ¹³C-NMR, UV-Vis and FTIR spectral methods, and the structures of the metal complexes (2-9) were elucidated by FTIR, UV-Vis, magnetic susceptibility and single crystal X-ray diffraction methods. In addition, the antibacterial properties of the compounds were tested against various bacteria and their antifungal properties were tested against yeasts. Antibacterial test results were compared with Levofloxacin, Cefepime, Chloromphenicol and Vancomycin, and antifungal test results were compared with Fluconazole and Ketanazole.

Keywords: 2,3- Pyridinedicarboxylic Acid, 2,5- Pyridinedicarboxylic Acid, Dipyridine, Mixed ligand, Metal Complex.

ÖNSÖZ

Araştırma ve çalışma sürecinde her türlü yol gösterici olan beni cesaretlendiren, bilgi birikimiyle ve tecrübeleriyle bana destek olan, tezimin her aşamasında benim yanımda olan, öğrencisi olmaktan her zaman gurur duyacağım tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Nurgün BÜYÜKKIDAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Bu çalışmanın yürütülmesi sürecinde benden bilgi ve yardımlarını esirgemeyen, her daim desteklerini benden eksik etmeyen Kütahya Dumlupınar Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Dr. Öğr. Üyesi Halil İLKİMEN'e teşekkür ederim.

Lisansüstü eğitim sürecinde ve tez çalışmalarım sırasında bana bu çalışma olanağını sağlayan Kütahya Dumlupınar Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Kimya Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Cengiz YENİKAYA'ya, çalışmalarım ve araştırmalarım sürecinde benden ilgi ve alakalarını eksik etmeyen her daim yardımcı olan Sayın Dr. Öğr. Üyesi Bülent BÜYÜKKIDAN'a ayrıca teşekkür ederim.

Tek Kristal X-ışınları analizlerinin yapılması sürecinde emeği geçen Sinop Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Fakültesi, İş Sağlığı ve Güvenliği Bölümü, İş Sağlığı ve Güvenliği Anabilim Dalı Öğretim Üyesi Prof. Dr. Onur ŞAHİN'e ve yorumlanması sırasında emeği geçen Gazi Üniversitesi, Gazi Eğitim Fakültesi, Matematik ve Fen Bilimleri Eğitimi Anabilim Dalı Öğretim Üyesi Prof. Dr. Musa SARI'ya teşekkür ederim.

FTIR analizlerinin yapılmasında yardımcı olan Kütahya Dumlupınar Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Öğretim Üyesi Prof. Dr. Zeki KARTAL ve Prof. Dr. Huriye Senem AYDOĞU'ya teşekkür ederim. Biyolojik Aktivitelerinin incelenmesinde ve yorumlanmasında emeği geçen Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Ziraat Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Doç. Dr. Aysel GÜLBANDILAR'a teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca beni destekleyen ve benimle her zaman gurur duyan, maddi manevi desteklerini benden esirgemeyen sevgili dedem Hasan ESER'e, haklarını asla ödeyemeceğim annem Zeynep ESER ve babam Ümit ESER'e, hayatımın neşe kaynağı canım kardeşim Selman ESER'e, ve varlığını her zaman hissettiğim, yardım ve hoşgörülerini benden esirgemeyen sevgili eşim Osman Koray KONAĞ'a en içten dileklerim ile teşekkür ederim.

Sena ESER KONAĞ

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	v
ABSTRACT	vi
TABLolar LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xv
GİRİŞ	1

BİRİNCİ BÖLÜM

KURAMSAL TEMELLER

1.1. 2,3-, 2,5-PİRİDİN DİKARBOKSİLİK ASİT VE PİPERAZİNLERİN LİGANT ÖZELLİKLERİ.....	5
1.2. PİPERAZİNİN 2,3 ve 2,5-PİRİDİN DİKARBOKSİLİKASİT ile KOMPLEKSLERİ.....	8
1.3. 1,2-BİS(4-PİRİDİL)ETAN (BPE).....	14

İKİNCİ BÖLÜM

MATERYAL VE METOT

2.1. DENEYSEL ÇALIŞMA	20
2.1.1. Materyal	20
2.1.2. Yöntem.....	20
2.1.2.1. (H ₂ PPZEtOH) ²⁺ (2,5-PDC) ²⁻ (1) Proton Transfer Tuzunun Sentezi	20
2.1.2.2. (H ₂ PPZEtOH)[Cu(2,5-PDC) ₂ (H ₂ O)].H ₂ O (2) Kompleksinin Sentezi	22
2.1.2.3. (H ₂ PPZEtNH ₂){[Cu _{0.5} (2,5-PDC) ₂ Cu _{0.5} (H ₂ O)] _n .3H ₂ O (3) Kompleksinin Sentezi	23
2.1.2.4. {[Cu(BPE)(H ₂ O)][Cu(2,5-PDC) ₂]} _n (4) Kompleksinin Sentezi.....	24
2.1.2.5. (H ₂ BPE){[Cu(2,3-PDC) ₂]} _n (5) Kompleksinin Sentezi.....	25
2.1.2.6. {[(2,5-PDC)Co(2,5-PDC)Co(BPE) _{1/2}]} _n (6), {[Co(2-PC) ₂ H ₂ O)] _n .H ₂ O (7), ve {[Co _{0.5} (2,5-PDC) ₂ Co _{0.5} (H ₂ O) ₄]} _n .H ₂ O (8) Komplekslerinin Sentezi	26
2.1.2.7. [Co ₂ (2,5-PDC) ₂ (H ₂ O) ₆].2H ₂ O (9) Kompleksinin Sentezi.....	28
2.1.2.8. Sentezlenen Metal Komplekslerinin Tek Kristal X-Işını Kristallografi Çalışmaları.....	29
2.1.2.9. Antimikrobiyel Aktivite Çalışmaları.....	29

ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1 BULGULAR VE TARTIŞMA	32
3.1.1. (H ₂ PPZEtOH) ₂ +(2,5-PDC) ₂ - (1) Tuzunun ¹ H NMR ve ¹³ C NMR Spektrumları	32
3.1.2. Komplekslerin Kristal Yapıları	34
3.1.2.1. (H ₂ PPZEtOH)[Cu(2,5-PDC) ₂ (H ₂ O)].H ₂ O (2) Kompleksinin Kristal Yapısı	34
3.1.2.2. (H ₂ PPZEtNH ₂){[Cu _{0.5} (2,5-PDC) ₂ Cu _{0.5} (H ₂ O)] _n }.3H ₂ O (3) Kompleksinin Kristal Yapısı	37
3.1.2.3. {[Cu(BPE)(H ₂ O)][Cu(2,5-PDC) ₂]} _n (4) Kompleksinin Kristal Yapısı	42
3.1.2.4. (H ₂ BPE){[Cu(2,3-PDC) ₂]} _n (5) Kompleksinin Kristal Yapısı	46
3.1.2.5. {[(2,5-PDC)Co(2,5-PDC)Co(BPE) _{1/2}]} _n (6) Kompleksinin Kristal Yapısı	48
3.1.2.6. {[Co(2-PC) ₂ H ₂ O]} _n .H ₂ O Kompleksinin Kristal Yapısı (7)	51
3.1.2.7. {[Co _{0.5} (2,5-PDC) ₂ Co _{0.5} (H ₂ O) ₄]} _n .H ₂ O (8) Kompleksinin Kristal Yapısı	55
3.1.2.8. [Co ₂ (2,5-PDC) ₂ (H ₂ O) ₆].2H ₂ O (9) Kompleksinin Kristal Yapısı	58
3.1.3. Proton Transfer Tuzu (1) ve Cu(II) İçeren Metal Komplekslerinin (2-5) FTIR Spektrumları	61
3.1.4. Sentezlenen Bileşiklerinin (1-9) UV-Vis Spektrumları	64
3.1.5. (2-9) Bileşiklerinin Manyetik Moment Sonuçları	67
3.1.6 Bileşiklerin (1-9) Antimikrobiyal ve Antifungal Aktiviteleri	68
SONUÇ	70
EKLER	73
KAYNAKÇA	83
DİZİN	104

TABLOLAR LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1: Sentezlenen Bileşiklerin (1-9) Bazı Fiziksel Özellikleri.....	21
Tablo 3.1: Sentezlenen Proton Transfer Tuzu $\{(H_2PPZEtOH)^{2+}(2,5-PDC)^{2-}\}$ (1) İçin NMR (^1H ve ^{13}C) Spektrumlarının Kimyasal Kayma (ppm) Değerleri ve Eşleşme Sabitleri (Hz)	32
Tablo 3.2: $(H_2PPZEtOH)[Cu(2,5-PDC)_2(H_2O)] \cdot H_2O$ (2) Kompleksinin Kristal Verileri.....	35
Tablo 3.3: $(H_2PPZEtOH)[Cu(2,5-PDC)_2(H_2O)] \cdot H_2O$ (2) Kompleksi İçin Bazı Bağ Uzunlukları (Å), Bağ Açılımları (°) ve H-Bağları	37
Tablo 3.4: $(H_2PPZEtNH_2)\{[Cu_{0.5}(2,5-PDC)_2Cu_{0.5}(H_2O)]\}_n \cdot 3H_2O$ (3) Kompleksinin Kristal Verileri	38
Tablo 3.5: $(H_2PPZEtNH_2)\{[Cu_{0.5}(2,5-PDC)_2Cu_{0.5}(H_2O)]\}_n \cdot 3H_2O$ (3) Kompleksi İçin Bazı Bağ Uzunlukları (Å), Bağ Açılımları (°) ve H-Bağları	41
Tablo 3.6: $\{[Cu(BPE)(H_2O)][Cu(2,5-PDC)_2]\}_n$ (4) Kompleksinin Kristal Verileri	42
Tablo 3.7: $\{[Cu(BPE)(H_2O)][Cu(2,5-PDC)_2]\}_n$ (4) Kompleksi İçin Bazı Bağ Uzunlukları (Å), Bağ Açılımları (°) ve H-Bağları	45
Tablo 3.8: $(H_2BPE)\{[Cu(2,3-PDC)_2]\}_n$ (5) Kompleksinin Kristal Verileri.....	46
Tablo 3.9: $(H_2BPE)\{[Cu(2,3-PDC)_2]\}_n$ (5) Kompleksi İçin Bazı Bağ Uzunlukları (Å), Bağ Açılımları (°) ve H- Bağları	48
Tablo 3.10: $\{[(2,5-PDC)Co(2,5-PDC)Co(BPE)_{1/2}]\}_n$ (6) Kompleksinin Kristal Verileri.....	49
Tablo 3.11: $\{[(2,5-PDC)Co(2,5-PDC)Co(BPE)_{1/2}]\}_n$ (6) Kompleksi İçin Bazı Bağ Uzunlukları (Å), Bağ Açılımları (°) ve H- Bağları	51
Tablo 3.12: $\{[Co(2-PC)_2H_2O]\}_n \cdot H_2O$ (7) Kompleksinin Kristal Verileri	52
Tablo 3.13: $\{[Co(2-PC)_2H_2O]\}_n \cdot H_2O$ (7) Kompleksi İçin Bazı Bağ Uzunlukları (Å), Bağ Açılımları (°) ve H-Bağları.....	54
Tablo 3.14: $\{[Co_{0.5}(2,5-PDC)_2Co_{0.5}(H_2O)_4]\}_n \cdot H_2O$ (8) Kompleksinin Kristal Verileri.....	55
Tablo 3.15: $\{[Co_{0.5}(2,5-PDC)_2Co_{0.5}(H_2O)_4]\}_n \cdot H_2O$ (8) Kompleksi İçin Bazı Bağ Uzunlukları (Å), Bağ Açılımları (°) ve H- Bağları	57
Tablo 3.16: $[Co_2(2,5-PDC)_2(H_2O)_6] \cdot 2H_2O$ (9) Kompleksinin Kristal Verileri	58

Tablo 3.17: $[\text{Co}_2(2,5\text{-PDC})_2(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (9) Kompleksi İçin Bazı Bağ Uzunlukları (Å), Bağ Açıları (°) ve H-Bağları	61
Tablo 3.18: Proton transfer tuzu (1) ve Cu(II) İçeren Metal Komplekslerinin (2-5) FTIR Spektral Verileri (cm^{-1})	62
Tablo 3.19: Co(II) İçeren Metal Komplekslerinin (6-9) FTIR Spektral Verileri (cm^{-1})	63
Tablo 3.20: Sentezlenen bileşiklerin (1, 5, 6 ve 8) UV-Vis Spektrumları	64
Tablo 3.21: Komplekslerin (2-9) Manyetik Duyarlılık Ölçümleri.....	67
Tablo 3.22: Bileşiklerin Antibakteriyel ve Antifungal Aktivite Sonuçları ($\mu\text{g/mL}$).....	68



ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: Azot Atomu İçeren Altılı Alifatik ve Aromatik Heterosiklik Bileşikler	1
Şekil 1.2: Piridin Dikarboksilik Asitin İzomerleri	2
Şekil 1.3: 2,3-HPDC ⁻ ve 2,3-PDC ²⁻ Anyonları	5
Şekil 1.4: 2,3-Piridin Dikarboksilat Anyonlarının Bağlanma Şekilleri	6
Şekil 1.5: 2,5-HPDC ⁻ ve 2,5-PDC ²⁻ Anyonları	6
Şekil 1.6: 2,5-Piridin Dikarboksilat Anyonlarının Bağlanma Şekilleri	7
Şekil 1.7: Piperazinlerin Bağlanma Şekilleri (D = Verici atom)	8
Şekil 1.8: (H ₂ PPZ) ²⁺ (2,3-HPDC) ²⁻ Proton transfer Tuzunun Sentezi.	9
Şekil 1.9: 2,3-H ₂ PDC ve Piperazin içeren Mn(II) ve Hg(II) Kompleksleri.....	10
Şekil 1.10: (H ₂ PPZ) ²⁺ (2,3-PDC) ²⁻ .CH ₃ OH Proton Transfer Tuzunun Sentezi.....	10
Şekil 1.11: (H ₂ PPZ) ²⁺ (2,3-PDC) ²⁻ .CH ₃ OH Proton Transfer Tuzunun C–H···π İstiflenmesi	11
Şekil 1.12: {(H ₂ PPZ)[Mn(2,5-PDC) ₂ (H ₂ O)]·2H ₂ O} Kompleksinin Asimetrik Birimi.....	12
Şekil 1.13: [Co(2,5-PDC) ₂ (H ₂ O)]·(PPZ)·2H ₂ O _n Kompleksinin Asimetrik Birimi.....	13
Şekil 1.14: [Ni(Py-2,5-PDC) ₂ (HPPz) ₂]·H ₂ O Kompleksinin Molekül Yapısı.....	13
Şekil 1.15: BPE Ligandının <i>Anti</i> - ve <i>Sin</i> - Konformasyonları.....	15
Şekil 1.16: BPE Ligandının Bağlanma Şekilleri	15
Şekil 1.17: (BPE) ²⁺ (2,6-PDC) ²⁻ Proton Transfer Tuzunun Sentezi	16
Şekil 1.18: Bozulmuş Karedüzlem ve Kare-piramit Geometrilik Cu(II) Merkezlerini İçeren Kompleksin Molekül Yapısı.....	16
Şekil 1.19: Bozulmuş Karedüzlem Geometrilik Cu(II) Kompleksinin Molekül Yapısı ..	16
Şekil 1.20: [Cu ₃ (PDC) ₂ (BPE) ₂].7H ₂ O Kompleksinin Molekül Yapısı	17
Şekil 1.21: {[Co(BPE)(H ₂ O) ₄]} _n [Co(2,6-PDC) ₂].2H ₂ O Kompleksinin Molekül Yapısı.....	18
Şekil 2.1: (H ₂ PPZEtOH) ²⁺ (2,5-PDC) ²⁻ (1) Proton Transfer Tuzunun Sentezi	21
Şekil 2.2: (H ₂ PPZEtOH)[Cu(2,5-PDC) ₂ (H ₂ O)].H ₂ O (2) Kompleksinin Sentezi.....	22
Şekil 2.3: (H ₂ PPZEtNH ₂){[Cu _{0.5} (2,5-PDC) ₂ Cu _{0.5} (H ₂ O)]} _n .3H ₂ O (3) Kompleksinin Sentezi	23
Şekil 2.4: {[Cu(BPE)(H ₂ O)][Cu(2,5-PDC) ₂]} _n (4) Kompleksinin Sentezi	24
Şekil 2.5: (H ₂ BPE){[Cu(2,3-PDC) ₂]} _n (5) Kompleksinin Sentezi	25

Şekil 2.6: $\{[(2,5\text{-PDC})\text{Co}(2,5\text{-PDC})\text{Co}(\text{BPE})_{1/2}]\}_n$ (6), $\{[\text{Co}(2\text{-PC})_2\text{H}_2\text{O}]\}_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ (7), ve $\{[\text{Co}_{0,5}(2,5\text{-PDC})\text{Co}_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_4]\}_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ (8).....	27
Şekil 2.7: $[\text{Co}_2(2,5\text{-PDC})_2(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (9) Kompleksinin Sentezi.....	28
Şekil 3.1: $(\text{H}_2\text{PPZEtOH})^{2+}(2,5\text{-PDC})^{2-}$ (1) Tuzunun ^1H NMR Spektrumu	33
Şekil 3.2: $(\text{H}_2\text{PPZEtOH})^{2+}(2,5\text{-PDC})^{2-}$ (1) Tuzunun ^{13}C NMR Spektrumu	34
Şekil 3.3: $(\text{H}_2\text{PPZEtOH})[\text{Cu}(2,5\text{-PDC})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2) Kompleksinin Molekül Yapısı.....	36
Şekil 3.4: $(\text{H}_2\text{PPZEtNH}_2)\{[\text{Cu}_{0,5}(2,5\text{-PDC})_2\text{Cu}_{0,5}(\text{H}_2\text{O})]\}_n \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (3) Kompleksinin Asimetrik Birimi.....	39
Şekil 3.5: $(\text{H}_2\text{PPZEtNH}_2)\{[\text{Cu}_{0,5}(2,5\text{-PDC})_2\text{Cu}_{0,5}(\text{H}_2\text{O})]\}_n \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (3) Kompleksinin Simetrik Birimi	39
Şekil 3.6: Kompleks 3'ün İki-Boyutlu (2D) Yapısı.....	40
Şekil 3.7: $\{[\text{Cu}(\text{BPE})(\text{H}_2\text{O})][\text{Cu}(2,5\text{-PDC})_2]\}_n$ (4) Kompleksinin Asimetrik Birimi	43
Şekil 3.8: $\{[\text{Cu}(\text{BPE})(\text{H}_2\text{O})][\text{Cu}(2,5\text{-PDC})_2]\}_n$ (4) Kompleksinin Molekül Yapısı.....	44
Şekil 3.9: $\{[\text{Cu}(\text{BPE})(\text{H}_2\text{O})][\text{Cu}(2,5\text{-PDC})_2]\}_n$ (4) Kompleksinin Polimerik Yapısı	45
Şekil 3.10: $(\text{H}_2\text{BPE})\{[\text{Cu}(2,3\text{-PDC})_2]\}_n$ (5) Kompleksinin Asimetrik Birimi	47
Şekil 3.11: $(\text{H}_2\text{BPE})\{[\text{Cu}(2,3\text{-PDC})_2]\}_n$ (5) Kompleksinin Molekül Yapısı	47
Şekil 3.12: $(\text{H}_2\text{BPE})\{[\text{Cu}(2,3\text{-PDC})_2]\}_n$ (5) Kompleksinin Polimerik Yapısı.....	48
Şekil 3.13: $\{[(2,5\text{-PDC})\text{Co}(2,5\text{-PDC})\text{Co}(\text{BPE})_{1/2}]\}_n$ (6) Kompleksinin Asimetrik Birimi.....	50
Şekil 3.14: $\{[(2,5\text{-PDC})\text{Co}(2,5\text{-PDC})\text{Co}(\text{BPE})_{1/2}]\}_n$ (6) Kompleksinin Molekül Yapısı.....	50
Şekil 3.15: $\{[\text{Co}(2\text{-PC})_2\text{H}_2\text{O}]\}_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ (7) Kompleksinin Asimetrik Birimi	53
Şekil 3.16: $\{[\text{Co}(2\text{-PC})_2\text{H}_2\text{O}]\}_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ (7) Kompleksinin Molekül Yapısı.....	53
Şekil 3.17: $\{[\text{Co}_{0,5}(2,5\text{-PDC})_2\text{Co}_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_4]\}_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ (8) Kompleksinin Asimetrik Birimi.....	56
Şekil 3.18: $\{[\text{Co}_{0,5}(2,5\text{-PDC})_2\text{Co}_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_4]\}_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ (8) Kompleksinin Molekül Yapısı.....	56
Şekil 3.19: $[\text{Co}_2(2,5\text{-PDC})_2(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (9) Kompleksinin Asimetrik Birimi	59
Şekil 3.20: $[\text{Co}_2(2,5\text{-PDC})_2(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (9) Kompleksinin Molekül Yapısı.....	60
Şekil 3.21: $[\text{Co}_2(2,5\text{-PDC})_2(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (9) Kompleksinin Polimerik Yapısı.....	60

- Şekil 3.22:** Proton Transfer Tuzu (1) ile Piperazin içeren (H₂PPZEtOH)[Cu(2,5-PDC)₂(H₂O)].H₂O (2) ve (H₂PPZEtNH₂){[Cu_{0.5}(2,5-PDC)₂Cu_{0.5}(H₂O)]}_n.3H₂O (3) Komplekslerinin UV-Vis Spektrumları 65
- Şekil 3.23:** {[Cu(BPE)(H₂O)][Cu(2,5-PDC)₂]}_n (4) ve (H₂BPE) {[Cu(2,3-PDC)₂]}_n (5) Komplekslerinin UV-Vis Spektrumları 66
- Şekil 3.24:** {[(2,5-PDC)Co(2,5-PDC)Co(BPE)_{1/2}]}_n (6), {[Co(2-PC)₂H₂O]}_n.H₂O (7), {[Co_{0.5}(2,5-PDC)₂Co_{0.5}(H₂O)₄]}_n.H₂O (8), {[Co_{0.5}(2,5-PDC)₂Co_{0.5}(H₂O)₄]}_n ve [Co₂(2,5-PDC)₂(H₂O)₆].2H₂O (9) Komplekslerinin UV-Vis Spektrumları..... 66



SİMGELER VE KISALTMALAR

°C	Santigrat derece
°	Derece
δ	Kimyasal kayma
λ	Dalga boyu
g	Gram
mL	Mililitre
%	Yüzde
M	Molarite
Hz	Hertz
cm⁻¹	Dalga sayısı
nm	Nanometre
Å	Angstrom
¹H NMR	Proton Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
¹³C NMR	Karbon-13 Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
UV-Vis	Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi
FTIR	Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
AAS	Atomik Absorbsiyon Spektrometresi
BPE	1,2-Bis(4-piridil)etan
PPZ	Piperazin
PPZEtOH	2-(Piperazin-1-il)etanol
PPZEtNH₂	2-(Piperazin-1-il)etilamin
2-PC	2-piridin karboksilik asit
2,3-H₂PDC	2,3- piridindikarboksilik asit
2,5-H₂PDC	2,5-piridindikarboksilik asit
DMSO	Dimetilsülfoksit
d₆-DMSO	Dötero dimetil sülfoksit

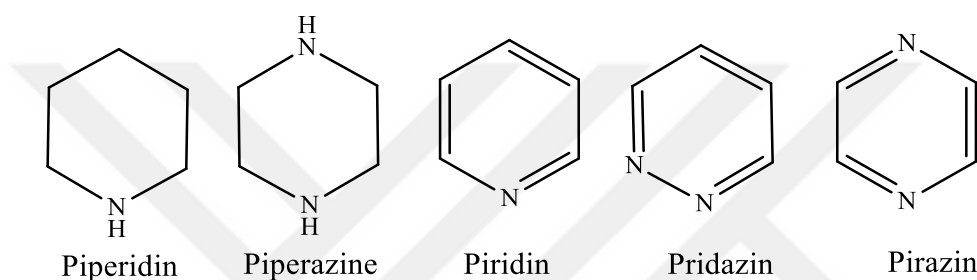


TEZ METNİ

GİRİŞ

Karbonun yanında B, N, O, S, P, Se, As ve Te atomlarına benzer atomlardan en az bir tanesinin bulunduğu halkalı bileşiklere heterosiklik bileşikler denir. Halkada beş ve altı atom içeren heterosiklik bileşiklerin kararlılığı diğer halkalardan daha büyüktür. Heterosiklik bileşikler aromatik ya da alifatik olabilir (Nylund, vd, 2010). Şekil 1.1’de altılı halkada azot bulunan heterosiklik alifatik (Piperidin ve piperazin) ve aromatik (piridin, pridazin, pirimidin ve pirazin) bileşikler gösterilmiştir.

Şekil 1.1: Azot Atomu İçeren Altılı Alifatik ve Aromatik Heterosiklik Bileşikler

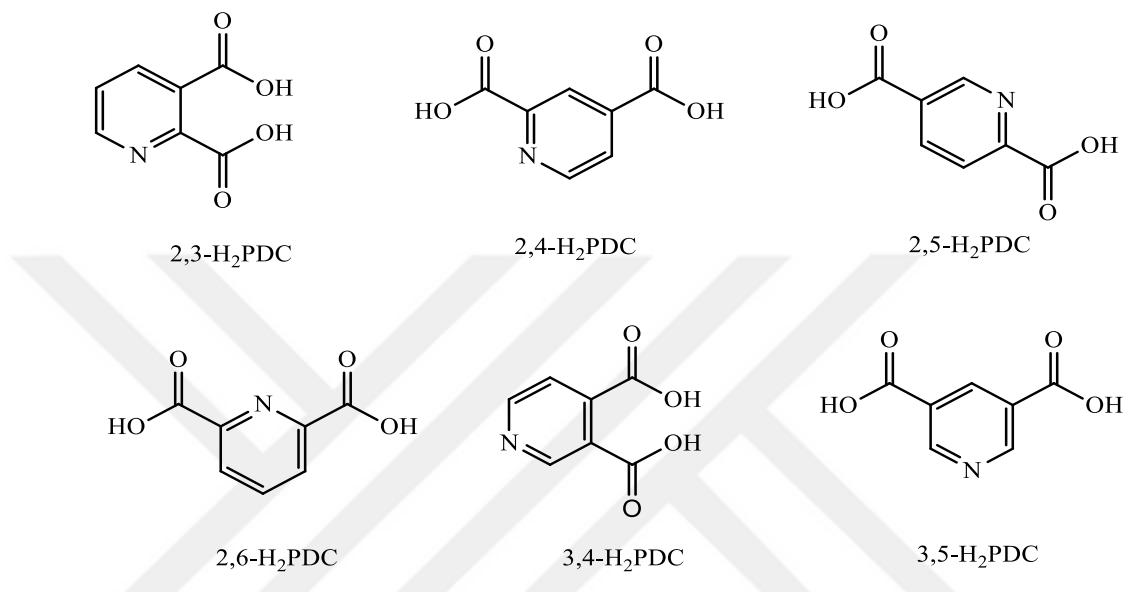


Organik bir bileşik olan piperazin (PPZ), altılı halkada zıt konumlarda iki azot atomu içerir. Farmakolojik olarak çeşitli aktivitelere sahip olmasının yanında endüstride ve kimyada değişik kullanım alanlarına sahiptir. Piperazinlerin, antipsikotik (Johnson, vd., 2011; Amita, vd., 2011; Bruno, vd., 2012), antitümör, (McNair, vd., 1963; Kumar, vd., 2007), antifungal (Chandrika, vd., 2018), antidepresan (Carter, vd., 2010; Andersson vd, 2011), antiinflamatuvar (Ahmadi vd, 2012), antikonvülzan (Aytemir, vd., 2010) gibi biyolojik açıdan farklı aktiviteler gösterdikleri rapor edilmiştir. İlave olarak, kas gevşetici, ağrı kesici, hafıza kaybı, bulantı giderici, şizofreni ve halüsinasyonların tedavisinde kullanılan bazı ilaçların yapısında da piperazinler olduğu görülmüştür (Nawar ve Hosny, 1999).

Biyolojik ve kimyasal sentezlerde oldukça tercih edilen karboksilik asitler, proton verici karboksil grubu ($-\text{COOH}$) içeren bileşiklerdir. Kimyasal reaksiyonlarda yaygın olarak kullanılmakla birlikte koordinasyon bileşiklerinin sentezinde de çok önemli bir yere sahiptir. Vitaminler, koenzimler ve alkaloidler gibi doğal ürünlerin içerdiği piridin karboksilik asitler, tıbbi kimya için çok önemlidir (Khalil ve Attia, 1999). Piridin dikarboksilatlar, içerdiği farklı grupları ile metallere koordine olabilen çok yönlü ligandlardır.

2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- ve 3,5- Piridindikarboksilik asit (Şekil 2.2) olmak üzere altı izomeri olan piridindikarboksilik asitin geçiş metalleri (Semerci, vd., 2014; Han, vd., 2006), ana grup elementleri (Wibowo, vd., 2011; Hamdy, vd., 2014) ve iç geçiş elementleri (Shi, vd., 2007; Song, vd., 2016; Nandi, vd., 2014) gibi metallerle farklı bağlanma modları bulunmaktadır.

Şekil 1.2: Piridin Dikarboksilik Asitin İzomerleri



Kimyada kovalent olmayan etkileşimlerden en güçlü ve en yaygın olanlardan biri H-bağlarıdır (Desiraju, 2011; Kojić-Prodić ve Molčanov, 2008; Steiner, 2002; Braga, vd., 1998).

Hidrojen bağı etkileşiminde bulunan protonun, vericiden alıcıya yani asitten baza iletilmesi sonucu tuzun oluşumu ile sonuçlanan olaya proton transfer mekanizması denir. Proton vericiler ve proton alıcıların reaksiyonu sonucunda oluşan bileşik "proton transfer bileşiği" (Fazil, vd., 2012; Majerz ve Olovsson, 2010; Özdemir, 2012) "yük transfer kompleksi" (Shehab ve Mansour, 2015; Rzokee ve Ahmad, 2014; Refat, vd., 2015) ve "H-bağlı kompleks" (Gopi, vd., 2015; Weiss, vd., 2016; Perpetuo ve Janczak, 2016; Dimitrova ve Daskalova, 2007) şeklinde birbirinden farklı şekillerde adlandırılabilir. Yük-destekli olan H-bağlarının etkileşim performansı nötr H-bağlarının performansından daha fazladır (Lopes Jesus ve Redinha, 2011; Kochanek, vd., 2015). Yaygın olarak yük-destekli veya yük aktarımı ile oluşan hidrojen bağları $N^+-H \cdots O$ araştırmacıların dikkatini çekmeye devam etmektedir (Yuge, vd., 2008; Lemmerer, vd., 2011).

Proton transfer tepkimeleri, biyokimya ve kimyada önemli kimyasal tepkimeler arasındadır. Enzimatik süreçlerin reaksiyon hızlarının kontrolü, biyomoleküler yapıların stabilizasyonu ve supramoleküler yapıların iyonik hidrojen bağı ile inşası gibi biyolojik olaylarda önemli bir role sahiptir (Al-Ahmary, vd., 2011; Alexeev, vd., 2010). Son zamanlarda, yeni farmasötik katkı maddelerinin dizaynı ve geliştirilmesinde proton transfer tepkimeleri büyük öneme sahiptir (Stepanovs, vd., 2015; Vepuri, vd., 2016). Amin ve karboksilik asitin reaksiyonundan oluşan proton transfer bileşiği moleküller arasında çok yönlü bağlantı oluşumunu sağlayabilmektedir (Al-Ahmary, vd., 2011; Alexeev, vd., 2010). Proton donörü olarak seçilen karboksilik asit ve proton alıcısı olarak seçilen amin, reaksiyonun hızını belirlemektedir (Sheshmani, vd., 2005). Supramoleküler yapıların oluşumundaki başarı uygun proton vericisi (karboksilik asit) ve uygun proton alıcısı (amin)'nın seçimine bağlıdır. Supramoleküler yapıların artmasında kullanılan en iyi örnekler çok işlevli olan O, N ve S verici organik ligandlardır. O verici ligandların özellikle ilgi çekici olmasının sebebi metallere bağlandıklarında önemli tıbbi özelliklere sahip olmasından kaynaklanmaktadır (Deng, vd., 2011; Yang, vd., 2001). Bu tür ligandların uygulamalarına örnek olarak, ilaçlarda istenmeyen yan etkilerin ortadan kaldırılması, antiülser, antibakteriyel, antimikrobiyal ve antitümör etkinliklerinin gelişmesi gösterilebilir (Milacic, vd., 2008; Dendrinou-Samara, vd., 1998).



BİRİNCİ BÖLÜM
KURAMSAL TEMELLER

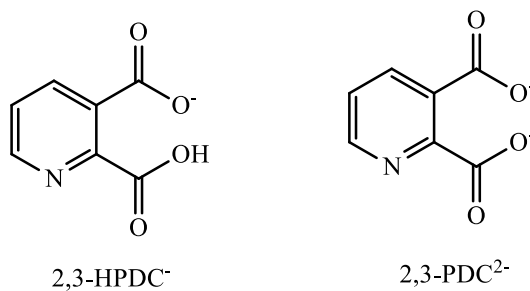
1.1. 2,3-, 2,5-PİRİDİN DİKARBOKSİLİK ASİT VE PİPERAZİNLERİN LİGANT ÖZELLİKLERİ

İhtiva ettikleri azot ve karboksil gruplarındaki oksijenler sayesinde bir, iki ve çok dişli ve/veya köprü ligandı olma kabiliyetine sahip olan piridin dikarboksilik asitler metal iyonları ile çok kararlı kompleksler verebilmektedir (Moghimi, vd., 2011; Ghasemi, vd., 2013; Ghasemi, vd., 2015; Etaiw ve El-bendary, 2015; Kukovec, vd., 2012).

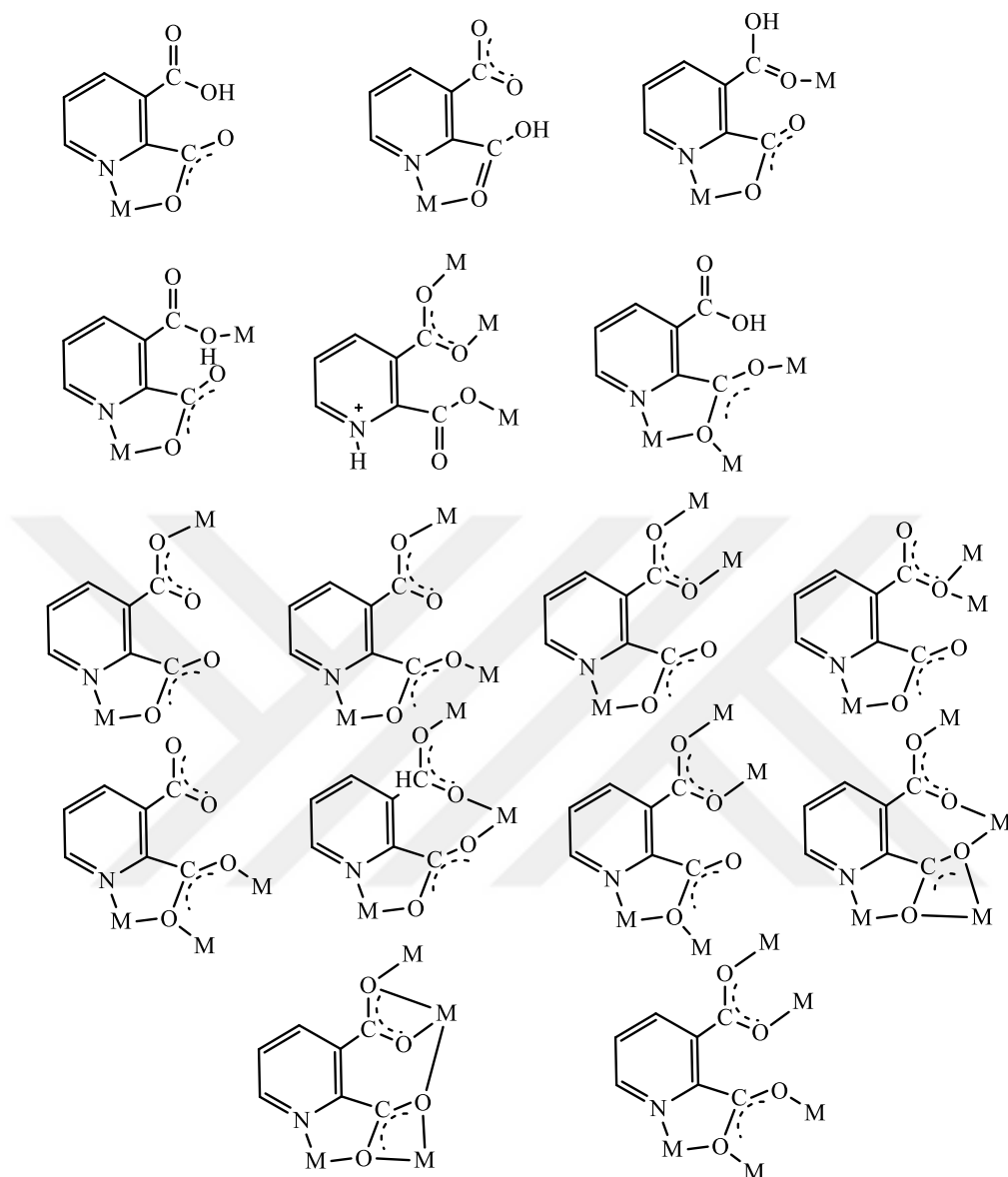
Piridindikarboksilik asitlerden bir veya iki hidrojenin ayrılmasıyla oluşan karboksilatlarıdaki dört oksijen ve piridin halkasındaki bir azot atomu ile geçiş metallerine çok yönlü bağlanabilmektedir (Zhang, vd., 2005; Xie, vd., 2006; Plater, vd., 1998).

Kinolinik asit olarak bilinen 2,3-piridindikarboksilik asit, (2,3-H₂PDC), amino asit triptofandan türetilmiştir. Bu asit yüksek oranda nörotoksin olabilir ve sinir hücrelerinin aşırı uyarılması sonucu hücre ölümü meydana gelebilir. Kinolinik asidin neden olduğu beyin toksisitesi otizm, depresyon, demans, inme, Alzheimer ve şizofreni gibi hastalıklarla ilişkilendirilmiştir (Chauhan et al., 2014). 2,3-Piridindikarboksilik asitin anyonları Şekil 1.3'te verilmiştir.

Şekil 1.3: 2,3-HPDC⁻ ve 2,3-PDC²⁻ Anyonları

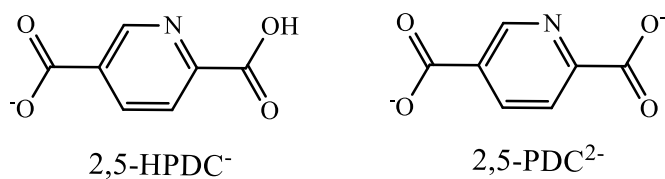


Şekil 1.4: 2,3-Piridin Dikarboksilat Anyonlarının Bağlanma Şekilleri



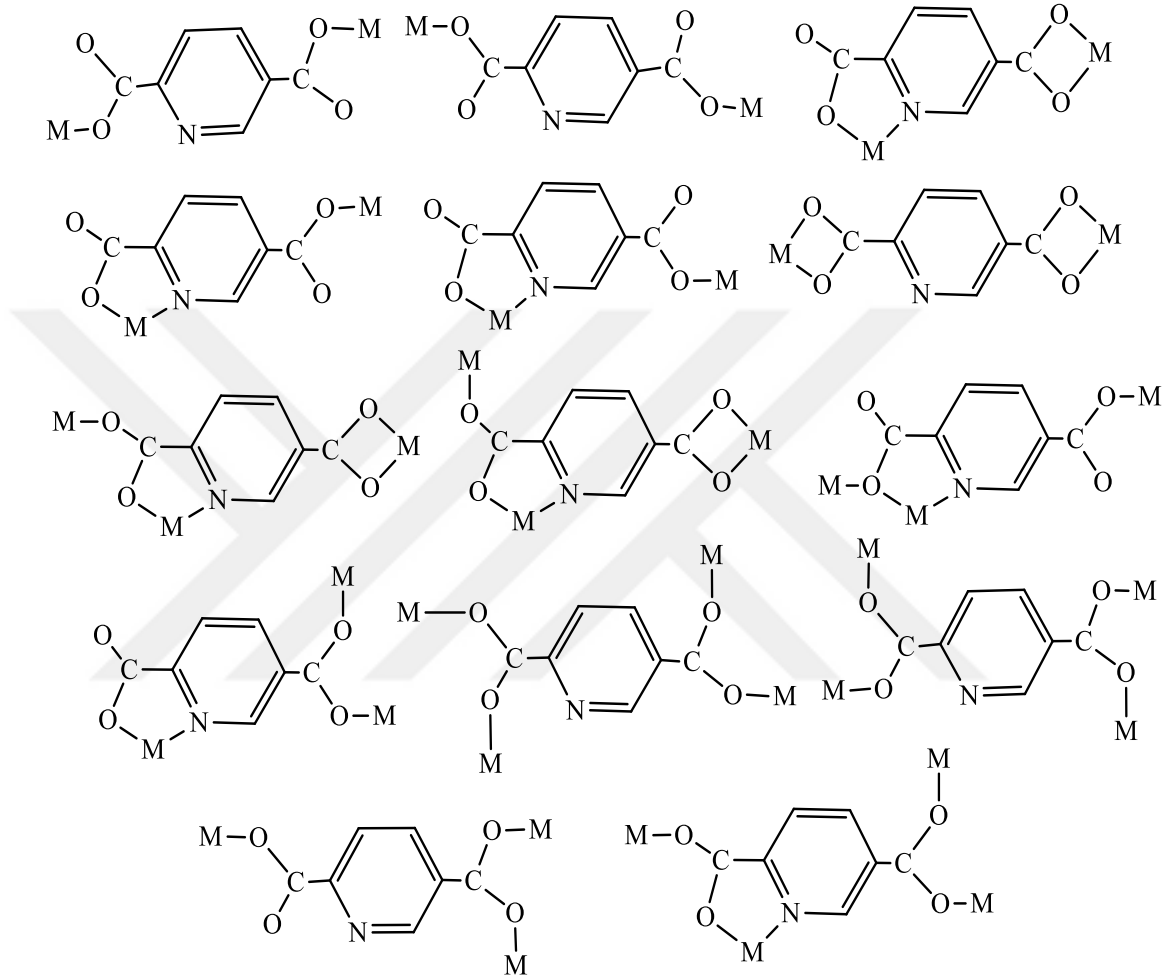
2,5-HPDC⁻ ve 2,5-PDC²⁻ anyonları, 2,5-piridindikarboksilik asitten (2,5-H₂PDC) sırasıyla bir ve iki hidrojenin kopmasıyla meydana gelir (Şekil 1.5).

Şekil 1.5: 2,5-HPDC⁻ ve 2,5-PDC²⁻ Anyonları



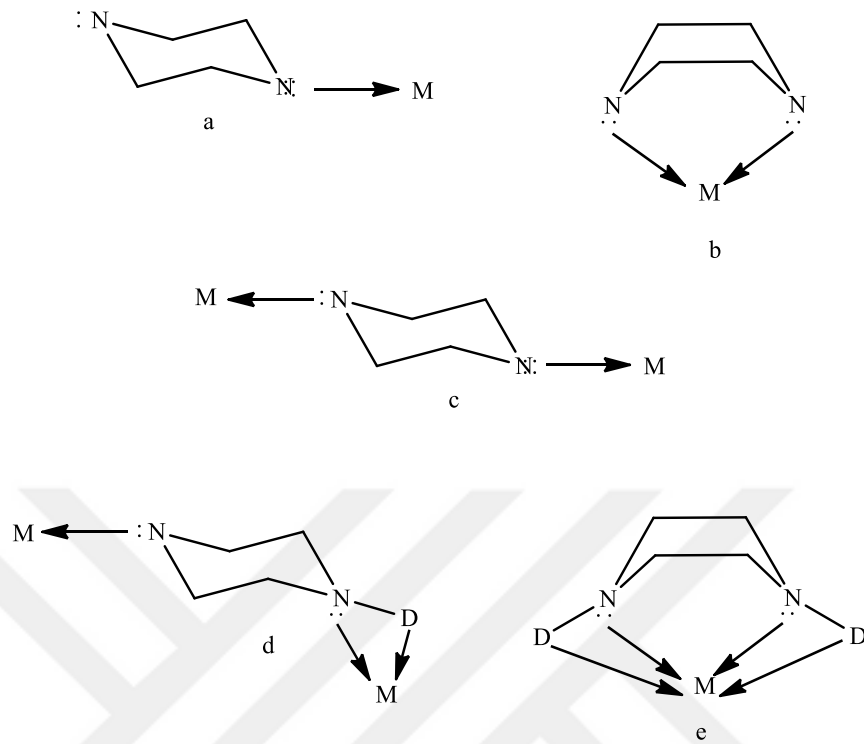
Meydana gelen anyonlar geçiş metallere çok farklı şekilde koordine olabilmektedir (Zhang, vd., 2005; Xie, vd., 2006; Plater, vd., 1998) (ekil 1.5).

Şekil 1.6: 2,5-Piridin Dikarboksilat Anyonlarının Bağlanma ekilleri



Piperazinin su ve yaygın bir şekilde kullanılan farklı çözücülerde kolayca çözünmesi ayrıca iki verici azot atomu içermesi, onu ligand olarak tercih edilen bir bileşik yapmaktadır. Piperazin ve türevleri metallere yapılarındaki N atomları ile tek ve iki dili olarak bağlanabildiği gibi iki metal arasında köprü olarak da bulunabilmektedirler. Piperazin ve bileşiklerinin bağlanma biçimleri ekil 1.6’da verilmiştir (Ratilainen, vd., 1999).

Şekil 1.7: Piperazinlerin Bağlanma Şekilleri (D = Verici atom)



Son zamanlarda Büyükkıdan ve arkadaşları bir veya iki yerinden metal iyonlarına koordine olabilen ve metaller arasında köprü oluşturan piperazin ve türevlerini ihtiva eden proton transfer tuzları ve komplekslerini sentezlemişlerdir (Büyükkıdan, vd., 2013; 2015).

Piperazin ve türevlerinin antialzehimer (Singh, vd., 2015), antimalarial (Cunica, vd., 2009) antioksidant, antidiyabetik (Bihan, vd., 1999), antiparkinson (Acri, vd., 1996) ve antihipertansiyon (Cecchetti, vd., 2000) gibi bir çok biyolojik özellik gösterdikleri rapor edilmiştir.

1.2. PİPERAZİNİN 2,3 ve 2,5-PİRİDİN DİKARBOKSİLİKASİT ile KOMPLEKSLERİ

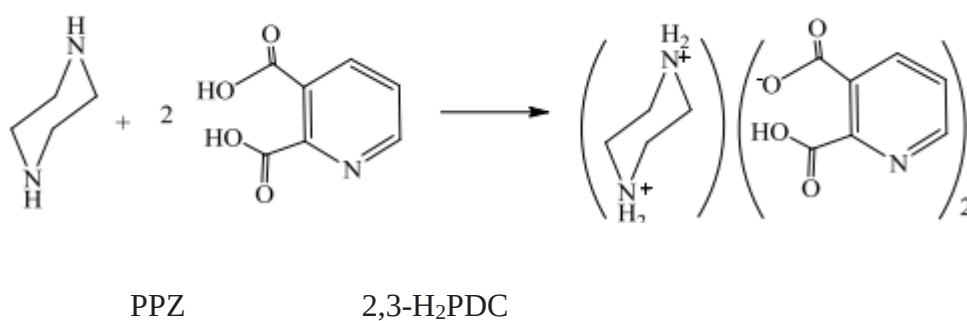
Proton transfer reaksiyonları molekül içi veya moleküller arası gibi iki farklı şekilde olabilir. Bir proton transferinin olası mekanizmaları, totomerik denge ve ilgili mekanizmalar hakkındaki bilgilerin sayısını arttırmak için son zamanlarda çok sayıda teorik ve deneysel çalışma yapılmıştır (Fu ve Fu, 2007). Bu temel reaksiyon asit-baz nötralizasyonu, elektrofilik katılma, enzim mekanizmaları, enzimlerin katalitik gücüne

katkıda bulunan biyokimyasal süreçler vb. gibi birçok kimyasal reaksiyonda önemli etkiye sahiptir (Bencini, vd., 1999; Thomas ve Kulkarni, 2008). Doğadaki temel süreçlerden biri olması nedeniyle H-bağlı sistemlerde proton transferinin anlaşılması uzun süredir devam eden bir konudur. Çözünme, asit-baz reaksiyonu, kataliz ve enzimatik reaksiyon gibi çok çeşitli dinamik süreçlerde önemli rol oynar (Nagasaka, vd., 2009). Proton transferi güçlü ve yönlendirici etkileşimlere yol açar ve doğrusal olmayan optik davranış gibi değişik özelliklere sahiptir (Thomas, 2008). Farmasötik açıdan önemli suda çözünebilir karboksilik asitler veya amin tuzları ve bazı iyonik sıvılar, protonun transfer stratejisi için kullanılabilir (Moghim, vd., 2008).

Karboksilik asitlerden aminlere proton geçişi ile oluşan proton transfer tuzu iki ya da bir çok molekülü farklı bağlanma şekilleriyle birbirine bağlayabilir (Al-Ahmary, vd., 2011; Alexeev, vd., 2010). Proton aktarımı çalışmaları çok farklı farmasötik bileşiklerin geliştirilmesine imkan vermiştir (Stepanovs, vd., 2015; Vepuri, vd., 2016). Son yıllarda çeşitli dikarboksilik asitlerin farklı aminlerle olan reaksiyonundan elde edilen proton transfer tuzları ve özellikleri, bazı geçiş metal iyonlarıyla koordinasyon davranışları ve biyolojik özellikleri incelenmiştir (Büyükkıdan, vd., 2013; 2015; 2017; Yenikaya, vd., 2011).

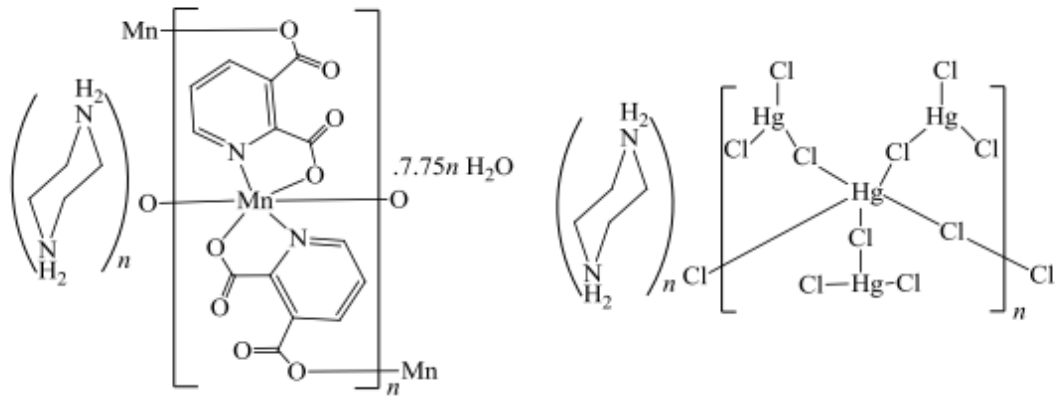
Aghabozorg tarafından 2,3-H₂PDC ve piperazin (PPZ)'den sentezlenen (H₂PPZ)²⁺(2,3-HPDC)₂⁻ proton transfer tuzu Şekil 1.8'de gösterilmiştir (Aghabozorg, vd., 2008).

Şekil 1.8: (H₂PPZ)²⁺(2,3-HPDC)₂⁻ Proton transfer Tuzunun Sentezi.



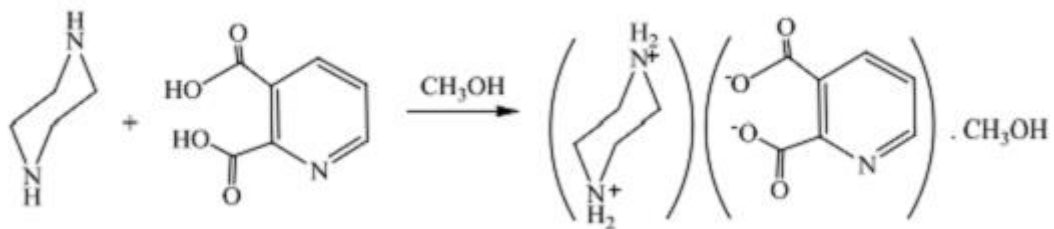
2,3-H₂PDC'nin değişken ve farklı koordinasyon motiflerine sahip olması onu polimerik metal organik mimari (MOF) oluşturma açısından ilgi çekici hale getirmektedir. Polimerik MOF bileşiği $\{(H_2PPZ)[Mn(2,3-PDC)_2] \cdot 7,75H_2O\}_n$, ve $\{(H_2PPZ)[Hg_4Cl_{10}]\}_n$ (Aghabozorg vd., 2009) (şekil 1.9) (H₂PPZ)(2,3-PHDC)₂ proton transfer tuzu ve ilgili metal tuzundan elde edilmiştir.

şekil 1.9: 2,3-H₂PDC ve Piperazin içeren Mn(II) ve Hg(II) Kompleksleri



PPZ ve 2,3-H₂DC'nin metanoldeki reaksiyonundan elde edilen proton transfer tuzunun $(H_2PPZ)^{2+}(2,3-PDC)^{2-} \cdot CH_3OH$ (Manteghi vd., 2011) (şekil 1.9) içindeki kısımlar, O–H $\cdots$ O, N–H $\cdots$ O ve C–H $\cdots$ O H bağlarıyla bağlanarak 3-D yapısını oluşturur. $(H_2PPZ)^{2+}(2,3-PDC)^{2-} \cdot CH_3OH$ proton transfer tuzunun asimetrik birimi bir $(H_2PPZ)^{2+}$ katyonu, bir $(2,3-PDC)^{2-}$ anyonu ve iki H-bağı olan bir CH₃OH'a sahiptir. C–O $\cdots$ π ve C–H $\cdots$ π istiflemeleri sırasıyla C6–O2 ve N1/C1–C5 halkası (3,5240(9) Å) ve C12–H1A ve N1/C1–C5 halkası (2.791(1) Å) arasında gözlemlenmektedir (Manteghi, vd., 2011) (şekil 1.10).

şekil 1.10. $(H_2PPZ)^{2+}(2,3-PDC)^{2-} \cdot CH_3OH$ Proton Transfer Tuzunun Sentezi



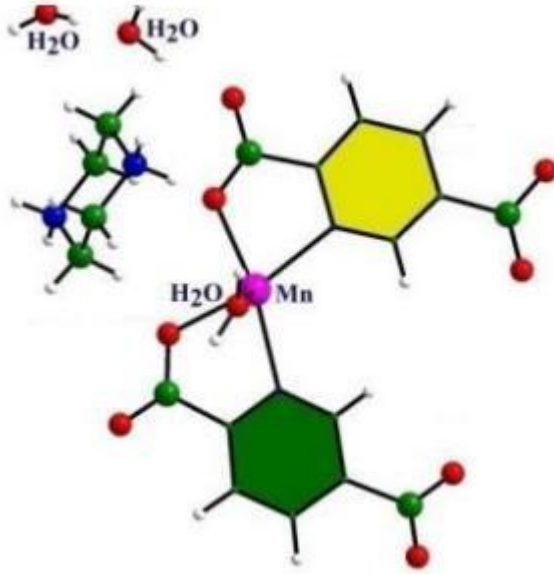
Şekil 1.11: $(\text{H}_2\text{PPZ})^{2+}(\text{2,3-PDC})^{2-} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ Proton Transfer Tuzunun C–H··· π İstiflenmesi



Ancak bazı ligandlar, hidrotermal koşullar altında kısmi karboksil gruplarını kolayca kaybedebilir ve bu da birçok öngörülemeyen kompleksin oluşmasına yol açabilir. Che ve arkadaşlarının rapor edilen araştırmasına göre kinolin-2,3-dikarboksilik asit ile sonuçlanan dekarboksilasyon 2-pozisyonlu bir karboksil grubunu kaybederek kinolin-3-üretebilir.

Hidrotermal koşullar altında sentezlenen $\{(\text{H}_2\text{PPZ})[\text{Mn}(\text{2,5-PDC})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$ koordinasyon polimeri P21/c uzay grubunda ve monoklinik kristal sistemine sahiptir. Bir boyutlu (1-D) Mn(II) kompleksinin asimetrik biriminde bir Mn^{2+} iyonu, iki 2,5-PDC^{2-} anyonu, bir $\text{H}_2\text{PPZ}^{2+}$ katyonu, bir akua ligandı ve iki tane hidrat su molekülü bulunmaktadır (Şekil 1.11).

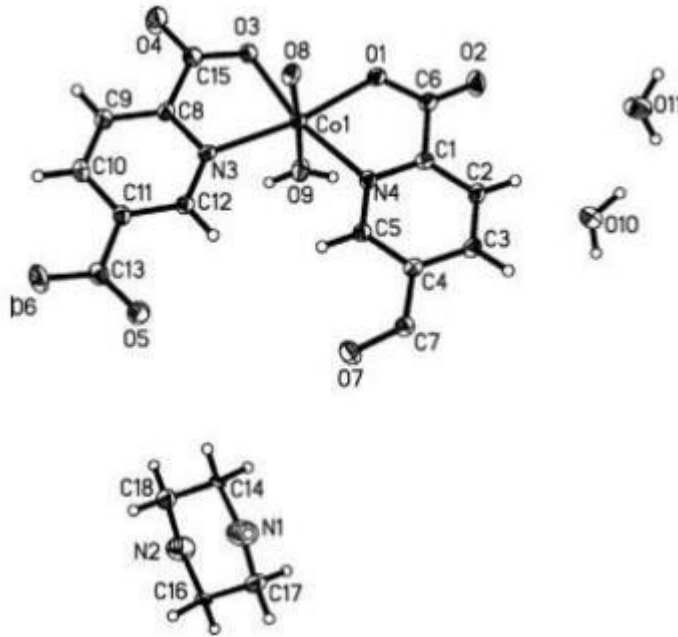
Şekil 1.12. $\{(H_2PPZ)[Mn(2,5-PDC)_2(H_2O)] \cdot 2H_2O\}$ Kompleksinin Asimetrik Birimi



Hidrotermal olarak sentezlenmiş $[Co(2,5-PDC)_2(H_2O)] \cdot (PPZ) \cdot 2H_2O$ _n kompleksinin asimetrik biriminde, bir Co^{2+} iyonu, iki 2,5-dikarboksilat iyonu, bir koordine su, iki hidrat suyu ve bir tane PPZ molekülü bulunmaktadır (Jin, vd., 2011) (Şekil 1.13). PPZ molekülünün kristal yapıda konuk molekül olarak yer aldığı görülmüştür.

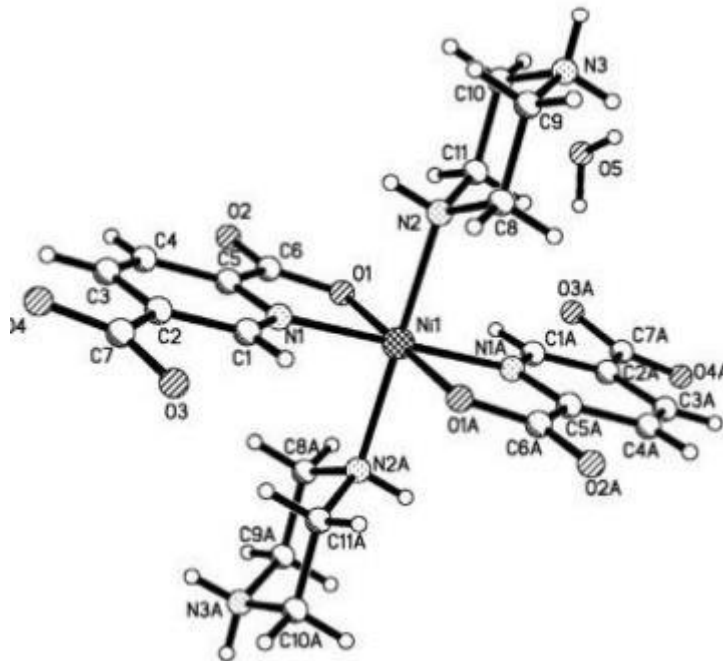
Kompleks P21/c uzay grubunda ve monoklinik kristal sistemindedir. Bileşiğin molekül yapısı tek kristal X-ışını kırınımı, FTIR ve UV spektroskopileri, TGA ve elemental analiz yöntemleri ile aydınlatılmıştır. Altı koordinasyon sayısına sahip Co^{2+} merkezinin çevresinde, iki tane $2,5-PDC^{2-}$ anyonundan iki azot ve iki O atomu, bir su molekülünden bir O atomu ve komşu $2,5-PDC^{2-}$ iyonundan bir tane O atomu bulunmaktadır.

Şekil 1.13: $[\text{Co}(2,5\text{-PDC})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{PPZ}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin Asimetrik Birimi



Bozulmuş oktahedral geometrisi olan mononükleer $[\text{Ni}(2,5\text{-PDC})_2(\text{HPPZ})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksi hidrotermal olarak elde edilmiştir (Jin, vd., 2013).

Şekil 1.14: $[\text{Ni}(\text{Py}-2,5\text{-PDC})_2(\text{HPPz})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin Molekül Yapısı



$\{(H_2PPZ) [Fe(2,5-PDC)_2(H_2O)] \cdot 2H_2O\}$ (Singha ve Mahata, 2017) kompleksi, hidrotermal koşullar altında oluşan karışık metal koordinasyon polimerleri olan $\{(H_2PPZ)[Zn_{1/3}Fe_{2/3}(2,5-PDC)_2(H_2O)] \cdot 2H_2O\}$ ve $\{(H_2PPZ)[Co_{1/3}Fe_{2/3}(2,5-PDC)_2(H_2O)] \cdot 2H_2O\}$ (Debamalya vd, 2019a) bileşikleriyle izo yapısaldir. Debamalya ve arkadaşları tarafından metal-organik kafes bileşiği olan $\{(H_2PPZ) [Zn_{1/3}Co_{2/3}(2,5-PDC)_2(H_2O)] \cdot 2H_2O\}$ kompleksi, sentezlenmiştir (Debamalya vd, 2019b).

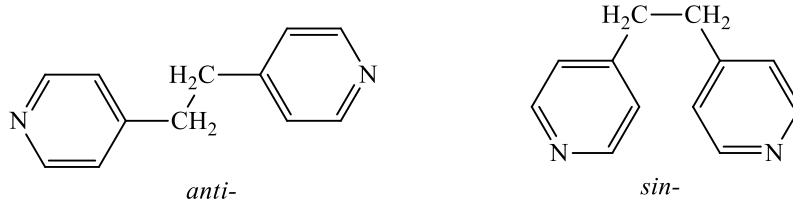
1.3. 1,2-BİS(4-PİRİDİL)ETAN (BPE)

Son zamanlarda metal-organik koordinasyon polimerleri sadece yapısal ve topolojik özellikleri nedeniyle değil, (Batten ve Robson, 1998; Moler, vd., 2001; Moulton ve Zaworotko, 2001; Kim, 2002; Evans ve Lin, 2002; Janiak, 2003; Hargman, 1999; Noro, vd., 2002; James, 2003), aynı zamanda gaz depolama (Fletcher, vd., 2004; Dybtsev, vd., 2004; Choi, vd., 2004; Rowsell ve Yaghi, 2005; Kesanli, vd., 2005; Chun, vd., 2005; Mulfort ve Hupp, 2007), iyon değişimi (Min ve Suh, 2000; Fan, vd., 2003), fonksiyonel malzemeler, kataliz, (Yoo, vd., 2003; Takaziwa, vd., 2003; Hong, vd., 2004; Kitagawa, vd., 2004; Hong, vd., 2005; Wu, vd., 2005; Wang, vd., 2005; Han, vd., 2006; Hasegawa, 2007), manyetizma (Kim, vd., 2007; Zhang ve Lachgar, 2007; Toma, vd., 2006), moleküler algılama (Mines, vd., 2002) ve sensör (Xue, vd., 2008; Takaoka, vd., 2005; Lee, vd., 2005) gibi özel potansiyel uygulamaları sebebiyle de ilgi odağı olmuştur. Potansiyel uygulamalar nedeniyle koordinasyon polimerlerinin inşası için uygun ligandların seçimi büyük önem taşımaktadır. Koordinasyon polimerlerinin tasarımı ve yapımında, koordinasyon geometrisi, metal iyonları (Hong, vd., 2000; Ma, vd., 2000), organik ligandların yapısı (Shin, vd., 2003; Richardson, vd., 2002; Biradha, vd., 2002), solvent sistemi (Jung, vd., 1998; Withersby, 1999), pH değeri (Chen, vd., 2007; Fang ve Zhang, 2006; Go, vd., 2005), sıcaklık (Dong, vd., Liu, vd., 2007), karşı anyon (Carlucci, vd., 1999; Wu, vd., 1999) ve ligand-metal oranı (Blake, vd., 1999; Saalfrank, vd., 2001) gibi faktörler etkilidir.

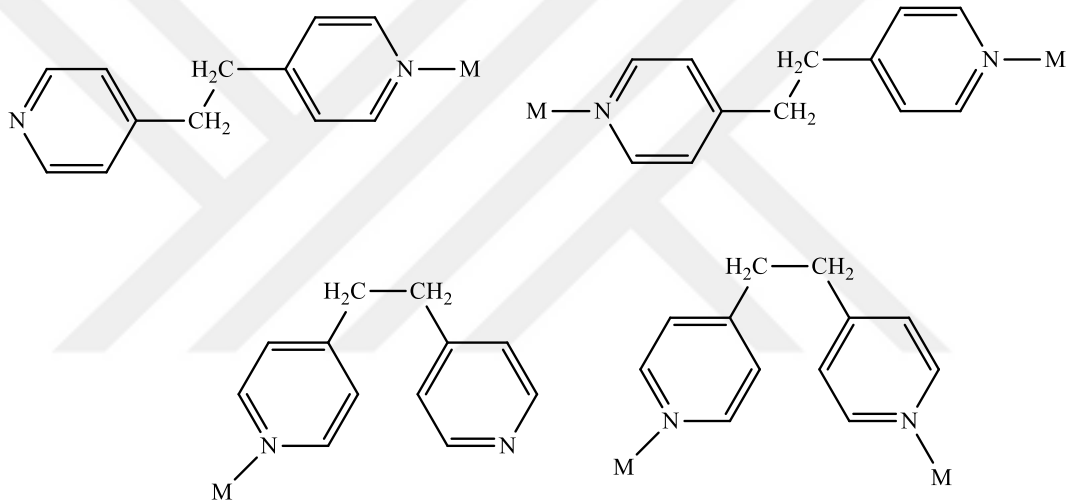
1,2-Bis(piridin-4-il)etan (BPE) gibi dipiridil ligandları, MOF oluşumu için çok uygun ligandlardır (Adarsh ve Dastidar, 2012; Biradha, 2006). Hidrotermal yöntem, normal şartlar altında sentezlenmesi kolay olmayan MOF'ların sentezi için oldukça kullanışlıdır (Sun, vd., 2014; You, vd., 2014). Bu tür ligandlarının iki koordinasyon bölümü vardır ve metal iyonları arasında bir köprü oluştururlar. Esnek yapıda olan ve

farklı şekillerde bağlayıcı görev gören 1,2- bis(piridin-4-il)etan ligandının *anti*- ve *sin*-konformasyonları Şekil 1.15'te ve metallerle bağlanma modları ise Şekil 1.16'da gösterilmiştir

Şekil 1.15: BPE Ligandının *Anti*- ve *Sin*- Konformasyonları

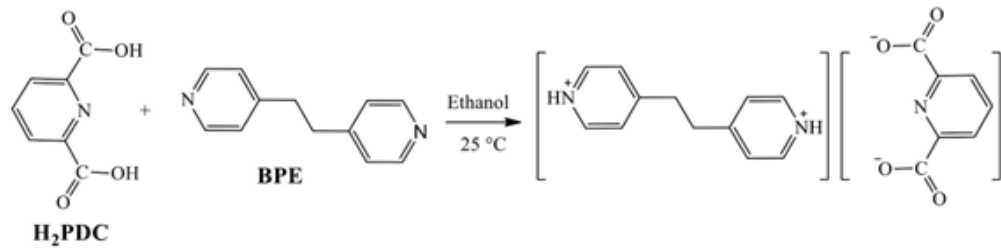


Şekil 1.16: BPE Ligandının Bağlanma Şekilleri

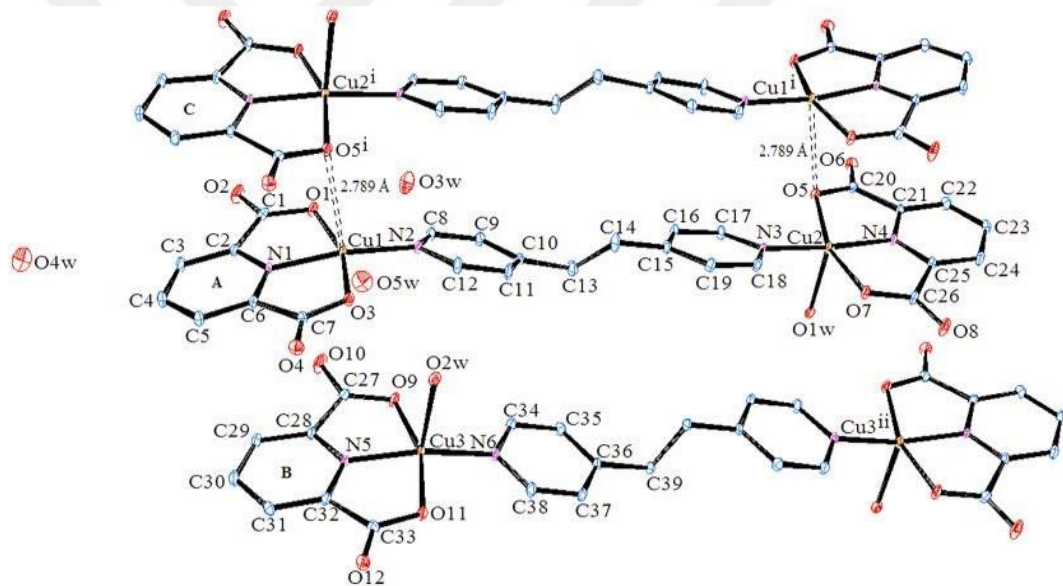


Piridindikarboksilat ligandının çok yönlülüğünün ve BPE ligandının esnek yapısının, 3-boyutlu (3D) bileşiklerin sentezi için uygun bir ikili olduğu farkedilmiştir. Büyükkıdan ve arkadaşları BPE ligandı ile 2,6- piridindikarboksilik asit (2,6-H₂PDC) karışımından hazırladıkları (BPE)²⁺(2,6-PDC)²⁻ proton transfer tuzundan (Şekil 1.17) oda koşullarında sentezledikleri bozulmuş kare düzlem ve karepiramit geometrili Cu(II) merkezlerini içeren bakır kompleksinin antimikrobiyal özelliklerini incelemişlerdir (Büyükkıdan, vd., 2022), (Şekil 1.18). Hidrotermal koşullar altında yine BPE içeren diğer Cu(II) kompleksinin kare piramit geometrisine sahip olduğu yapılan tek kristal X-ışını analizi ile belirlenmiştir (Büyükkıdan, 2022), (Şekil 1.19).

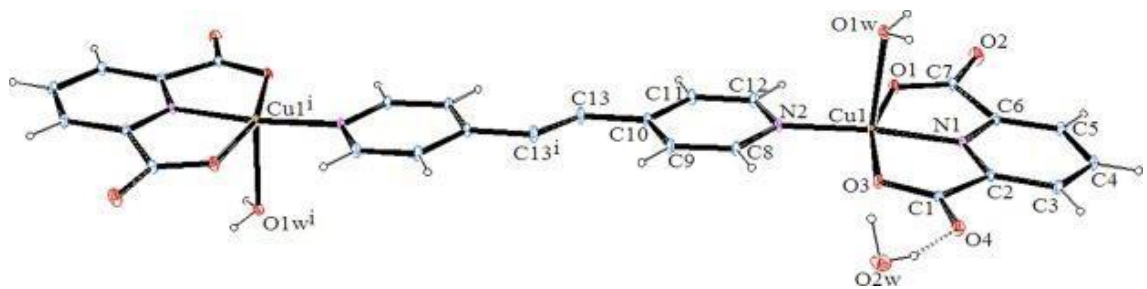
Şekil 1.17: $(\text{BPE})^{2+}(\text{2,6-PDC})^{2-}$ Proton Transfer Tuzunun Sentezi



Şekil 1.18: Bozulmuş Karedüzlem ve Kare-piramit Geometrilili $\text{Cu}(\text{II})$ Merkezlerini İçeren Kompleksin Molekül Yapısı

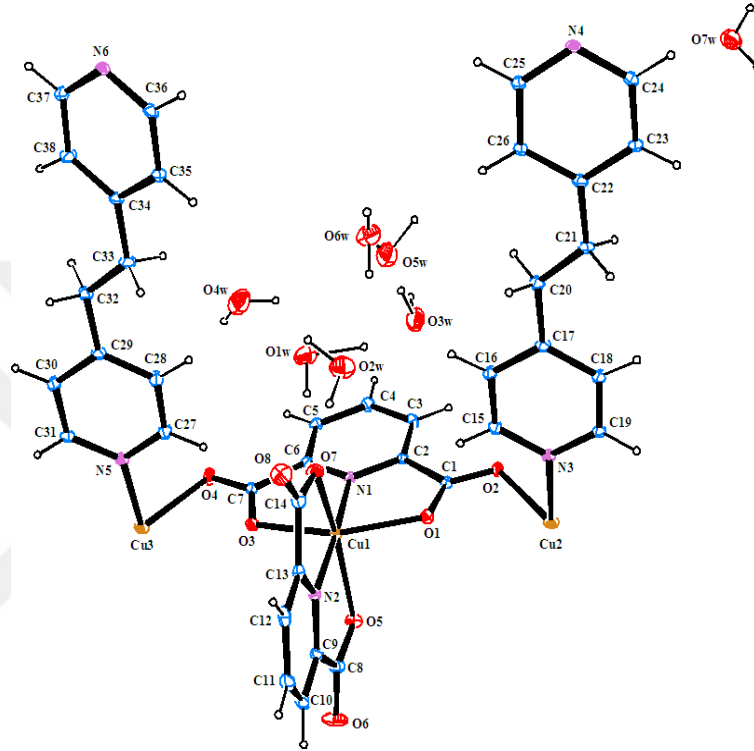


Şekil 1.19: Bozulmuş Karedüzlem Geometrilili $\text{Cu}(\text{II})$ Kompleksinin Molekül Yapısı



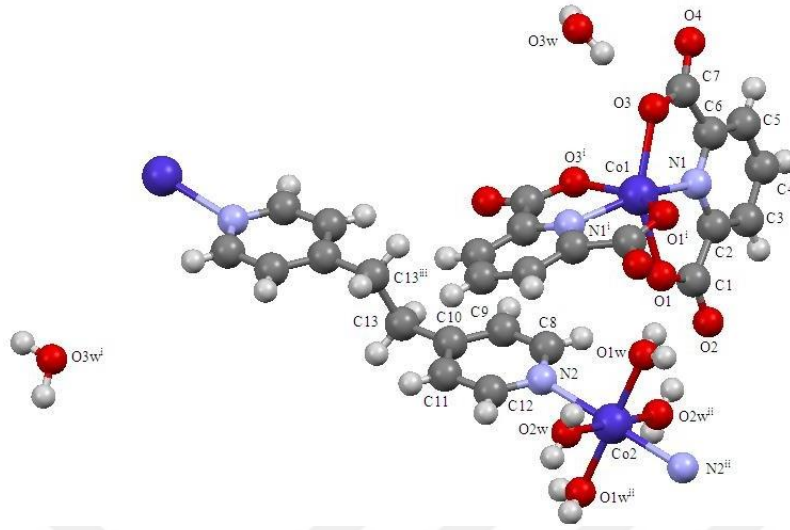
$[\text{Cu}_3(2,6\text{-PDC})_2(\text{BPE})_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ kompleksi triklinik P-1 uzay grubunda kristallenmiştir. Kompleksin simetrik birimi biri altı koordineli (Cu1) diğer ikisi (Cu2 ve Cu3) üç koordineli olmak üzere birbirinden bağımsız üç tane bakır atomu ve yedi tane hidrat su molekülü içerir (Şekil 1.20) (Bozyel Turgut, 2023).

Şekil 1.20: $[\text{Cu}_3(\text{PDC})_2(\text{BPE})_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin Molekül Yapısı



Büyükkıdan ve arkadaşlarının sentezlediği $\{[\text{Co}(\text{BPE})(\text{H}_2\text{O})_4]\}_n[\text{Co}(2,6\text{-PDC})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin simetrik birimi, altı koordineli oktahedral geometriye sahip bağımsız iki kompleks iyon ve bir hidrat suyu içermektedir (Şekil 1.21). Anyonik kompleksteki metal atomu, iki 2,6-PDC²⁻ halkasının iki azot (N1– N1ⁱ) ve karboksilat grubunun dört oksijen atomuna (O1, O1ⁱ, O3 ve O3ⁱ) koordine olmuştur. Polimerik yapıya sahip $\{[\text{Co}(\text{BPE})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\}^{2+}$ katyonik kompleks iyon içinde *anti*-konformasyonunda bulunan BPE ligandı, Co2 merkezleri arasında köprü görevini görmektedir (Büyükkıdan vd., 2023).

Şekil 1.21: $\{[\text{Co}(\text{BPE})(\text{H}_2\text{O})_4]_n[\text{Co}(\text{2,6-PDC})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin Molekül Yapısı





İKİNCİ BÖLÜM
MATERYAL VE METOT

2.1. DENEYSEL ÇALIŞMA

2.1.1. Materyal

Bu tezde kullanılan kimyasallar ekstra bir saflaştırma işlemi yapmadan satın alındığı gibi kullanılmıştır.

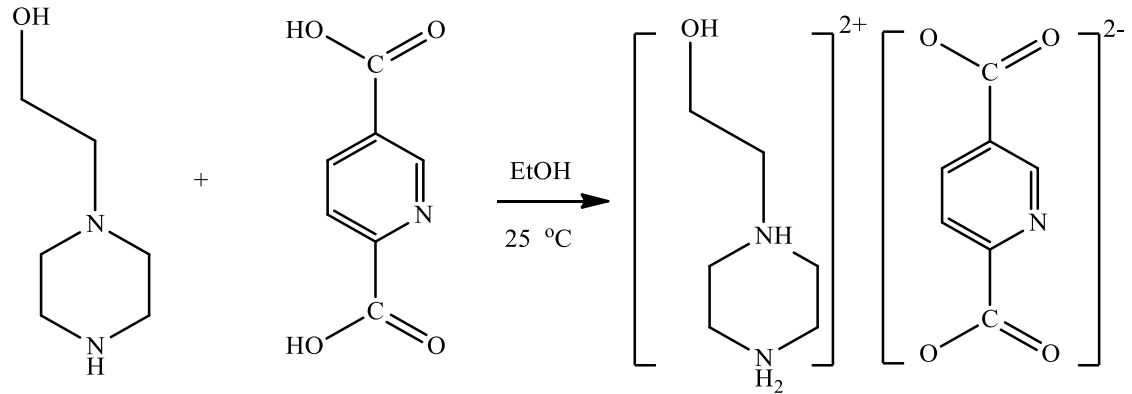
Proton transfer tuzunun NMR spektrumları DMSO- d_6 çözücüsü içinde, Agilent NMR (600 MHz) spektrometresi kullanılarak alınmıştır. Sentezlenen bileşiklerin FTIR spektrumlarının alınmasında, KBr peletleri hazırlanarak Bruker Optics Vertex 70 spektrometre cihazı kullanılmıştır. Komplekslerin manyetik moment ölçümleri, Sherwood Scientific Magway MSB MK1 manyetik terazisi kullanılarak oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. C, H, N ve S analizleri için Elementar Vario III EL kullanılmıştır. DMSO (1×10^{-3} M) çözücüsü içinde bileşiklerin UV-Vis spektrumlarını almak için SHIMADZU UV-2550 cihazı ve komplekslerin tek kristal X-ışını kristalografi çalışmaları için Bruker D8-QUEST difraktometresi kullanılmıştır.

2.1.2. Yöntem

2.1.2.1. $(H_2PPZEtOH)^{2+}(2,5-PDC)^{2-}$ (1) Proton Transfer Tuzunun Sentezi

10 mL saf etanol içerisinde çözülmüş olan (0,830 g, 6,37 mmol) 2-(piperazin-1-il)etanol (PPZEtOH) üzerine 15 saf mL etanol içerisinde çözülmüş olan 2,5- H_2PDC (1,065 g, 6,37 mmol) ilave edildi. Çözelti 25°C’de bir gün karıştırıldı. Karıştırma işleminden sonra oluşan beyaz renkli çökelek süzüldü ve etüvde 60 °C’de 6 saat kurutuldu (Şekil 2.1). Bileşiğe ait bazı fiziksel özellikleri Tablo 2.1’de verilmiştir. ($C_{13}H_{19}N_3O_5$), (MW = 297,13 g/mol). Hesaplanan %: C, 52,52; H, 6,44; N, 14,13. Bulunan %: C, 52,52; H, 6,45; N, 14,17.

Şekil 2.1: $(H_2PPZEtOH)^{2+}(2,5-PDC)^{2-}$ (**1**) Proton Transfer Tuzunun Sentezi



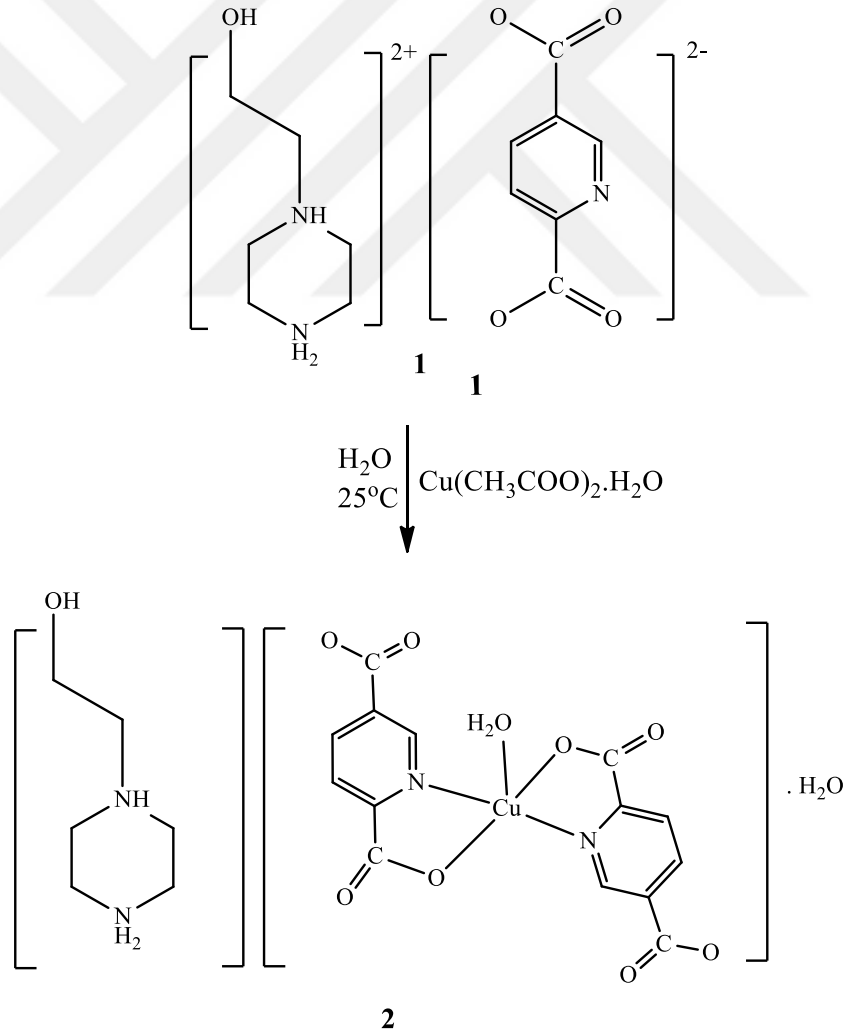
Tablo 2.1: Sentezlenen Bileşiklerin (1-9) Bazı Fiziksel Özellikleri

Bil. Kodu	Bileşiklerin Formülü	Kapalı Formülü	Mol. Kütlesi	Renk	Verim (%)	E.N. (°C)
1	$(H_2PPZEtOH)^{2+}(2,5-PDC)^{2-}$	$C_{13}H_{19}N_3O_5$	297,13	Beyaz	90,00	210-213
2	$(H_2PPZEtOH)[Cu(2,5-PDC)_2(H_2O)].H_2O$	$C_{20}H_{26}CuN_4O_{11}$	562,00	Açık mavi	62,13	275-278
3	$(H_2PPZEtNH_2)\{[Cu_{0,5}(PDC)_2Cu_{0,5}(H_2O)]\}_n.3H_2O$ (3)	$C_{20}H_{31}CuN_5O_{12}$	597,05	Koyu mavi	74,85	274-278
4	$\{[Cu(BPE)(H_2O)][Cu(2,5-PDC)_2]\}_n$	$C_{26}H_{20}Cu_2N_4O_9$	659,56	Mavi	67,42	286-289
5	$(H_2BPE)\{[Cu(2,3-PDC)_2]\}_n$	$C_{26}H_{18}CuN_4O_8$	577,99	Yeşil	86,21	250-251
6	$\{[(2,5-PDC)Co(2,5-PDC)Co(BPE)_{1/2}]\}_n$	$C_{20}H_{12}Co_2N_3O_8$	540,19	Kırmızı	63,00	> 350
7	$\{[Co(2-PC)_2H_2O]\}_n.H_2O$	$C_{12}H_{11}CoN_2O_6$	338,16	Turuncu	51,84	106-110
8	$\{[Co_{0,5}(2,5 PDC)_2Co_{0,5}(H_2O)_4]\}_n.H_2O$	$C_7H_9CoNO_7$	278,08	Sarı	67,18	> 350
9	$[Co_2(2,5-PDC)_2(H_2O)_6].2H_2O$	$C_7H_{13}CoNO_9$	314,11	Turuncu	77,61	> 350

2.1.2.2. (H₂PPZEtOH)[Cu(2,5-PDC)₂(H₂O)].H₂O (2) Kompleksinin Sentezi

15 mL saf suda çözünmüş olan (H₂PPZEtOH)²⁺(2,5-PDC)²⁻ (1) (0,339 g, 1,54 mmol) proton transfer tuzuna, 10 mL saf suda çözünmüş Cu(CH₃COO)₂.H₂O (0,113 g, 0,56 mmol) ilave edildi. Karışım 25°C’de bir gün karıştırıldıktan sonra çözelti süzülerek kristallenmeye bırakıldı. Birkaç gün sonra oluşan açık mavi renkli kristaller süzülerek havada kurutuldu. Komplekse ait fiziksel özellikler Tablo 2.1’de verilmiştir (Şekil 2.2). (C₂₀H₂₅CuN₄O₁₁), (MW = 562,00). Hesaplanan %: C, 42,74; H, 4,66; Cu, 11,31; N, 9,97. Bulunan %: C, 42,70; H, 4,66; Cu, 11,31; N, 10,00.

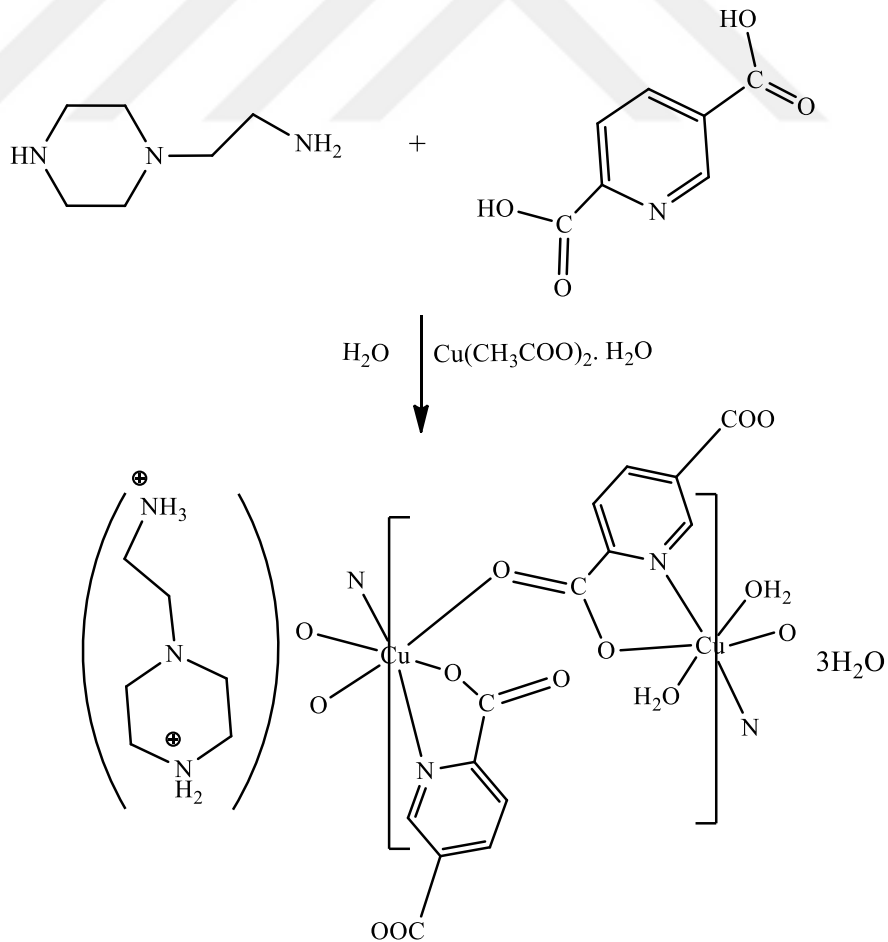
Şekil 2.2: (H₂PPZEtOH)[Cu(2,5-PDC)₂(H₂O)].H₂O (2) Kompleksinin Sentezi



2.1.2.3. $(\text{H}_2\text{PPZEtNH}_2)\{\text{Cu}_{0.5}(\text{2,5-PDC})_2\text{Cu}_{0.5}(\text{H}_2\text{O})\}_n \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (3) Kompleksinin Sentezi

1 mmol (0,129 g) 2-(piperazin-1-il)etanaminin (PPZEtNH_2) 10 mL su içindeki çözeltisine, 1 mmol (0,167 g) 2,5-piridindikarboksilik asitin 50°C 'de 15 mL etanol-su (1:1)(v/v) çözeltisi ilave edilerek yarım saat karıştırıldı. Üzerine 0,5 mmol (0,105 g) bakır(II) asetatın 10 mL sudaki çözeltisi ilave edildi. Ele geçen karışım üç saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra oluşan koyu mavi renkli çözelti süzülerek kristallenmeye bırakıldı. Birkaç gün sonra oluşan koyu mavi renkli kristaller süzülerek havada kurutuldu (Şekil 2.3). Bileşiğe ait fiziksel özellikler Tablo 2.1'de verilmiştir. ($\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{CuN}_5\text{O}_{12}$), (MW = 597,05). Hesaplanan %: C, 40,23; H, 5,23; Cu, 10,64; N, 11,73. Bulunan %: C, 40,23; H, 5,24; Cu, 10,66; N, 11,77.

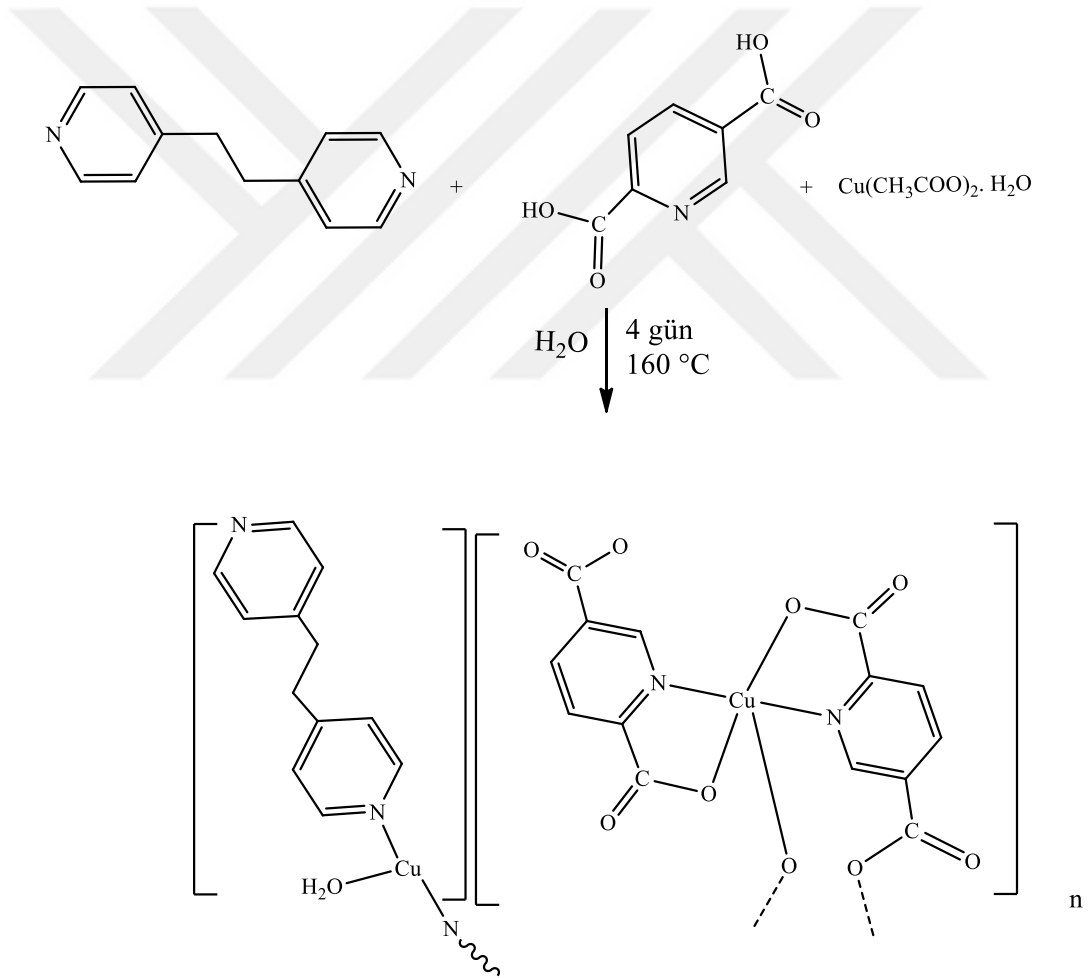
Şekil 2.3: $(\text{H}_2\text{PPZEtNH}_2)\{\text{Cu}_{0.5}(\text{2,5-PDC})_2\text{Cu}_{0.5}(\text{H}_2\text{O})\}_n \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (3) Kompleksinin Sentezi



2.1.2.4 {[Cu(BPE)(H₂O)][Cu(2,5-PDC)₂]}_n (4) Kompleksinin Sentezi

1,492 mmol (0,250 g) 2,5-H₂PDC; 1,492 mmol (0,298 g) Cu(CH₃COO)₂.H₂O; 1,492 mmol (0,275 g) BPE ve 20 mL deiyonize su karışımı, 30 mL'lik teflon bir kap içerisinde 160°C'de 4 gün ısıtıldı. Kap, önce 80°C'ye, sonra da oda sıcaklığına kadar soğutuldu. X-ışını analizine uygun olarak oluşan mavi kristaller süzüldü ve havada kurutuldu (Şekil 2.4). Komplekse ait fiziksel özellikler Tablo 2.1'de verilmiştir. (C₂₆H₂₀Cu₂N₄O₉), (MW = 659,56). Hesaplanan %: C, 47,35; H, 3,06; Cu, 19,27; N, 8,49. Bulunan %: C, 47,38; H, 3,09; N, 8,46; Cu, 19,31.

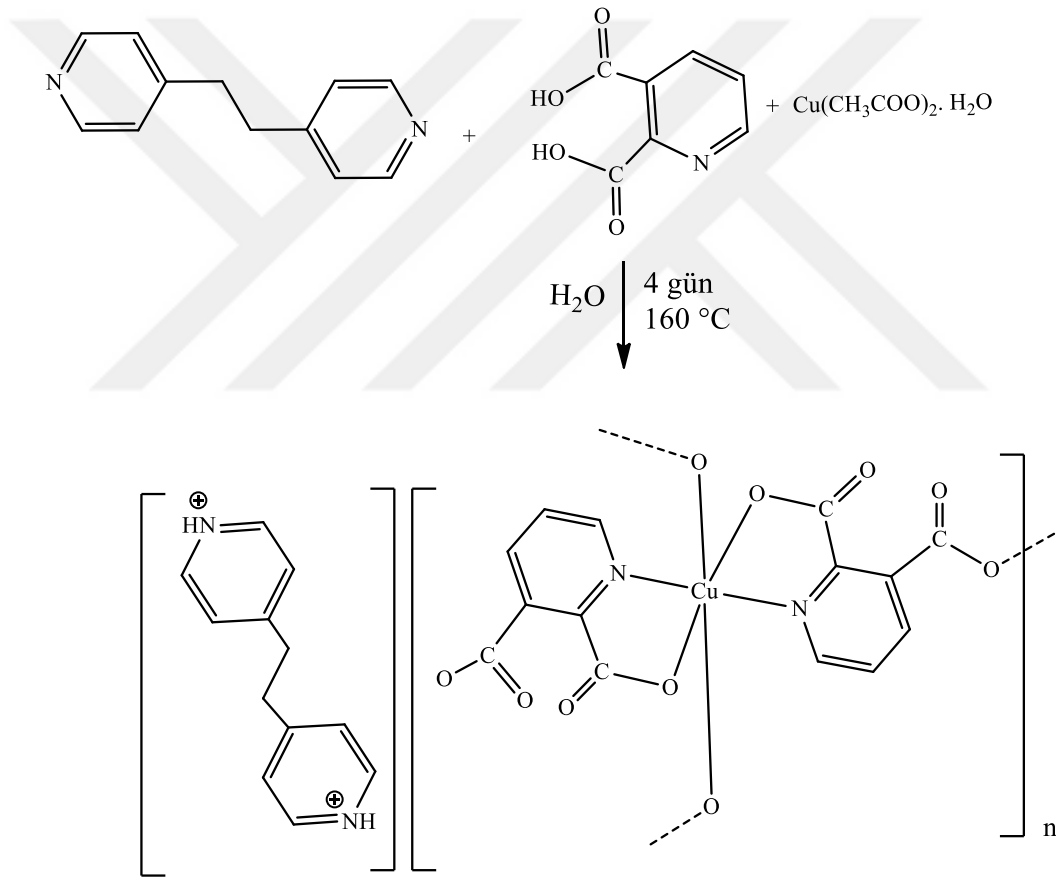
Şekil 2.4: {[Cu(BPE)(H₂O)][Cu(2,5-PDC)₂]}_n (4) Kompleksinin Sentezi



2.1.2.5. (H₂BPE){[Cu(2,3-PDC)₂]}_n (5) Kompleksinin Sentezi

1,492 mmol (0,250 g) 2,3-H₂PDC; 1,492 mmol (0,298 g) Cu(CH₃COO)₂.H₂O; 1,492 mmol (0,275 g) BPE ve 20 mL deiyonize su karışımı, 30 mL'lik teflon bir kap içerisinde 160 °C'de dört gün ısıtıldı. Kap, önce 80°C'ye, sonra da oda sıcaklığına kadar soğutuldu. X-ışını analizine uygun olarak oluşan yeşil kristaller süzüldü ve havada kurutuldu (Şekil 2.5). Komplekse ait fiziksel özellikler Tablo 2.1'de verilmiştir. (C₂₆H₁₈CuN₄O₈), (MW = 577,99). Hesaplanan %: C, 54,03; H, 3,14; Cu, 10,99; N, 9,69. Bulunan %: C, 54,08; H, 3,14; N, 9,70; Cu, 10,98.

Şekil 2.5: (H₂BPE){[Cu(2,3-PDC)₂]}_n (5) Kompleksinin Sentezi

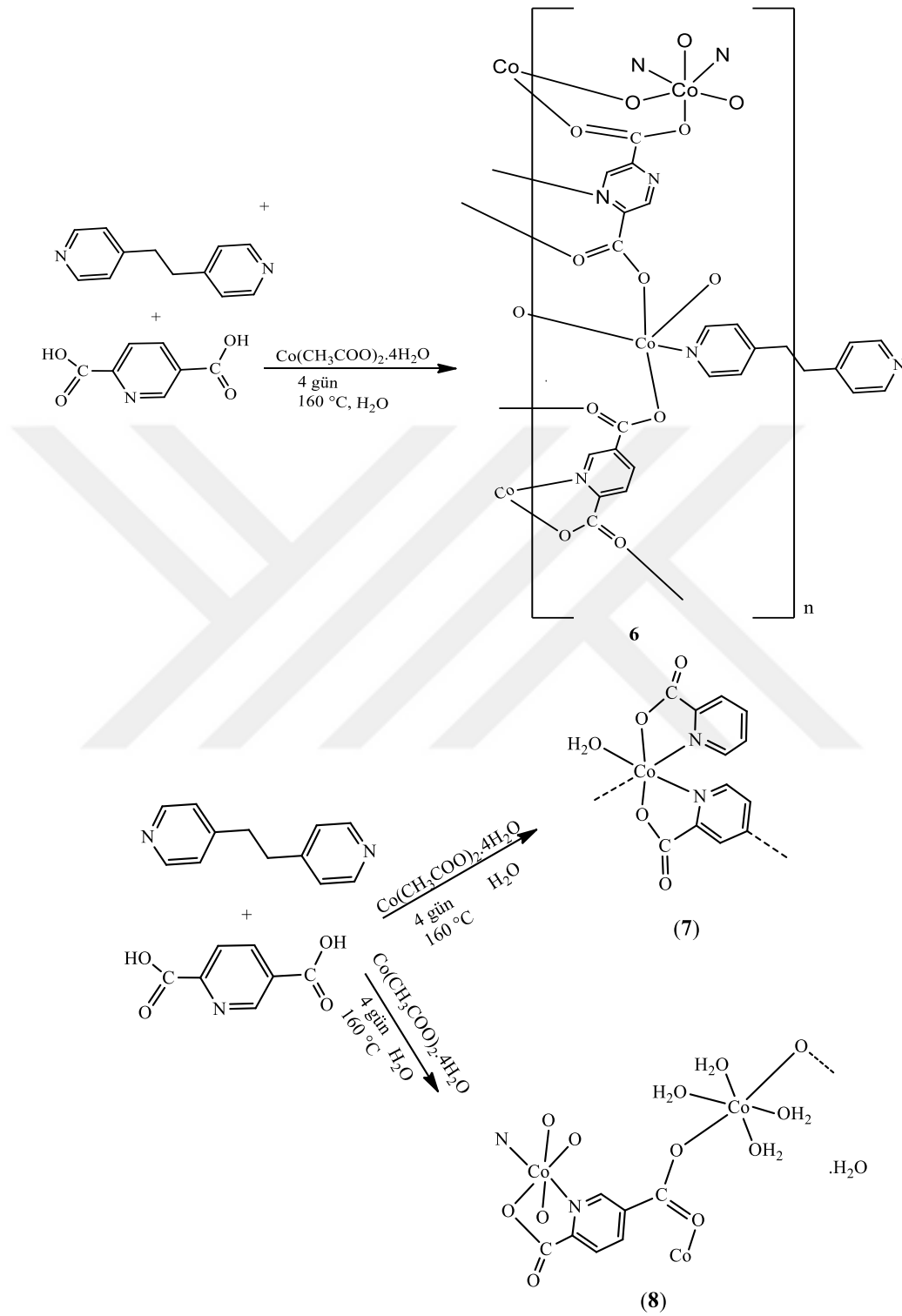


2.1.2.6. $\{[(2,5\text{-PDC})\text{Co}(2,5\text{-PDC})\text{Co}(\text{BPE})_{1/2}]\}_n$ (6), $\{[\text{Co}(2\text{-PC})_2\text{H}_2\text{O}]\}_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ (7), ve $\{[\text{Co}_{0,5}(2,5\text{-PDC})_2\text{Co}_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_4]\}_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ (8) Komplekslerinin Sentezi

1,492 mmol (0,250 g) 2,5- H_2PDC ; 1,493 mmol (0,372 g) $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; 1,492 mmol (0,275 g) BPE ve 20 mL deiyonize su karışımı, 30 mL'lik teflon bir kap içerisinde 160°C 'de 4 gün ısıtıldı. Kap, önce 80°C 'ye, sonra da oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Karışım süzülerek kırmızı kristaller elde edildi. Geriye kalan berrak turuncu renkli çözelti tekrar kristallenmeye bırakıldı. Çözeltiden önce turuncu daha sonra sarı kristaller toplandı (Şekil 2.6). Komplekslere ait fiziksel özellikler Tablo 2.1'de verilmiştir. **6** için: $(\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{Co}_2\text{N}_3\text{O}_8)$, (MW = 540,19). Hesaplanan %: C, 44,47; H, 2,24; Co, 21,82; N, 7,78. Bulunan %: C, 44,47; H, 2,25; Co, 21,86; N, 7,80. **7** için:

$(\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{CoN}_2\text{O}_6)$, (MW = 338,16). Hesaplanan %: C, 42,62; H, 3,28; Co, 17,43; N, 8,28. Bulunan %: C, 42,63; H, 3,28; Co, 17,43; N, 8,30. **8** için: $(\text{C}_7\text{H}_9\text{CoNO}_7)$, (MW = 278,08). Hesaplanan %: C, 30,23; H, 3,26; Co, 21,19; N, 5,04. Bulunan %: C, 30,23; H, 3,26; Co, 21,21; N, 5,07.

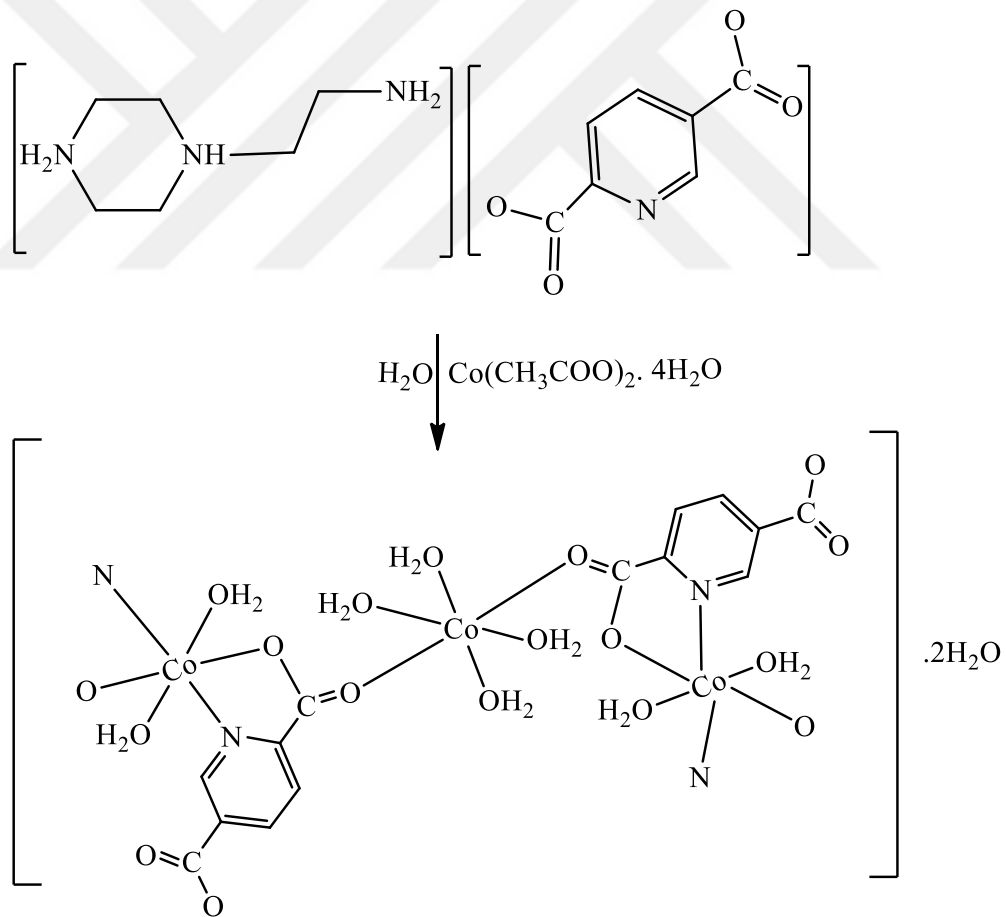
Şekil 2.6: $\{[(2,5\text{-PDC})\text{Co}(2,5\text{-PDC})\text{Co}(\text{BPE})_{1/2}]\}_n$ (**6**), $\{[\text{Co}(2\text{-PC})_2\text{H}_2\text{O}]\}_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**7**),
ve $\{[\text{Co}_{0,5}(2,5\text{-PDC})\text{Co}_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_4]\}_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**8**)



2.1.2.7. $[\text{Co}_2(2,5\text{-PDC})_2(\text{H}_2\text{O})_6].2\text{H}_2\text{O}$ (9) Kompleksinin Sentezi

1 mmol (0,167 g) 2,5-piridindikarboksilik asitin 15 mL sulu çözeltisi, 1 mmol (0,129 g) 2-(piperazin-1-il)etanamin'in (PPZEtNH₂) 15 mL saf sudaki çözeltisine ilave edildi. Üzerine 0,5 mmol (0,124 g) kobalt(II)asetat tetrahidratın sulu çözeltisi (10 mL) ilave edilerek karışım 25°C'de iki saat karıştırıldı. Oluşan katının çözünmesi için reaksiyon karışımı 40°C'de bir saat daha karıştırıldı. Daha sonra karışım süzüldü ve berrak turuncu çözelti kristallenmeye bırakıldı. Birkaç gün sonra turuncu renkli kristaller süzülerek havada kurutuldu. Komplekse ait fiziksel özellikler Tablo 2.1'de verilmiştir. (C₇H₁₃CoNO₉), (MW= 314,11). Hesaplanan %: C, 26,77; H, 4,17; Co, 18,76; N, 4,46. Bulunan %: C, 26,78; H, 4,17; Co,18,80; N, 4,49.

Şekil 2.7: $[\text{Co}_2(2,5\text{-PDC})_2(\text{H}_2\text{O})_6].2\text{H}_2\text{O}$ (9) Kompleksinin Sentezi



2.1.2.8. Sentezlenen Metal Komplekslerinin Tek Kristal X-Işını Kristallografi Çalışmaları

Komplekslerin kristal yapılarının belirlenmesi için gerekli tek kristal X-ışını verilerinin toplanması Prof. Dr. Onur ŞAHİN tarafından Bruker D8-Quest alan-detektör difraktometresi kullanılarak Sinop Üniversitesi X-Işınları Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Toplanan verilerin değerlendirilmesi ve yapı analizi Gazi Üniversitesi Öğretim Üyesi Prof. Dr. Musa SARI tarafından yapılmıştır.

Bileşikler için kristal verileri ve yapı iyileştirme parametreleri Tablo 3.1-3.9'da verilmiştir. Kompleksler için kristalografik veriler, 296 K'de grafit-monokromatik MoK α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) radyasyonu ile donatılmış Bruker D8-QUEST difraktometresinde toplanmıştır. Ampirik absorpsiyon düzeltmeleri, Bruker'in SADABS yazılımı kullanılarak, ampirik absorpsiyon düzeltmeleri çoklu tarama yoluyla yapıldı (Bruker, 2005). Bileşiklerin kristal yapıları doğrudan yöntemler (SHELXS-97) kullanılarak çözüldü ve iyileştirme F²'de (SHELXL-97) tam matris en küçük kareler yöntemleri kullanılarak yapıldı (Sheldrick, 2008). Hidrojen atomları idealleştirilmiş yerlere yerleştirildi ve C-H = 0,93-0,97 Å aralığında ve Uiso(H) = 1,2Ueq(C,N) ile ana atomları üzerinde sürmeye zorlandı. Su moleküllerinin hidrojen atomları, fark Fourier haritalarından dahil edildi ve 0,74(3)-0,94(6) Å'lık bir O-H mesafesi ile izotropik olarak rafine edildi. Moleküler çizimleri oluşturmak için Windows ORTEP-3 (Farrugia, 1997) ve MERCURY 3.8 (Macrae, vd., 2008) programları kullanıldı.

2.1.2.9. Antimikrobiyel Aktivite Çalışmaları

Bileşiklerin antibakteriyel ve antifungal çalışmaları Eskişehir Osmangazi Üniversitesinde Doç. Dr. Aysel Gülbandılar tarafından yapılmıştır.

Bileşiklerin antimikrobiyal özelliklerinin belirlenmesi için mikrodilüsyon duyarlılık testi kullanılmıştır ve bunun için gerekli olan *Enterococcus faecalis* (ATCC 29212) ve *Escherichia coli* (ATCC 25922) bakterileri Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Tıp Fakültesi'nden, *Bacillus subtilis*, *Listeria monocytogenes* (ATCC 7644), *Staphylococcus aureus* (NRRL B-767)}, *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 27853) bakterileri ve *Candida albicans* (F89) mayası Eskişehir Teknik Üniversitesi'nden temin edilmiştir.

Belirtilen bakteriler için kontrol bileşiği olarak Vankomisin, Levofloksasin, Kloromfenikol ve Sefepim kullanılmıştır. Bileşiklerin antifungal aktivitesi için kontrol bileşiği olarak da Flukonazol ve Ketokonazol bileşiği kullanılmıştır.

Sentezlenen bileşiklerinin, başlangıç maddelerinin ve referans ilaçlarının antibakteriyal ve antifungal aktivitelerinin belirlenmesinde; mikroorganizmaların gelişimini inhibe eden en düşük konsantrasyon değerinin (MİK) belirlenmesi amacıyla mikro-tüp seyreltme tekniği uygulanmıştır (Kaplancıklı vd., 2004; İlkimen vd., 2021; Büyükkıdan vd., 2021). Her bir mikroorganizma kültürü Müller Hinton Broth içinde, 37 °C'de bir gece inkübe edilmiş ve 15 mL çift kuvvetli Müller Hinton Broth (MBH) içeren tüplerde yaklaşık 10^8 kob/mL konsantrasyona (0,5 McFarland ile) ayarlanmıştır. Bileşiklerin dilüsyonları 1:1 oranında 1000 µL DMSO çözeltisi ve 1000 µL steril distile su ile hazırlanarak, 11 dilüsyon yapılmıştır. Daha sonra, steril 96 kuyucuklu mikro plakların 1'den 12'ye kadar olan yatay kuyucuklarının 12. sırasına yukarıdan aşağıya doğru olacak şekilde steril 100'er µL distile su ve yine yukarıdan aşağıya doğru olacak şekilde; daha önceden hazırlanan dilüsyonlardan sırasıyla 11, 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2, 1 nolu kuyucuklara 100'er µL ve yatay sıranın en son sırasındaki kuyucuklara ise; tek kuvvetli MHB besiyerinden 100'er µL alınarak aktarılmıştır (Kaplancıklı vd., 2007; İlkimen vd., 2022; Büyükkıdan vd., 2023). Son olarak her bir kuyucuğa mikroorganizma süspansiyonundan 100 µL ilave edilmiştir. Referans antibiyotik (bakteriler için, Sefepim, Vankomisin, Levofloksasin, Kloromfenikol ve maya için Flukonazol ve Ketokonazol) dilüsyonları da aynı şekilde gerçekleştirilmiştir. Plaklar 37 °C'de 24 saat inkübe edilmiş ve bulanıklığın (büyümenin) görülmediği en düşük konsantrasyon MİK olarak belirlenmiştir.



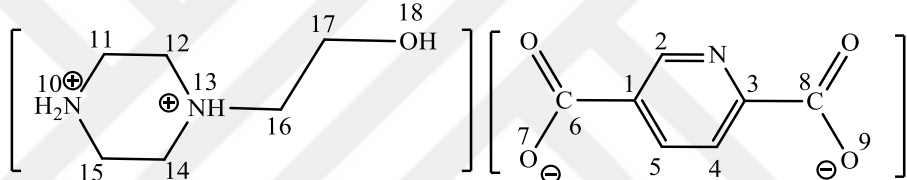
ÜÇÜNCÜ BÖLÜM
BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1 BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1.1. (H₂PPZEtOH)²⁺(2,5-PDC)²⁻ (1) Tuzunun ¹H NMR ve ¹³C NMR Spektrumları

(H₂PPZEtOH)²⁺(2,5-PDC)²⁻ (1) proton transfer tuzunun DMSO-d₆ içinde (25 °C) alınan ¹H NMR ¹³C NMR spektrumları sırasıyla Şekil 3.1 ve Şekil 3.2’de, kimyasal kayma değerleri ve eşleşme sabitleri Tablo 3.1’de verilmiştir.

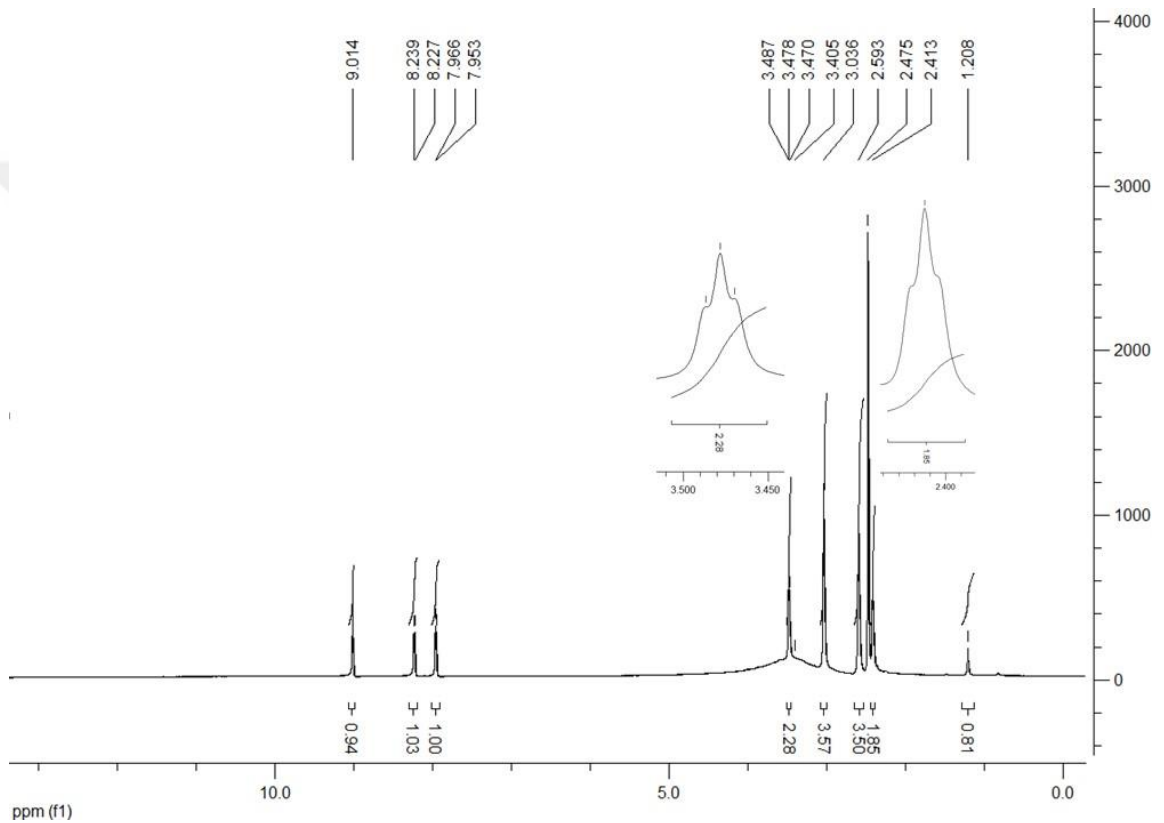
Tablo 3.1: Sentezlenen Proton Transfer Tuzu {(H₂PPZEtOH)²⁺(2,5-PDC)²⁻} (1) İçin NMR (¹H ve ¹³C) Spektrumlarının Kimyasal Kayma (ppm) Değerleri ve Eşleşme Sabitleri (Hz)

			
¹ H NMR		¹³ C NMR	
H ²	9,01 (1H, s)	C ⁸	167,36
H ⁵	8,23 (1H, d) (³ J _{H5-H4} = 7.54 Hz)	C ⁶	167,16
H ⁴	7,96 (1H, d) (³ J _{H4-H5} = 7.79 Hz)	C ³	150,13
H ¹⁷	3,47 (2H, t) (³ J _{H17-H16} = 5.06 Hz)	C ²	137,78
H ¹² -H ¹⁴	3.03 (4H, s)	C ⁵	123,99
H ¹¹ -H ¹⁵	2,59 (4H, s)	C ⁴	110,44
H ¹⁶	2,41 (2H, t) (³ J _{H16-H17} = 90.60 Hz)	C ¹	109,99
H ¹⁸	1,20 (1H, s)	C ¹⁷	60,28
		C ¹⁶	58,84
		C ¹² -C ¹⁴	50,55
		C ¹¹ -C ¹⁵	43,28

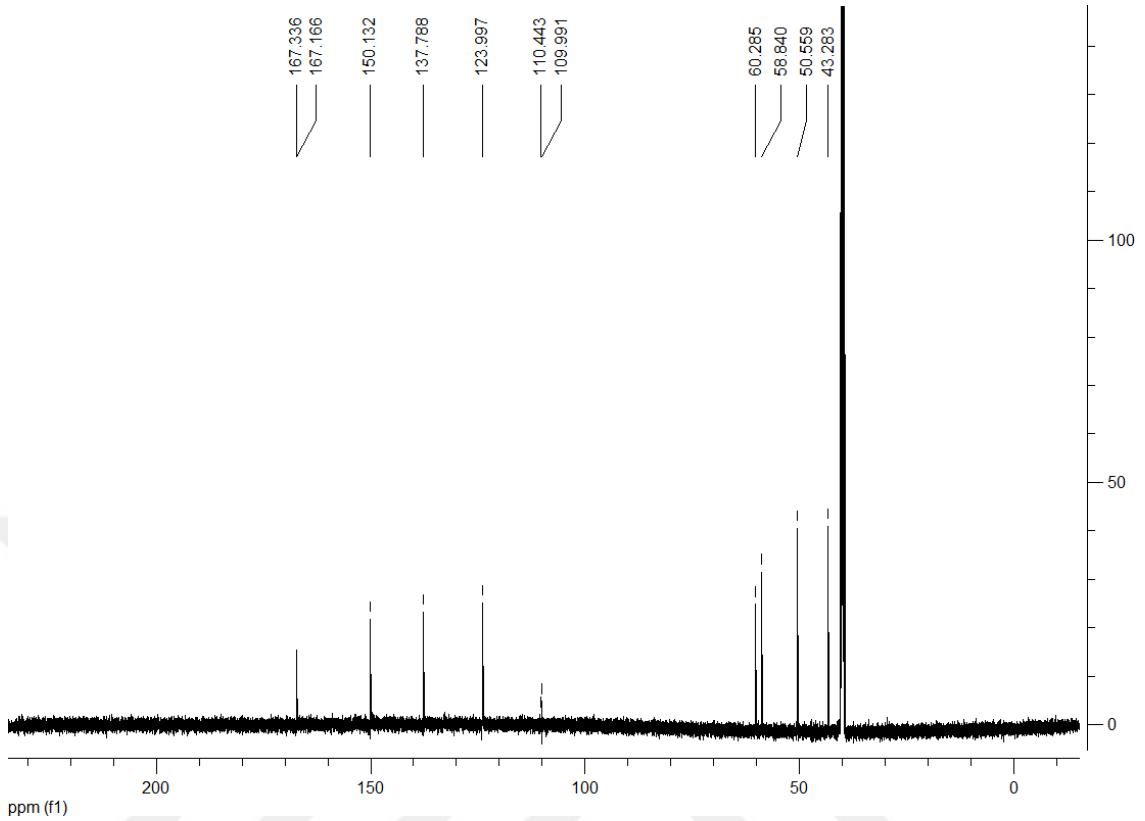
Proton transfer tuzunun ¹H NMR spektrumu iki farklı sinyal setinden oluşmaktadır. Spektrumun aromatik bölgesinde gözlenen ve her biri 1H şiddetinde olan üç sinyal tuzun anyonik bileşeni olan 2,5-PDC²⁻’ye aittir: 9,01 ppm’de gözlenen tekli sinyal H² protonuna aittir. H⁴ ve H⁵ protonlarından kaynaklanan ikili piklerden biri 7,96 ppm’de (³J_{H4-H5} = 7,79 Hz) diğeri ise 8,23 ppm (³J_{H5-H4} = 7,54 Hz) gözlenmiştir. Spektrumun alifatik bölgesindeki sinyaller tuzun katyonik (H₂PPZEtOH²⁺) bileşeninden ileri gelmektedir: Piperazin halka protonlarından kaynaklanan ve her biri 4H şiddetinde olan iki sinyal 3,03 ppm (H¹² ve H¹⁴) ve 2,59 ppm (H¹¹ ve H¹⁵)’de gözlenmiştir. Her biri

2H şiddetinde olan H^{16} ve H^{17} protonlarından kaynaklanan üçlü pik 2,41 ($^3J_{H^{16}-H^{17}} = 90.60$ Hz) ve 3,47 ppm ($^3J_{H^{16}-H^{17}} = 5,06$ Hz)'de rezonans olmuştur. 1,20 ppm'de gözlenen singlet ise OH (H^{18}) protonuna aittir. Tuzun anyonik bileşenindeki (2,5-PDC²⁻), H^7 ve H^9 protonları ile katyonik bileşenindeki ($H_2PPZEtOH^{2+}$) H^{10} ve H^{13} protonlarının ^1H NMR spektrumu almak için hazırlanan çözeltisindeki $H^{7,9} \leftrightarrow H^{10,13}$ tersinir tepkimesinden dolayı spektrumda gözlenmemiştir

Şekil 3.1: ($H_2PPZEtOH$)²⁺(2,5-PDC)²⁻ (1) Tuzunun ^1H NMR Spektrumu



Şekil 3.2: $(\text{H}_2\text{PPZEtOH})^{2+}(\text{2,5-PDC})^{2-}$ (1) Tuzunun ^{13}C NMR Spektrumu



Tuzun ^{13}C NMR spektrumunda gözlenen on sinyalin altısı tuzun anyonik ($2,5\text{-PDC}^{2-}$), bileşenine dördü de katyonik ($\text{H}_2\text{PPZEtOH}^{2+}$) bileşenine aittir (Şekil 3.2 ve Tablo 3.1). $2,5\text{-PDC}^{2-}$ halkasına bağlı C^8 ve C^6 karboksilat karbonlarına ait sinyaller sırasıyla 167,36 ve 167,16 ppm’de görülmüştür. Aromatik bölgede aromatik karbonlar sırasıyla, 150,13 ppm (C^3), 137,78 ppm (C^2), 123,99 ppm (C^5), 110,44 ppm (C^4) ve 109,99 ppm (C^1)’de gözlenmiştir. $\text{H}_2\text{PPZEtOH}^{2+}$ katyonundaki C^{17} ve C^{16} karbonlarına ait sinyaller sırasıyla, 60,28 ppm ve 58,84 ppm’de gözlenmiştir. İki eşdeğer $\text{C}^{12}\text{-C}^{14}$ ve $\text{C}^{11}\text{-C}^{15}$ halka karbonlarından kaynaklanan sinyaller ise 50,55 ve 43,28 ppm’de görülmüştür.

3.1.2. Komplekslerin Kristal Yapıları

3.1.2.1. $(\text{H}_2\text{PPZEtOH})[\text{Cu}(2,5\text{-PDC})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (2) Kompleksinin Kristal Yapısı

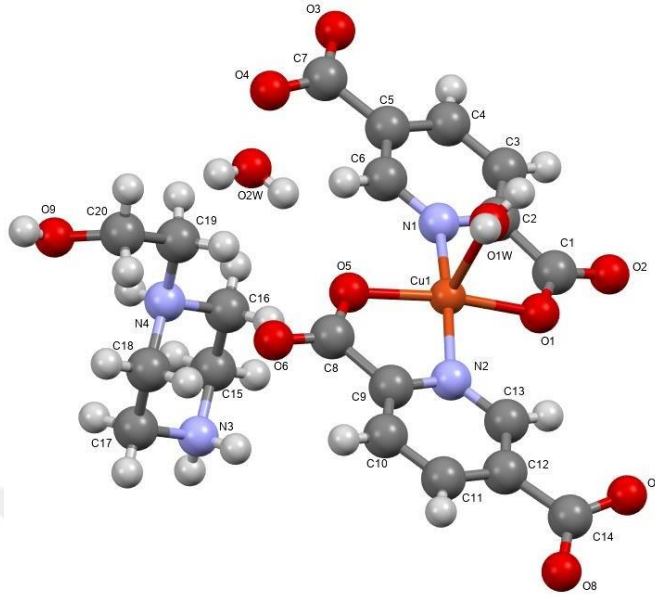
$(\text{H}_2\text{PPZEtOH})[\text{Cu}(2,5\text{-PDC})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (2) kompleksinin moleküler yapısı tek kristal X-ışını kırınımı analiziyle açıklanmıştır. Bileşiğin kristal yapısı Şekil 3.3’te ve

bileşiğe ait kristal veriler, bazı bağ açıları, bağ uzunlukları ve H-bağları sırasıyla Tablo 3.2 ve Tablo 3.3'te verilmiştir.

Tablo 3.2: $(\text{H}_2\text{PPZEtOH})[\text{Cu}(2,5\text{-PDC})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (2) Kompleksinin Kristal Verileri

	2
Kapalı Formülü	$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{CuN}_4\text{O}_{11}$
Molekül Kütlesi	562,00
Sıcaklık (K)	273(2)
Dalga Boyu (Å)	0,71073
Kristal sistemi, uzay grubu	Triklinik, P -1
Birim hücre boyutları (Å, °)	
a	8,6864(13)
b	10,8219(15)
c	12,6937(19)
α	85,471(5)
β	75,753(5)
γ	80,917(5)
V (Å ³)	1141,0(3)
Z	2
Soğurma katsayısı (mm ⁻¹)	1,028
$d_{\text{hesaplanan}}$ (mg /m ³)	1,636
F(000)	582
Kristal boyutları (mm)	0,16x0,15x0,14
θ veri toplama aralığı (°)	2,47 - 28,16
Indis aralıkları	-11≤h≤11, -14≤k≤14, -16≤l≤16
Toplanan yansıma sayısı	34731
Bağımsız yansıma sayısı	5660
Veri/parametreleri	4861/342
Refinement method	F ² de tam matris en küçük kareler
T _{min} , T _{max}	0,848, 0,866
Güvenilirlik Sabitleri [$I \geq 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0,0299 wR ₂ = 0,0730
Güvenilirlik Sabitleri (Bütün veriler)	R ₁ = 0,0381 wR ₂ = 0,0771
Uygunluk sabiti F ²	1,044
$\Delta\rho_{\text{min}}$, $\Delta\rho_{\text{max}}$ (eÅ ⁻³)	0,504 ve -0,377

Şekil 3.3: (H₂PPZEtOH)[Cu(2,5-PDC)₂(H₂O)].H₂O (2) Kompleksinin Molekül Yapısı



Kompleksin molekül yapısında Cu1 atomu, kare düzlemde birbirine *trans* iki tane 2,5-PDC²⁻ ligandının azot atomları ve 2-konumundaki karboksilat gruplarının birer oksijen atomuna ayrıca aksiyal konumda bir su molekülünün oksijen atomuna bağlanarak beş koordinasyonlu bir geometri oluşturur. Beş koordinasyonlu komplekslerde geometrinin üçgen çift piramit veya kare piramit olup olmadığı τ yapısal indeksinin hesaplanmasıyla belirlenir. Yapısal indeksini bulmak için, merkez atomu etrafındaki iki büyük açı olan α ve β ile $\tau = (\beta - \alpha)/60^\circ$ formülü kullanılır. Kare piramit geometrilerde τ değeri sıfıra yakinken, üçgen çift piramit geometrilerde bire yakındır (Addison vd., 1984). Cu1 merkezinin etrafında bozulmuş kare piramit geometriyi öneren yapısal parametre (τ) değeri 0,033 { $\alpha = 169,37(6)^\circ$ ve $\beta = 171,39(6)^\circ$ } olarak bulunmuştur. Tablo 3.4'te ölçülen bağ uzunluklarından Cu-O {Cu1-O1 = 1,9526(12) ve Cu1-O5 = 1,9493(12) Å} bağ uzunluklarının Cu-N {Cu1-N1 = 1,9800(13) ve Cu1-N2 = 1,9769(13) Å} bağ uzunluklarına göre daha kısa olduğu görüldü. Cu-N bağlarının daha uzun olmasının nedeni, piridin halkasındaki azot atomu üzerinde bulunan elektronların aromatik halka elektronları ile rezonansa girerek zayıf koordinasyon göstermesindendir. Kare düzlemdeki *trans*-bağ açıları O5-Cu1-O1 = 169,37(5) $^\circ$ ve N2-Cu1-N1 = 171,39(6) $^\circ$, cis-açılarından bazıları ise O5-Cu1-N2 = 83,40(5) $^\circ$ ve O1-Cu1-N2 = 95,50(5) $^\circ$ 'dir. Aksiyal konumda bulunan su molekülü ile düzlemdeki atomlar arasındaki açılar ise O1-Cu1-O1w = 94,49(6) $^\circ$, O5-Cu1-O1w = 96,14(6) $^\circ$ ve N1-Cu1-O1w = 93,76(6) $^\circ$ 'dir. Ölçülen bağ uzunlukları ve bağ açılarından Cu(II) iyonu çevresindeki geometrinin

bozulmuş kare piramit olduğu anlaşılmaktadır. $(\text{H}_2\text{PPZEtOH})[\text{Cu}(\text{2,5-PDC})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (2) kompleksinde akua ligandının hidrojen atomları ile 2,5-PDC²⁻ ligandının bağ yapmayan karboksil grubunun oksijen atomu arasındaki molekül içi H-bağı yapıyı daha kararlı hale getirmektedir. $\text{H}_2\text{PPZEtOH}^{2+}$ ile 2,5-PDC²⁻ ligandı arasındaki ayrıca bu iyonların koordine olmayan su molekülleri arasındaki moleküller arası hidrojen bağları, kristal yapıların stabilize edilmesinde önemli bir rol oynar. Komplekslerdeki D-H...A açıları ve H...A ile D...A mesafeleri, zayıf ve güçlü H-bağlarının varlığını gösterir (Tablo 3.7).

Tablo 3.3: $(\text{H}_2\text{PPZEtOH})[\text{Cu}(\text{2,5-PDC})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (2) Kompleksi İçin Bazı Bağ Uzunlukları (Å), Bağ Açıları (°) ve H-Bağları

Bağ uzunlukları					
Cu1-O1	1,9526(12)	Cu1-N1	1,9800(13)	Cu1-O1w	2,2313(15)
Cu1-O5	1,9493(12)	Cu1-N2	1,9769(13)		
Bağ açıları					
O1-Cu1-N1	83,50(5)	O5-Cu1-O1	169,37(5)	O5-Cu1-O1w	96,14(6)
O1-Cu1-N2	95,50(5)	O5-Cu1-N1	96,00(5)	N2-Cu1-N1	171,39(6)
O1-Cu1-O1w	94,49(6)	O5-Cu1-N2	83,40(5)	N1-Cu1-O1w	93,76(6)
Hidrojen bağları					
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<D-H...A	
O9-H9...O4	0,82	1,93	2,745(2)	1172,0 ⁱ	
N3-H3B...O3	0,89	1,79	2,6720(19)	168,6 ⁱⁱ	
N3-H3A...O2w	0,89	1,94	2,783(2)	156,7 ⁱⁱⁱ	
O1w-H1B...O6	0,816(10)	1,941(12)	2,7232(19)	160(2) ^{iv}	
O2w-H2A...O2	0,826(9)	2,081(12)	2,8765(19)	162(2) ^v	
O1w-H1A...O8	0,815(10)	1,942(13)	2,7198(18)	160(3) ^{vi}	
O2w-H2B...O7	0,759(9)	2,008(10)	2,759(2)	170(3) ^{vii}	

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

3.1.2.2. $(\text{H}_2\text{PPZEtNH}_2)\{[\text{Cu}_{0.5}(\text{2,5-PDC})_2\text{Cu}_{0.5}(\text{H}_2\text{O})]\}_n\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (3) Kompleksinin Kristal Yapısı

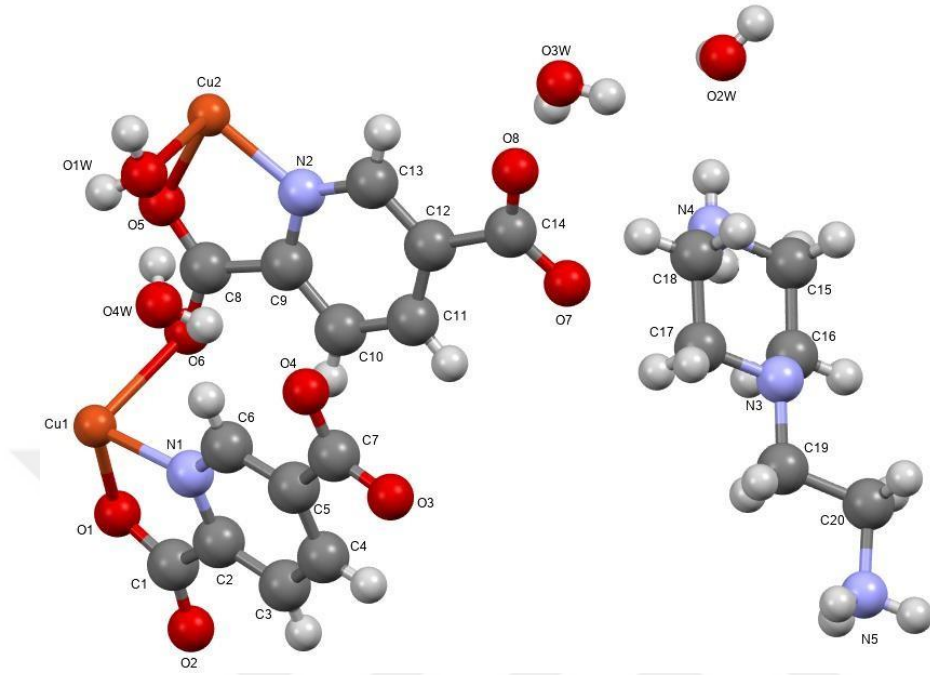
$(\text{H}_2\text{PPZEtNH}_2)\{[\text{Cu}_{0.5}(\text{2,5-PDC})_2\text{Cu}_{0.5}(\text{H}_2\text{O})]\}_n\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (3) kompleksinin atom numaralarını içeren asimetrik birimi, Şekil 3.4, molekül yapısı Şekil 3.5 ve iki boyutlu yapı, Şekil 3.6'da, kristal verileri Tablo 3.4'te ve bazı bağ uzunlukları, bağ açıları ve H-bağları Tablo 3.5'te verilmiştir.

Tablo 3.4: $(H_2PPZEtNH_2)\{[Cu_{0.5}(2,5-PDC)_2Cu_{0.5}(H_2O)]\}_n \cdot 3H_2O$ (3)**Kompleksinin Kristal Verileri**

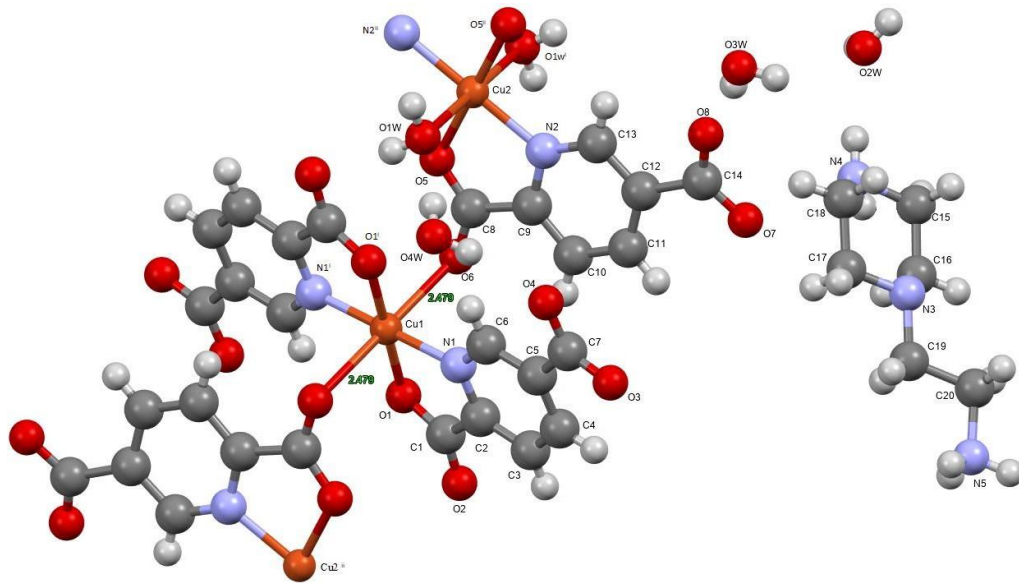
	3
Kapalı Formülü	$C_{20}H_{31}CuN_5O_{12}$
Molekül Kütlesi	597,05
Sıcaklık (K)	273(2)
Dalga Boyu (Å)	0,71073
Kristal sistemi, uzay grubu	Triklinik, P -1
Birim hücre boyutları (Å, °)	
a	8,752(2)
b	10,796(3)
c	14,348(4)
α	71,278(9)
β	85,193(9)
γ	79,851(9)
V (Å ³)	1263,3(6)
Z	2
Soğurma katsayısı (mm ⁻¹)	0,937
$d_{\text{hesaplamalı}}$ (mg /m ³)	1,570
F(000)	622
Kristal boyutları (mm)	0,15x0,13x0,11
θ veri toplama ağırlığı (°)	2,37 - 28,26
Indis aralıkları	-11≤h≤11, -14≤k≤14, -19≤l≤19
Toplanan yansıma sayısı	49601
Bağımsız yansıma sayısı	6354
Veri/parametreleri	5263/387
Refinement method	F ² 'de tam matrisen küçük kareler
T _{min} , T _{max}	0,869, 0,902
Güvenirlilik Sabitleri [$I \geq 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0,0307 wR ₂ = 0,0781
Güvenirlilik Sabitleri (Bütün veriler)	R ₁ = 0,0401 wR ₂ = 0,0835
Uygunluk Sabiti F ²	1,031
$\Delta\rho_{\text{min}}, \Delta\rho_{\text{max}}$ (e Å ⁻³)	0,514 ve -0,390

Kompleksin asimetrik birimi iki farklı Cu(II) iyonu, iki tane 2,5- PDC²⁻ anyonu, bir tane H₂PPZEtNH₂²⁺ katyonu, bir tane koordine ve üç tane de koordine olmayan su molekülü içermektedir (Şekil 3.4). Kompleks triklinik, P-1 uzay sisteminde kristalleşir. Bileşik 3'ün yapısı her ikisi de oktahedral geometriye sahip altı koordineli iki kompleks iyondan, tamamlayıcı iyon olarak H₂PPZEtNH₂²⁺ ve üç tane hidrat su molekülünden oluşur. İki bağımsız Cu(II) (Cu1 ve Cu2) iyonu içeren komplekste köprü oluşturan iki dişli karboksilatlar çift taraflı bir yapı oluşturarak ilginç sonsuz iki boyutlu (2D) bir ağ sergiler (Şekil 3.6).

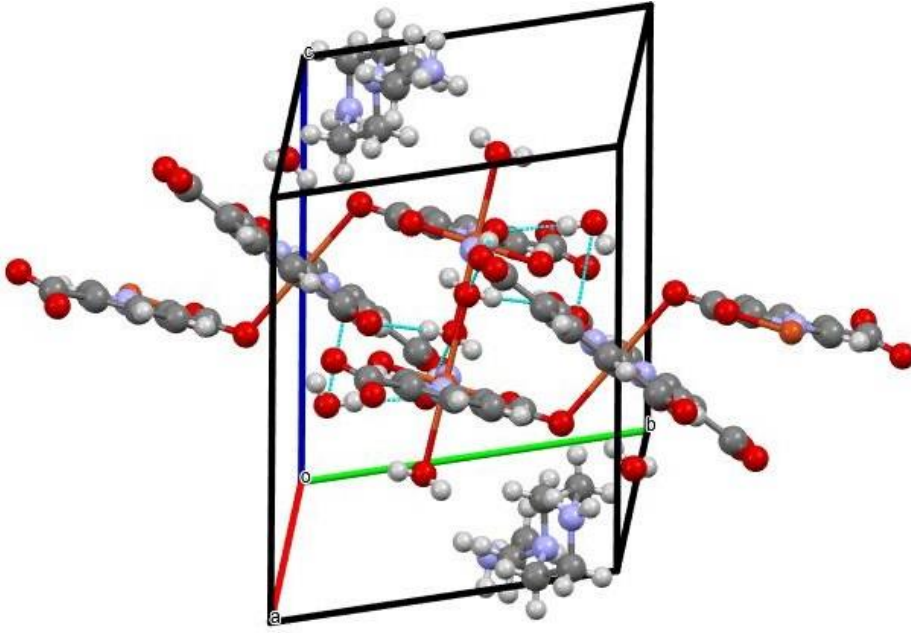
Şekil 3.4: $(\text{H}_2\text{PPZEtNH}_2)\{[\text{Cu}_{0.5}(2,5\text{-PDC})_2\text{Cu}_{0.5}(\text{H}_2\text{O})]\}_n \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (3) Kompleksinin Asimetrik Birimi



Şekil 3.5: $(\text{H}_2\text{PPZEtNH}_2)\{[\text{Cu}_{0.5}(2,5\text{-PDC})_2\text{Cu}_{0.5}(\text{H}_2\text{O})]\}_n \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (3) Kompleksinin Simetrik Birimi



Şekil 3.6: Kompleks 3'ün İki-Boyutlu (2D) Yapısı



Koordinasyon polimerindeki bakır(II) iyonları, iki dişli 2,5-PDC²⁻ grupları tarafından köprülenir (Şekil 3.4). Cu1 atomunun koordinasyon merkezi, iki dişli olarak davranan 2,5-PDC²⁻ halkasının azot (N1 ve N1ⁱ) ve 2-konumundaki karboksilat gruplarının negatif yüklü birer oksijen (O1 ve O1ⁱ) atomundan ayrıca komşu iki 2,5-PDC²⁻ anyonunun 2-konumundaki karboksilat gruplarındaki iki oksijen (O6 ve O6ⁱ) atomundan oluşur. Cu2 atomu ise, iki 2,5-PDC²⁻ halkasının azot (N2 ve N2ⁱⁱ) ve Cu1 atomuna koordine olan 2-konumundaki karboksilat gruplarının oksijen atomlarına ayrıca iki su molekülünün oksijen atomuna bağlanarak altı koordinasyonlu geometriyi oluşturur. Cu1 atomu ile 2,5-PDC²⁻ halkasındaki Cu1-N1{1,9827(13) Å} ve karboksilat oksijen atomu arasındaki Cu1-O1 {1,9407(11) Å} bağ uzunlukları karşılaştırıldığında Cu1-N1 bağının daha uzun olduğu görülmüştür. İki kompleksin Cu1-O6 ve Cu1-O6ⁱ bağları aracılığıyla birbirine bağlandığı ve köprü konumunda olan bu bağ uzunlukları 2,479 Å olarak ölçülmüştür. Cu2 atomu ile 2,5-PDC²⁻ halkasındaki N2 atomu {Cu2-N2 = 1,9733(13) Å} ve karboksilat oksijen atomu arasındaki {Cu2-O5 = 1,9508(12) Å} bağ uzunlukları karşılaştırıldığında Cu2-N2 bağının daha uzun olduğu görülmüştür. Cu-N bağlarının daha uzun olmasının nedeni, piridin halkasındaki azot atomu üzerinde bulunan elektronların aromatik halka elektronları ile rezonansa girerek zayıf koordinasyon göstermesidir. Cu1 çevresindeki O1-Cu1-O1ⁱ ve N1-Cu1-N1ⁱ trans-açıları 180,0°; O1-Cu1-N1 ve O1-Cu1-N1ⁱ cis-açıları sırasıyla 83,62(5)° ve

96,38(5)°'dir. Cu₂ çevresindeki O5-Cu2-O5ⁱⁱ ve N2-Cu2-N2ⁱⁱ trans-açıları da yine 180,0°; O5-Cu2-N2 ve O5-Cu2-N2ⁱ cis-açıları sırasıyla 83,88(5)° ve 96,12(5)° 'dir (Tablo 3). (H₂PPZEtNH₂){[Cu_{0.5}(2,5-PDC)₂Cu_{0.5}(H₂O)]_n·3H₂O (3) kompleksinin koordinasyon küresi dışında yer alan H₂PPZEtNH₂²⁺ katyonu ile PDC²⁻ ligandı arasında N-H...O ve bu yapıların su molekülleri arasındaki N-H...O ve O-H...O hidrojen bağları iki boyutlu bir molekül oluşturmaktadır (Tablo 3.5).

Tablo 3.5: (H₂PPZEtNH₂){[Cu_{0.5}(2,5-PDC)₂Cu_{0.5}(H₂O)]_n·3H₂O (3) Kompleksi İçin Bazı Bağ Uzunlukları (Å), Bağ Açıları (°) ve H-Bağları

Bağ uzunlukları					
Cu1-O1	1,9407(11)	Cu1-O1 ⁱ	1,9407(11)	Cu2-N2	1,9733(13)
Cu1-N1	1,9827(13)	Cu2-O5	1,9508(12)	Cu2-N2 ⁱⁱ	1,9734(13)
Bağ açıları					
O1-Cu1-N1	83,62(5)	O1-Cu1-N1 ⁱ	96,38(5)	O5-Cu2-N2 ⁱ	96,12(5)
O1-Cu1-O1 ⁱ	180,0	N1-Cu1-N ⁱ	180,0	O5 ⁱⁱ -Cu2-N2 ⁱⁱ	83,88(5)
O1-Cu1-N1 ⁱ	96,38(5)	O5-Cu2-N2	83,88(5)	O5-Cu2-N2 ⁱⁱ	96,14(5)
O1 ⁱ -Cu1-N1 ⁱ	83,61(6)	O5-Cu2-O5 ⁱⁱ	180,0	N2-Cu2-N2 ⁱⁱ	180,0
Simetri kodları: (i) -x+2, -y, -z+1; (ii) -x+2,-y+1,-z+1					
Hidrojen bağları					
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<D-H...A	
O3w-H3A...O8	0,831(10)	2,003(13)	2,820(2)	167(3)	
O4w-H4C...O4	0,818(10)	1,957(11)	2,770(2)	172(3)	
O4w-H4D...O1w	0,84(3)	1,93(3)	2,764(2)	174(3)	
O1w-H1A...O2	0,80(3)	2,01(3)	2,807(2)	174(3) ⁱ	
N5-H5B...O3	0,89	1,88	2,747(2)	163,7 ⁱⁱ	
O2w-H2B...O1	0,75(4)	2,38(3)	2,960(2)	135(3) ⁱⁱⁱ	
O2w-H2B...O6	0,75(4)	2,46(3)	3,079(3)	140(3) ⁱⁱⁱ	
O1w-H1B...O7	0,85(3)	1,95(3)	2,791(2)	168(3) ^{iv}	
O2w-H2A...O4w	0,77(3)	2,09(3)	2,855(3)	174(3) ^v	

3.1.2.3. {[Cu(BPE)(H₂O)][Cu(2,5-PDC)₂]}_n (4) Kompleksinin Kristal Yapısı

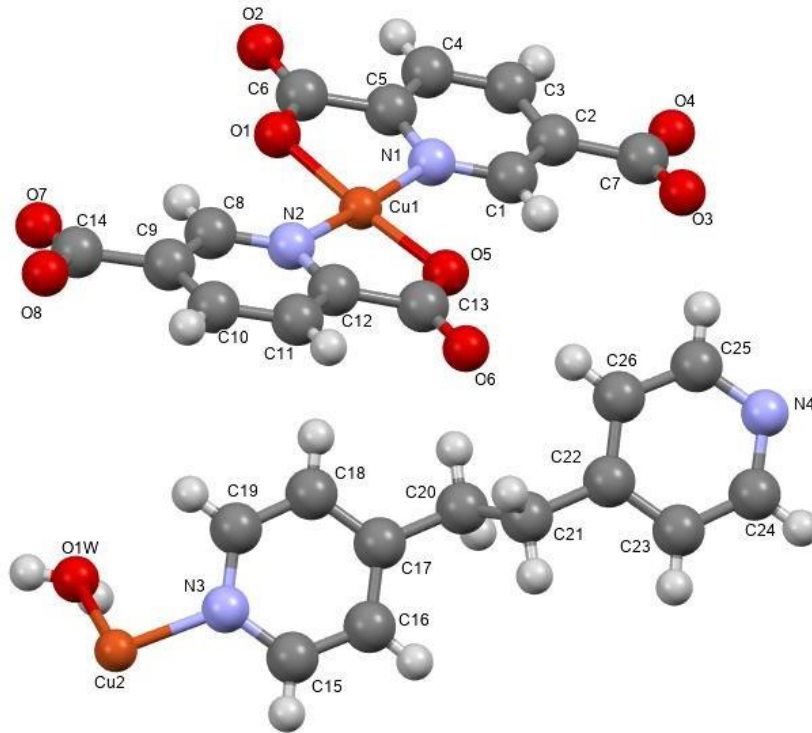
{[Cu(BPE)(H₂O)][Cu(2,5-PDC)₂]}_n (4) kompleksinin asimetrik birimi Şekil 3.7’de atom numaralarını içeren molekül yapısı Şekil 3.8’de ve polimerik yapısı Şekil 3.8’da, kristal verileri Tablo 3.6’da, bazı bağ uzunlukları, bağ açıları ve H-bağları Tablo 3.7’de verilmiştir.

Tablo 3.6: {[Cu(BPE)(H₂O)][Cu(2,5-PDC)₂]}_n (4) Kompleksinin Kristal Verileri

	4
Kapalı Formülü	C ₂₆ H ₂₀ Cu ₂ N ₄ O ₉
Molekül Kütlesi	659,56
Sıcaklık (K)	273(2)
Dalga Boyu (Å)	0,71073
Kristal sistemi, uzay grubu	Monoklinik, P 21/n
Birim hücre boyutları (Å, °)	
a	7,6855(9)
b	24,787(3)
c	13,1494(15)
α	90,0
β	90,782(4)
γ	90,0
V (Å ³)	2504,7(5)
Z	4
Soğurma katsayısı (mm ⁻¹)	1,763
d _{hesaplamaları} (mg/m ³)	1,749
F(000)	1336
Kristal Boyutları (mm)	0,18x0,16x0,13
θ veri toplama ağırlığı (°)	2,26 - 28,24
Indis aralıkları	-9≤h≤10, -33≤k≤32, -17≤l≤17
Toplanan yansıma sayıları	62364
Bağımsız yansıma sayısı	6238
Veri/parametreleri	5386/378
Refinement method	F ² de tam matris en küçük kareler
T _{min} , T _{max}	0,735, 0,795
Güvenirlilik Sabitleri [I≥2σ(I)]	R ₁ = 0,0558 wR ₂ = 0,1275
Güvenirlilik Sabitleri (Bütün veriler)	R ₁ = 0,0650 wR ₂ = 0,1316
Uygunluk sabiti F ²	1,164
Δ _{pmin} , Δ _{pmax} (e Å ⁻³)	0,634 ve -0,973

$\{[\text{Cu}(\text{BPE})(\text{H}_2\text{O})][\text{Cu}(\text{2,5-PDC})_2]\}_n$ (**4**) kompleksi monoklinik P21/n uzay grubunda kristallenmiştir. Kompleksin (**4**) asimetrik birimi Şekil 3.6’da gösterilmiştir.

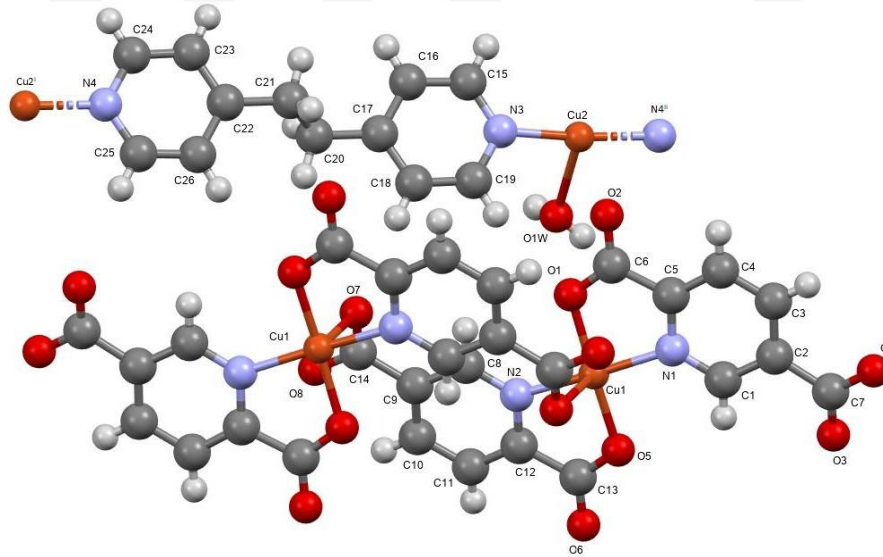
Şekil 3.7: $\{[\text{Cu}(\text{BPE})(\text{H}_2\text{O})][\text{Cu}(\text{2,5-PDC})_2]\}_n$ (**4**) Kompleksinin Asimetrik Birimi



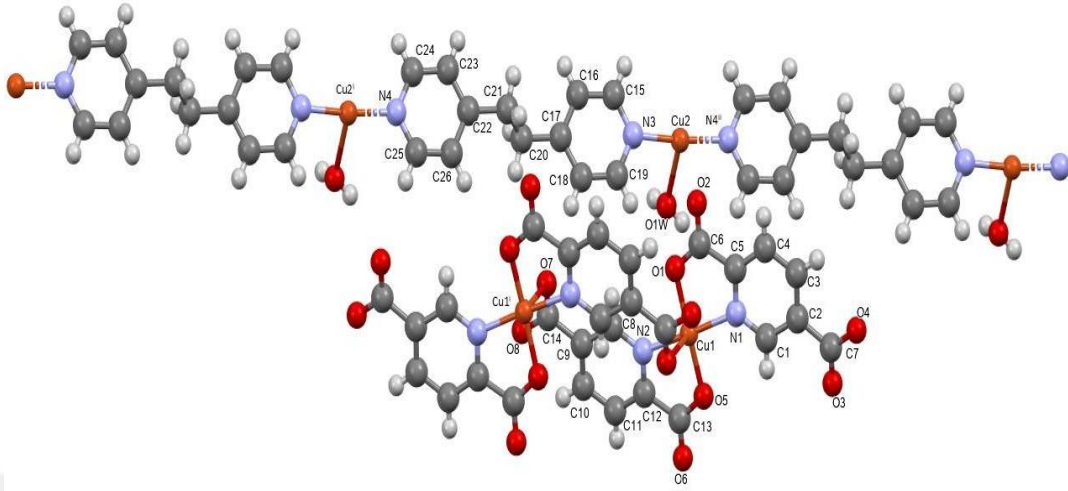
Bileşiğın (4) hem katyonu hem de anyonu polimerik kompleks iyondan oluşmaktadır. $\{[\text{Cu}(\text{BPE})(\text{H}_2\text{O})]\}^{2+}_n$ polimerik birimlerinden oluşan katyonik kompleksin molekül yapısında, merkez atomu (Cu2) iki tane BPE ligandının birer azot atomuna ve bir tane desu molekülüne koordine olarak üç koordinasyonlu T-şekilli bir geometri oluşturmuştur (Şekil 3.7). Polimerik anyonik $[\text{Cu}(\text{2,5-PDC})_2]^{2-}$ kompleksin simetrik yapısında Cu1 ve Cu1ⁱ iyonlarının her biri, iki tane 2,5-PDC²⁻ ligandının azot ve 2-konumundaki karboksilat gruplarının birer oksijen atomuna ekvatoryal düzlemde bağlanırlar. Ayrıca metal merkezlerinin (Cu1 ve Cu1ⁱ) her biri diğeri 2,5-PDC²⁻ ligandındaki 5- konumunda bulunan bir karboksilat oksijen atomuna aksiyal konumda bağlanarak beş koordinasyonlu kare piramit geometriyi oluşturmuşlardır. Beş koordinasyonlu komplekslerde geometrinin üçgen çift piramit veya kare piramit olup olmadığı τ yapısal indeksinin hesaplanmasıyla belirlenir. Yapısal indeksini bulmak için, merkez atomu etrafındaki iki büyük açı olan α ve β ile $\tau = (\beta - \alpha)/60^\circ$ formülü kullanılır. Kare piramit geometrilerde τ değeri sıfıra yakinken, üçgen çift piramit geometrilerde

bire yakındır (Addison, vd., 1984). Bakır merkezlerinin etrafında bozulmuş kare piramit geometriyi öneren yapısal parametre (τ) değeri $0,017 \{ \alpha = 174,61(12)^\circ$ ve $\beta = 175,63(12)^\circ \}$ olarak bulunmuştur. 2,5-PDC²⁻ ligandındaki azot atomu ile Cu1 arasındaki bağ uzunlukları Cu1-N1 = 1,975(3) Å ve Cu1-N2 = 1,967(3) Å'dur. PDC²⁻ ligandının karboksilat oksijen atomu ile Cu1 arasındaki bağ uzunlukları ise Cu1-O1 = 1,962(3) Å ve Cu1-O5 = 1,955(3) Å'dur. Cu1 atomu çevresindeki O1-Cu1-N1 ve O5-Cu1-N1 bağ açıları ise sırasıyla 83,49(11)° ve 96,93(11)°'dir. Katyonik kompleksteki Cu2 atomu ile BPE ligandındaki azot (N3) ve su molekülünün oksijen (O1w) atomları arasındaki bağ uzunlukları sırasıyla 1,903(3) Å ve 2,340(5) Å'dur. Cu2 çevresindeki N3-Cu2-O1w = 93,16(17)° ile N4ⁱⁱ- Cu2- N3 = 174,36(15)° bağ açılarından katyonik kompleksin bozulmuş T-şekilli geometriye sahip olduğu anlaşılmaktadır. N-verici atomlar ile metal merkezleri (Cu1ve Cu2) arasındaki ortalama bağ uzunlukları karşılaştırıldığında, Cu-N(2,5-PDC²⁻) bağ uzunluğunun Cu-N(BPE) bağ uzunluğundan daha uzun olduğu görüldü. [Cu(BPE)(H₂O)]²⁺ katyonik kompleksindeki aqua ligandı ile anyonik [Cu(2,5-PDC)₂]²⁻ kompleksindeki karboksilat oksijen atomları ile arasındaki H-bağları yapıyı kararlı hale getirmektedir.

Şekil 3.8: {[Cu(BPE)(H₂O)][Cu(2,5-PDC)₂]}_n (4) Kompleksinin Molekül Yapısı



Şekil 3.9: {[Cu(BPE)(H₂O)][Cu(2,5-PDC)₂]}_n (**4**) Kompleksinin Polimerik Yapısı



Tablo 3.7: {[Cu(BPE)(H₂O)][Cu(2,5-PDC)₂]}_n (**4**) Kompleksi İçin Bazı Bağ Uzunlukları (Å), Bağ Açıları (°) ve H-Bağları

Bağ uzunlukları					
Cu1-O1	1,962(3)	Cu1-N2	1,967(3)	Cu2-N4 ⁱⁱ	1,900(3)
Cu1-O5	1,955(3)	Cu2-N3	1,903(3)		
Cu1-N1	1,975(3)	Cu2-O1w	2,340(5)		
Bağ açıları					
O1-Cu1-N1	83,49(11)	O5-Cu1-N1	96,93(11)	N3-Cu2-O1w	93,16(17)
O1-Cu1-N2	95,60(11)	O5-Cu1-N2	83,57(11)	N4 ⁱⁱ -Cu2-N3	174,36(15)
O5-Cu1-O1	174,61(12)	N2-Cu1-N1	175,63(12)	N4 ⁱⁱ -Cu2-O1w	92,40(17)
Simetri kodları: (ii) x, y, z+1,					
Hidrojen bağları					
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<D-H...A	
O1w-H1B...O3 ⁱⁱ	0,831(10)	2,3(2)	2,927(7)	137(29)	
O1w-H1A...O2 ^{vi}	0,832(11)	2,59(4)	3,369(9)	157(8)	
O1w-H1A...O8 ^{vii}	0,832(11)	2,74(9)	2,877(6)	91(6)	

Simetri kodları:(ii) x, y, z+1; (vi) -x, -y+1, -z+1; (vii) x-1, y, z.

3.1.2.4. (H₂BPE){[Cu(2,3-PDC)₂]}_n (5) Kompleksinin Kristal Yapısı

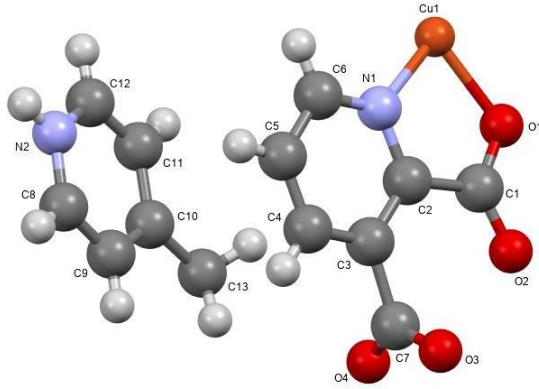
(H₂BPE){[Cu(2,3-PDC)₂]}_n (5) kompleksinin asimetric birimi Şekil 3.10’da, atom numaralarını içeren molekül yapısı Şekil 3.11’de ve polimerik yapısı Şekil 3.12’de, kristal verileri Tablo 3.8’de, bazı bağ uzunlukları, bağ açıları ve H-bağları Tablo 3.9’da verilmiştir.

Kompleksin asimetric birimi bir tane Cu(II) iyonu, bir tane H₂BPE²⁺ iyonunun yarısını ve bir tane de PDC²⁻ iyonu içermektedir (Şekil 3.10).

Tablo 3.8: (H₂BPE){[Cu(2,3-PDC)₂]}_n (5) Kompleksinin Kristal Verileri

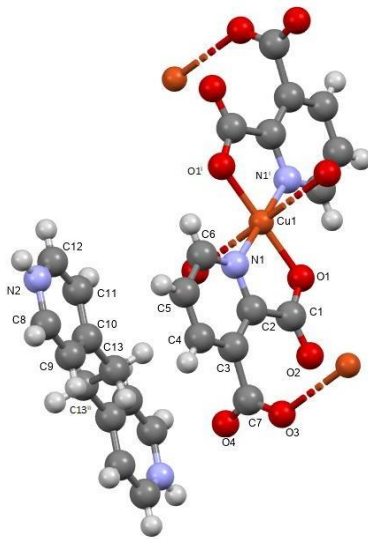
	5
Kapalı Formülü	C ₂₆ H ₁₈ CuN ₄ O ₈
Molekül Kütlesi	577,99
Sıcaklık (K)	273(2)
Dalga Boyu (Å)	0,71073
Kristal sistemi, uzay grubu	Triklinik, P -1
Birim hücre boyutları (Å, °)	
a	6,1219(9)
b	8,0495(13)
c	12,436(2)
α	72,047(6)
β	82,471(6)
γ	87,627(5)
V (Å ³)	577,96(16)
Z	1
Soğurma Katsayısı (mm ⁻¹)	1,008
d _{hesaplamaları} (mg /m ³)	1,661
F(000)	295
Kristal boyutları (mm)	0,14x0,11x0,09
θ veri toplama ağırlığı (°)	2,66 - 24,12
Indis aralıkları	-8≤h≤8, -10≤k≤10, -16≤l≤16
Toplanan yansıma sayıları	24781
Bağımsız yansıma sayısı	2895
Veri/parametleri	2246/182
Refinement method	F ² ’de tam matris en küçük kareler
T _{min} , T _{max}	0,875, 0,913
Güvenirlilik Sabitleri [I≥2σ(I)]	R ₁ = 0,0463 wR ₂ = 0,1215
Güvenirlilik Sabitleri (Bütün veriler)	R ₁ = 0,0692 wR ₂ = 0,1349
Uygunluk sabiti F ²	1,058
Δρ _{min} , Δρ _{max} (e Å ⁻³)	0,797 ve -0,375

Şekil 3.10: $(\text{H}_2\text{BPE})\{[\text{Cu}(\text{2,3-PDC})_2]\}_n$ (5) Kompleksinin Asimetrik Birimi

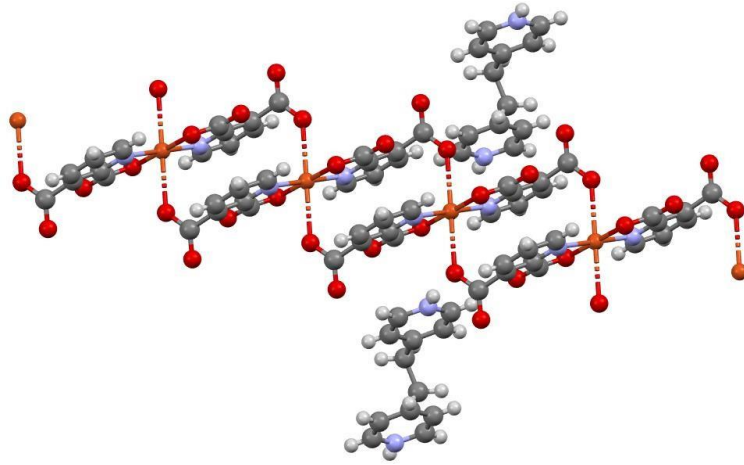


Kompleksin simetrik biriminde Cu(II) iyonu iki tane $2,3\text{-PDC}^{2-}$ iyonunun iki azot ve 2-konumundaki karboksilat gruplarının birer oksijen atomuna ayrıca iki tane komşu $2,3\text{-PDC}^{2-}$ ligandının 3-konumlarındaki karboksilat gruplarının birer oksijen atomuna aksiyal konumda bağlanarak oktahedral geometriye sahip 1-boyutlu (1D) polimerik yapıyı oluşturmuştur. Kompleksin simetrik biriminde $\text{H}_2\text{BPE}^{2+}$ ligandı tamamlayıcı iyon olarak bulunmaktadır. Cu1 atomunun $2,3\text{-PDC}^{2-}$ ligandındaki azot atomu ve karboksilat grubunun oksijen atomu arasındaki bağ uzunlukları $\text{Cu1-N1} = 1,973(2)$ ve $\text{Cu1-O1} = 1,9445(19)$ Å'dur. Cu1 atomu çevresindeki bağ açıları ise $\text{O1-Cu1-N1} = 83,88(8)^\circ$, $\text{O1-Cu1-N1}^i = 96,12(8)^\circ$, $\text{O1-Cu1-O1}^i = 180,0^\circ$ ve $\text{N1-Cu1-N1}^i = 180,0^\circ$ 'dir.

Şekil 3.11: $(\text{H}_2\text{BPE})\{[\text{Cu}(\text{2,3-PDC})_2]\}_n$ (5) Kompleksinin Molekül Yapısı



Şekil 3.12: $(\text{H}_2\text{BPE})\{[\text{Cu}(2,3\text{-PDC})_2]\}_n$ (**5**) Kompleksinin Polimerik Yapısı



Tablo 3.9: $(\text{H}_2\text{BPE})\{[\text{Cu}(2,3\text{-PDC})_2]\}_n$ (**5**) Kompleksi İçin Bazı Bağ Uzunlukları (Å), Bağ Açıları (°) ve H- Bağları

Bağ uzunlukları					
Cu1-O1	1,9445(19)	Cu1-O1 ⁱ	1,9445(19)		
Cu1-N1	1,973(2)	Cu1-N1 ⁱ	1,973(2)		
Bağ açıları					
O1-Cu1-N1	83,88(8)	O1-Cu1-N1 ⁱ	96,12(8)	N1-Cu1-N1 ⁱ	80,0
O1-Cu1-O1 ⁱ	180,0	O1 ⁱ -Cu1-N1 ⁱ	83,88(8)		
Simetri kodları: (i) -x, -y, -z+1,					
Hidrojen bağları					
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<D-H...A	
O2w-H2...O3	0,6	1,82	2,658(3)	163,1 ⁱⁱⁱ	
Simetri kodları: (iii) x-1, y+1, z.					

Moleküller arasındaki hidrojen bağı, kristal oluşumlarını sürdürmek için çok önemlidir. Kristal yapıdaki moleküllerarası hidrojen bağları, kristal yapıların stabilize edilmesinde önemli bir rol oynar. Komplekslerdeki D-H...A açıları ve H...A ile D...A mesafeleri, zayıf ve güçlü H-bağlarının varlığını gösterir (Tablo 3.9).

3.1.2.5. $\{[(2,5\text{-PDC})\text{Co}(2,5\text{-PDC})\text{Co}(\text{BPE})_{1/2}]\}_n$ (**6**) Kompleksinin Kristal Yapısı

2,5-H₂PDC ve BPE bileşiklerinin Co(II) metal tuzu varlığında 160 °C’de 4 gün hidrotermal koşullar altında ısıtılması sonucunda **6**, **7** ve **8** kompleksleri aynı çözelti ortamında elde edilmiştir.

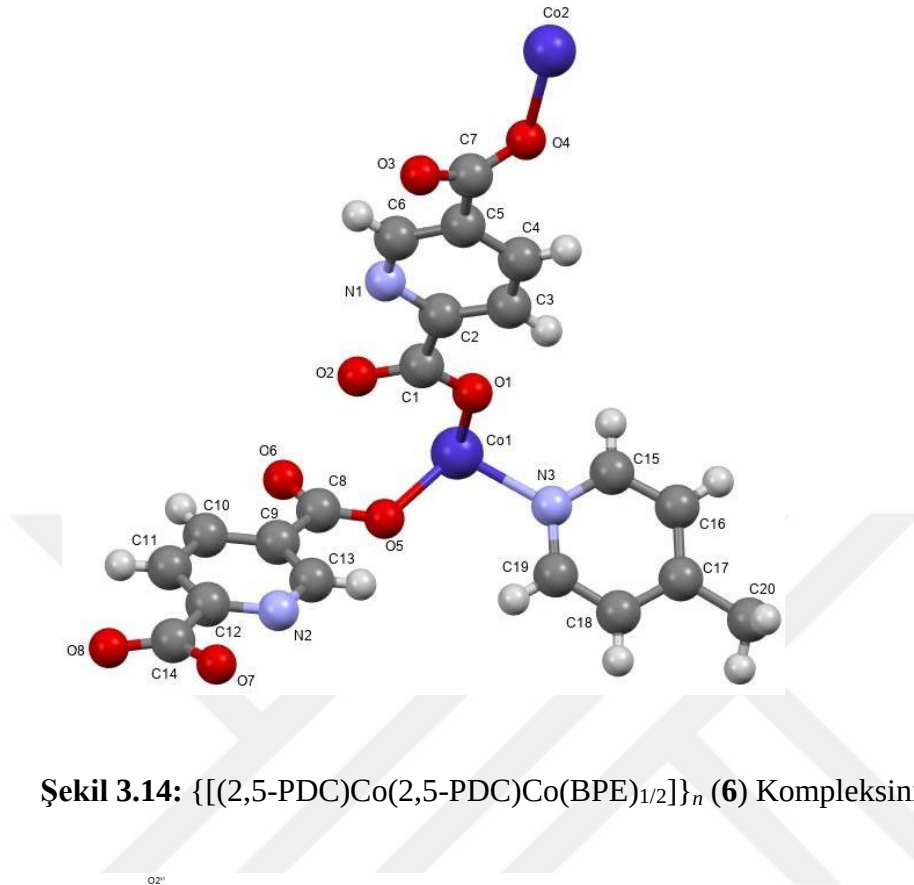
$\{[(2,5\text{-PDC})\text{Co}(2,5\text{-PDC})\text{Co}(\text{BPE})_{1/2}]\}_n$ kompleksinin asimetrik yapısı iki tane Co(II) iyonu, iki tane 2,5-PDC²⁻ iyonu ve yarım BPE molekülü içermektedir (Şekil 3.13).

$\{[(2,5\text{-PDC})\text{Co}(2,5\text{-PDC})\text{Co}(\text{BPE})_{1/2}]\}_n$ (**6**) kompleksinin asimetrik birimi Şekil 3.13'te, atom numaralarını içeren molekül yapısı Şekil 3.14'de, kristal verileri Tablo 3.10'da, bazı bağ uzunlukları, bağ açıları ve H-bağları Tablo 3.11'de verilmiştir.

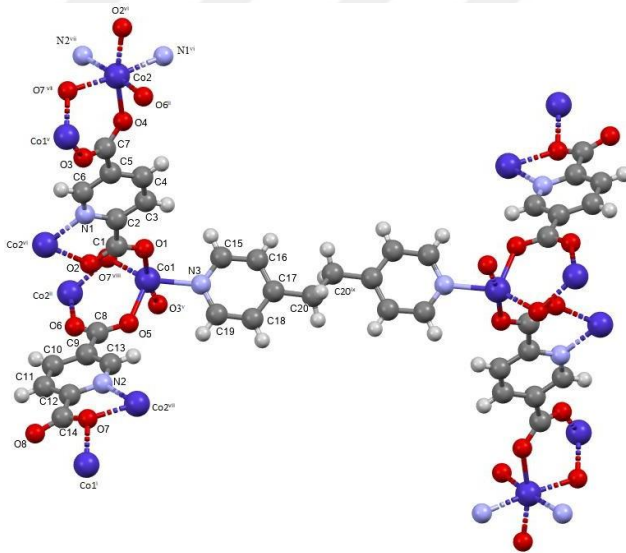
Tablo 3.10: $\{[(2,5\text{-PDC})\text{Co}(2,5\text{-PDC})\text{Co}(\text{BPE})_{1/2}]\}_n$ (6**) Kompleksinin Kristal Verileri**

	6
Kapalı formülü	$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{Co}_2\text{N}_3\text{O}_8$
Molekül kütlesi	540,19
Sıcaklık (K)	273(2)
Dalga boyu (Å)	0,71073
Kristal sistemi, uzay grubu	Monoklinik, C 2/c
Birim hücre boyutları (Å, °)	
a	22,952(2)
b	11,3341(12)
c	17,5391(16)
α	90,0
β	113,753(3)
γ	90,0
V (Å ³)	4176,2(7)
Z	8
Soğurma katsayısı (mm ⁻¹)	1,643
$d_{\text{hesaplamaları}}$ (mg /m ³)	1,718
F(000)	2168
Kristal boyutları (mm)	0,14x0,11x0,10
θ veri toplama aralığı (°)	2,50 - 25,02
Indis aralıkları	$-30 \leq h \leq 30, -15 \leq k \leq 15, -23 \leq l \leq 22$
Toplanan yansıma sayıları	59849
Bağımsız yansıma sayıları	55200
Veri/parametreleri	3682/298
Refinement method	F ² , de tam matris en küçük kareler
T _{min} , T _{max}	0,805, 0,848
Güvenirlilik sabitleri [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0406$ $wR_2 = 0,0863$
Güvenirlilik sabitleri (bütün veriler)	$R_1 = 0,0732$ $wR_2 = 0,1002$
Uygunluk sabiti F ²	1,023
$\Delta\rho_{\text{min}}, \Delta\rho_{\text{max}}$ (e Å ⁻³)	0,932 ve -0,463

Şekil 3.13: $\{[(2,5\text{-PDC})\text{Co}(2,5\text{-PDC})\text{Co}(\text{BPE})_{1/2}]\}_n$ (6) Kompleksinin Asimetrik Birimi



Şekil 3.14: $\{[(2,5\text{-PDC})\text{Co}(2,5\text{-PDC})\text{Co}(\text{BPE})_{1/2}]\}_n$ (6) Kompleksinin Molekül Yapısı



Kompleksin simetrik yapısında Co1 atomu, iki tane 2,5-PDC ligandının 2-konumundaki karboksilat gruplarındaki oksijen atomlarına, iki tane komşu 2,5-PDC ligandının 5-konumundaki karboksilat gruplarındaki oksijen atomlarına ve bir BPE ligandının azot atomuna bağlanarak beşli koordinasyona sahip kare piramit geometriyi oluşturmaktadır. BPE molekülü iki Co1 atomu arasında köprü ligandı olarak

bulunmaktadır. Beş koordinasyonlu komplekslerde geometrinin üçgen çift piramit veya kare piramit olup olmadığı τ yapısal indeksinin hesaplanmasıyla belirlenir. (Addison, vd., 1984). Co1 merkezinin etrafında bozulmuş kare piramit geometriyi öneren yapısal parametre (τ) değeri 0,361 $\{\alpha = 146,72(10)^\circ$ ve $\beta = 168,38(9)^\circ\}$ olarak bulunmuştur.

İki tane 2,5-PDC ligandının her biri Co2 iyonuna 2-konumundaki karboksilat grubunun O ve halkadaki N atomları üzerinden iki dişli olarak koordine olmaktadır. Co2 atomu ayrıca iki tane 2,5-PDC ligandının 5-konumlarındaki karboksilat gruplarındaki oksijen atomlarına bağlanarak oktahedral geometriyi oluşturmaktadır. C-O bağ uzunlukları Co1-O1 = 2,028(2), Co1-O5 = 1,993(2), Co1-O3^v = 2,154(2), Co1-O7^{viii} = 2,026(2) ve Co1-N3 = 2,065(2) Å'dur.

Co2 atomuna koordine olan ligandlardaki Co2-N (Co2-N1^{vi} = 2,115(2) Å ve Co2-N2^{vii} = 2,165(3) Å ve Co2-O Co2-O4 = 2,026(2) Å, Co2-O7^{vii} = 2,076(2) Å, Co2-O6ⁱⁱ = 2,082(2) Å ve Co2-O2^{vi} = 2,090(2) Å atomları arasındaki bağ uzunlukları karşılaştırıldığında Co2-N bağ uzunluklarının daha fazla olduğu oktahedral geometrinin C-N boyunca Jahn- Teller etkisi sonucu tetragonal uzama şeklinde bozulduğu görülmektedir.

Tablo 3.11: $\{[(2,5\text{-PDC})\text{Co}(2,5\text{-PDC})\text{Co}(\text{BPE})_{1/2}]\}_n$ (6) Kompleksi İçin Bazı Bağ Uzunlukları (Å), Bağ Açıları ($^\circ$) ve H- Bağları

Bağ uzunlukları					
Co1-O1	2,028(2)	Co1-O7 ^{viii}	2,026(2)	Co2-O2 ^{vi}	2,093(2)
Co1-O5	1,993(2)	Co2-O4	2,076(2)	Co2-N1 ^{vi}	2,115(2)
Co1-N3	2,065(2)	Co2-O7 ^{vii}	2,082(2)	Co2-N2 ^{vii}	2,165(3)
Co1-O3 ^v	2,154(2)	Co2-O6 ⁱⁱ	2,090(2)		
Bağ açıları					
O5-Co1-O1	98,25(9)	O1-Co1-O3 ^v	168,38(9)	O4-Co2-N1 ^{vi}	89,66(9)
O5-Co1-N3	104,59(10)	O7 ^{viii} -Co1-O3 ^v	83,39(9)	N1 ^{vi} -Co2-N2 ^{vii}	95,85(9)
O1-Co1-N3	92,72(10)	O7 ^{viii} -Co1-N3	146,72(10)	O2-Co2 ^{vi} -N1	77,60(8)
O5-Co1-O7 ^{viii}	105,75(9)	O4-Co2-O2 ^{vi}	167,06(8)	O7 ^{vii} -Co1 ^v -O3	83,39(9)
O7 ^{viii} -Co1-O1	96,15(9)	O4-Co2-O7 ^{vii}	89,34(7)	O7 ^{viii} -Co2 ⁱⁱ -O6	83,39(9)

Simetri kodları: (ii) x-1/2, -y+1/2, z-1/2, (v) x+1/2, -y+1/2, z+1/2; (vi) -x+1/2, y-1/2, -z+1/2; (vii) x-1/2, y-1/2, z; (viii) x, -y+1, z+1/2

3.1.2.6. $\{[\text{Co}(2\text{-PC})_2\text{H}_2\text{O}]\}_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin Kristal Yapısı (7)

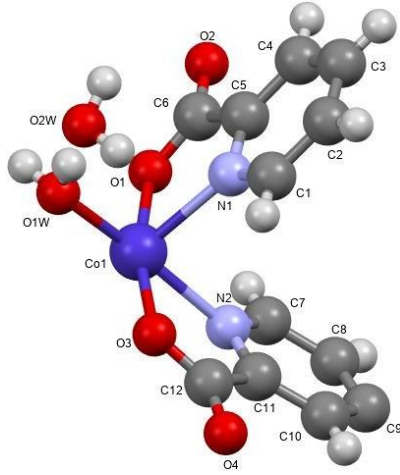
$\{[\text{Co}(2\text{-PC})_2\text{H}_2\text{O}]\}_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ (7) kompleksinin asimetrik birimi Şekil 3.15'te, atom numaralarını içeren kristal yapısı Şekil 3.16'da, kristal verileri Tablo 3.12'de, bazı bağ uzunlukları, bağ açıları ve H-bağları Tablo 3.13'te verilmiştir

Tablo 3.12: {[Co(2-PC)₂H₂O]}_n.H₂O (7) Kompleksinin Kristal Verileri

	7
Kapalı Formülü	C ₁₂ H ₁₁ CoN ₂ O ₆
Molekül Kütlesi	338,16
Sıcaklık (K)	273(2)
Dalga Boyu (Å)	0,71073
Kristal sistemi, uzay grubu	Monoklinik, P 21/n
Birim hücre boyutları (Å, °)	
a	9,534(2)
b	11,013(3)
c	12,201(3)
α	90,0
β	92,094(8)
γ	90,0
V (Å ³)	1280,2(5)
Z	4
Soğurma Katsayısı (mm ⁻¹)	1,371
d _{hesaplamaları} (mg /m ³)	1,754
F(000)	688
Kristal boyutları (mm)	0,15x0,11x0,10
θ veri toplama ağırlığı (°)	2,66 -22,38
Indis aralıkları	-12≤h≤11, -14≤k≤14, -15≤l≤15
Toplanan yansıma sayısı	29083
Bağımsız yansıma sayısı	2840
Veri /parametreleri	1925/206
Refinement method	F ² 'de tam matris en küçük kareler
T _{min} , T _{max}	0,834, 0,872
Güvenirlilik sabitleri [I≥2σ(I)]	R ₁ = 0,0531 wR ₂ = 0,1349
Güvenirlilik sabitleri (bütün veriler)	R ₁ = 0,0942 wR ₂ = 0,1606
Uygunluk sabiti F ²	1,061
Δρ _{min} , Δρ _{max} (e Å ⁻³)	0,805 ve -0,654

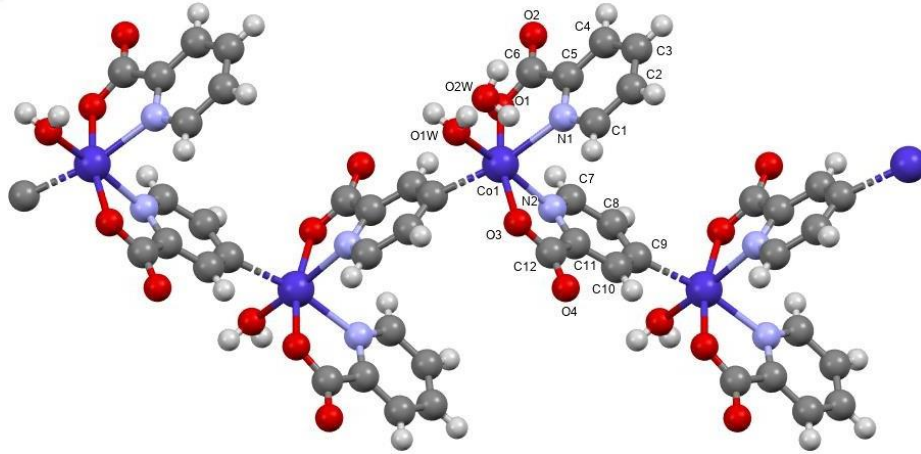
Hidrotermal koşullar altında elde edilen {[Co(2-PC)₂H₂O]}_n.H₂O (7) kompleksinin başlangıç maddesi olan 2,5-H₂PDC bileşiğinin, reaksiyon sonucunda 2-konumundaki karboksil grubunun yerinde kaldığı ancak 5-konumundaki karboksil grubunun koptuğu yapılan X-ışını çalışması ile belirlenmiştir. Olağandışı bir şekilde; piridin halkasına yönelik, 5-konumunda bulunan karbonlardan biri hidrojenli (C3) ve diğeri hidrojenli (C9) olmak üzere iki farklı düzenlenmenin ortaya çıktığı ve Co(II) iyonunun Co(III)'e yükseltgendliği anlaşılmıştır.

Şekil 3.15: $\{[\text{Co}(\text{2-PC})_2\text{H}_2\text{O}]\}_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ (7) Kompleksinin Asimetrik Birimi



$\{[\text{Co}(\text{2-PC})_2\text{H}_2\text{O}]\}_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin asimetrik birimi; bir tane 2-PC^- (C3 karbonunu H atomu içeren) anyonu, bir tane PC^{2-} anyonu (C9 karbonunu içeren), bir tane koordine bir tane de koordine olmayan su molekülü içermektedir.

Şekil 3.16: $\{[\text{Co}(\text{2-PC})_2\text{H}_2\text{O}]\}_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ (7) Kompleksinin Molekül Yapısı



$\{[\text{Co}(\text{2-PC})_2\text{H}_2\text{O}]\}_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ (7) kompleksinde 2-PC^- iyonlarının azot (N1 ve N3) ve oksijen (O1 ve O3) atomları, bir su molekülünün oksijen atomuna (O1w) ve komşu biriminin 2-PC^- halkasındaki C9 atomu ile bağlanarak altı koordinasyon sayılı polimerik kompleksini $\{[\text{Co}(\text{2-PC})_2\text{H}_2\text{O}]\}_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ (7) oluşturmaktadır. Co(III) merkezi, bir 2-PC^- iyonunun azot (N1) ve oksijen (O1) atomuna, bir 2-PC^{2-} iyonunun da azot (N2) ve oksijen (O3) atomuna, ayrıca bir su molekülünün oksijen (O1w) atomuna koordine olmuştur.

Yapıda ayrıca metale koordine olmayan bir tane su molekülü bulunmaktadır (Şekil 3.15). Ayrıca, Co(III) iyonu komşu $[\text{Co}(\text{2-PC})_2\text{H}_2\text{O}]$ birimleri ile 2-PC^- halkasındaki C9 karbonu üzerinden bağlanarak altı koordinasyonlu polimerik $\{[\text{Co}(\text{2-PC})_2\text{H}_2\text{O}]\}_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksini oluşturmaktadır. Co1- C9ⁱ arasındaki mesafe 2,195(4) Å'dur (Şekil 3.15). İki tane 2-PC^- anyonu Co(II) iyonuna *cis*-konumda bağlanmıştır. Koordinasyondaki bağ uzunlukları ve bağ açılarından metal iyonu çevresindeki geometrinin bozulmuş oktahedral olduğu anlaşılmaktadır (Tablo 3.13). Co1-N {Co1-N1 = 2,205(4) ve Co1-N2= 2,191(4) Å} bağ uzunluğunun Co1-O {Co1-O1 =2,050(3) ve Co1-O3 = 2,052(3) Å}bağ uzunluğundan daha fazla olmasının nedeni piridin halkasındaki azot atomu üzerinde bulunan elektronların aromatik halka elektronları ile rezonansa girerek zayıf koordinasyon göstermesidir.

Tablo 3.13: $\{[\text{Co}(\text{2-PC})_2\text{H}_2\text{O}]\}_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ (7) Kompleksi İçin Bazı Bağ Uzunlukları (Å), Bağ Açıları (°) ve H-Bağları

Bağ uzunlukları					
Co1-O1	2,050(3)	Co1-N1	2,205(4)	Co1-O1w	2,094(4)
Co1-O3	2,052(3)	Co1-N2	2,191(4)	Co1-C9 ⁱ	2,195(4)
Bağ açıları					
O1-Co1-N1	76,48(13)	O3-Co1-O1w	91,06(15)	O1w-Co1-C9 ⁱ	87,62(15)
O1-Co1-N2	92,68(14)	O3-Co1-N1	95,04(14)	O1w-Co1-N1	89,20(15)
O1-Co1-C9 ⁱ	92,48(14)	O3-Co1-N2	76,48(13)	N2-Co1-N1	89,04(14)
Hidrojen bağları					
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<D-H...A	
O1w-H1A...O2w	0,827(10)	1,85(2)	2,661(6)	165(6)	
O1w-H1B...O1	0,828(10)	2,122(17)	2,941(5)	171(8) ^v	
O1w-H1B...O2	0,828(10)	2,34(6)	2,923(6)	128(7) ^v	
O2w-H2A...O4	0,829(10)	1,910(13)	2,736(6)	175(7) ^{vi}	
O2w-H2B...O2	0,828(10)	1,99(2)	2,805(6)	167(7) ^{vii}	

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

Simetri kodları: (v) $-x+1, -y+2, -z+1$; (vi) $x+1/2, -y+3/2, z-1/2$; (vii) $x+1/2, -y+3/2, z+1/2$

2-PC^- anyonunun oksijen atomları ile koordine ve koordine olmayan su molekülleri arasındaki molekül içi ve moleküllerarası hidrojen bağları, 2-PC^{2-} anyonunun oksijen atomu ile koordine olmayan su molekülü arasındaki moleküllerarası hidrojen bağları kristal yapıların stabilize edilmesinde önemli bir rol oynar. Komplekslerdeki D-H...A açıları ve H...A ile D...A mesafeleri, zayıf ve güçlü H-bağlarının varlığını gösterir (Tablo 3.13).

3.1.2.7. {[Co_{0,5}(2,5-PDC)₂Co_{0,5}(H₂O)₄]}_n.H₂O (8) Kompleksinin Kristal Yapısı

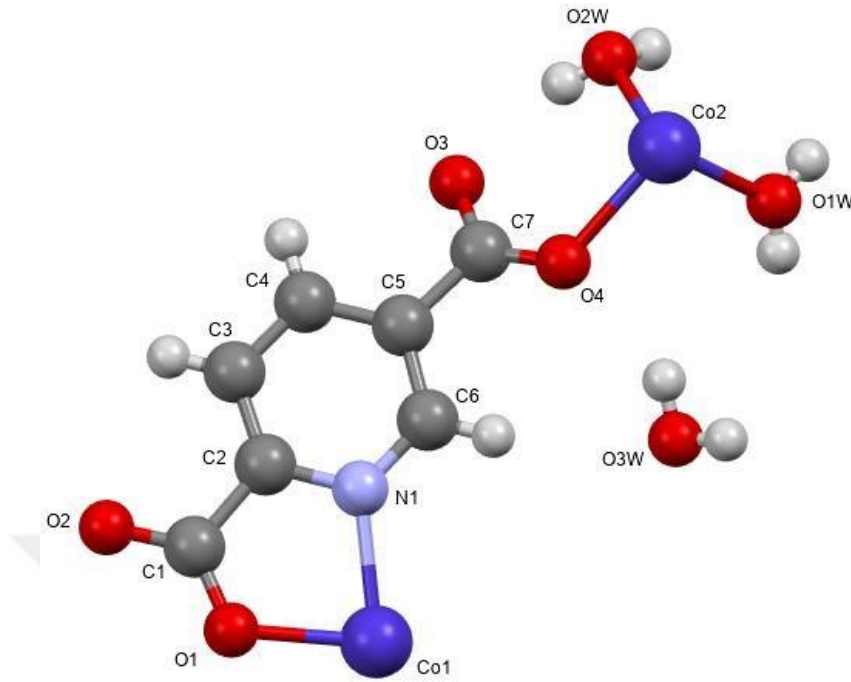
{[Co_{0,5}(2,5-PDC)₂Co_{0,5}(H₂O)₄]}_n.H₂O (8) kompleksinin asimetric birimi 3,17’de, atom numaralarını içeren kristal yapısı Şekil 3.18’de, kristal verileri Tablo 3.14’de, bazı bağ uzunlukları, bağ açıları ve H-bağları Tablo 3.15’te verilmiştir.

Tablo 3.14: {[Co_{0,5}(2,5-PDC)₂Co_{0,5}(H₂O)₄]}_n.H₂O (8) Kompleksinin Kristal Verileri

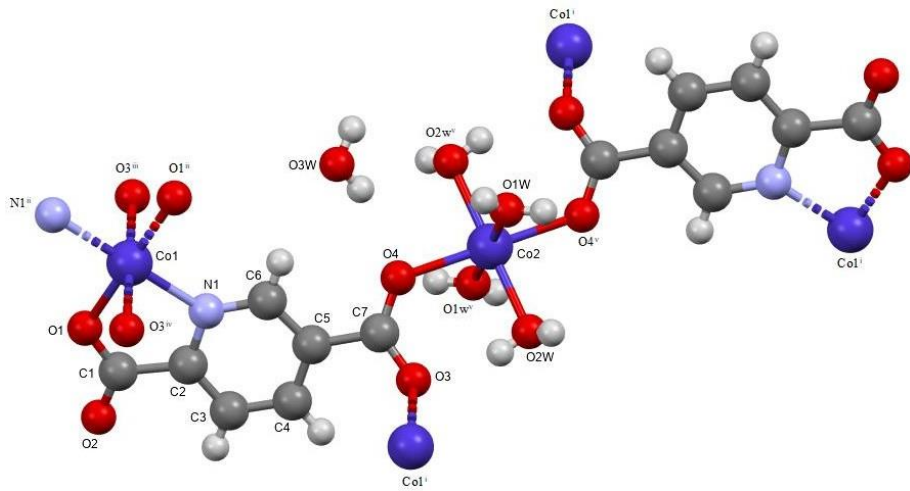
	8
Kapalı Formülü	C ₇ H ₉ CoNO ₇
Molekül Kütlesi	278,08
Sıcaklık (K)	273(2)
Dalga Boyu (Å)	0,71073
Kristal sistemi, uzay grubu	Triklinik, P -1
Birim hücre boyutları (Å, °)	
a	7,3025(10)
b	7,3243(10)
c	10,0534(17)
α	87,758(5)
β	71,004(4)
γ	66,138(3)
V (Å ³)	462,30(12)
Z	2
Soğurma Katsayısı (mm ⁻¹)	1,879
d _{hesaplanan} (mg /m ³)	1,998
F(000)	282
Kristal Boyutları (mm)	0,09x0,08x0,06
θ veri toplama aralığı (°)	3,06 - 28,05
Indis aralıkları	-9≤h≤9, -9≤k≤9, -13≤l≤13
Toplanan yansıma sayısı	27124
Bağımsız yansıma sayısı	2303
Veri/ parametleri	1927/172
Refinement method	F ² de tam matris en küçük kareler
T _{min} , T _{max}	0,844, 0,893
Güvenirlilik sabitleri [I≥2σ(I)]	R ₁ = 0,0250 wR ₂ = 0,0575
Güvenirlilik sabitleri (Bütün veriler)	R ₁ = 0,0343 wR ₂ = 0,0612
Uygunluk sabiti F ²	1,044
Δ _{pmin} , Δ _{pmax} (e Å ⁻³)	0,348 ve -0,318

{[Co_{0,5}(2,5-PDC)₂Co_{0,5}(H₂O)₄]}_n.H₂O (8) kompleksinin asimetric birimi bir tane Co(II) iyonu, bir tane 2,5-PDC²⁻ anyonu, iki tane koordine bir tane de koordine olmayan su molekülü içermektedir.

Şekil 3.17: $\{[\text{Co}_{0,5}(\text{2,5-PDC})_2\text{Co}_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_4]\}_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**8**) Kompleksinin Asimetrik Birimi



Şekil 3.18: $\{[\text{Co}_{0,5}(\text{2,5-PDC})_2\text{Co}_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_4]\}_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**8**) Kompleksinin Molekül Yapısı



$\{[\text{Co}_{0,5}(\text{2,5-PDC})_2\text{Co}_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_4]\}_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**8**) koordinasyon polimerinde her ikisi de oktahedral geometriye sahip altı koordinasyonlu iki tane (Co1 ve Co2) merkez bulunmaktadır. Co1 atomu iki 2,5-PDC²⁻ halkasındaki iki azot atomuna ve 2-konumlarındaki karboksilat gruplarının birer oksijenine, diğer taraftan iki tane komşu 2,5-PDC²⁻ halkasının 5-konumlarındaki karboksilat grubunun çift bağlı (C=O) birer oksijen atomuna koordine olmuştur. Co2 atomu ise, dört su molekülünün oksijen atomlarına bağlanmıştır. Co2 atomu ayrıca Co1 ve Co1ⁱ atomuna koordine olan 2,5-PDC²⁻ ligandının

5-konumlarındaki karboksilat gruplarındaki negatif yüklü oksijen atomlarına bağlanarak $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]$ birimleri ile köprü görevini görmektedir. Co1-O1 bağ uzunluğu 2,0215(13) Å, komşu 2,5-PDC halkasının karboksilat oksijeni (Co1-O3ⁱⁱⁱ) ile yaptığı bağdan daha kısadır {2,2028(13) Å}. Co1-N1 bağ uzunluğunun Co1-O1 bağından daha uzun {2,1113(14) Å} olmasının nedeni piridin halkasındaki azot atomu üzerinde bulunan elektronların aromatik halka elektronları ile rezonansa girerek zayıf koordinasyon göstermesidir. Altılı koordinasyona sahip Co1 çevresindeki O1-Cu1-O1ⁱⁱ ve N1-Cu1-N1ⁱⁱ *trans*-açıları 180,0° olarak bulunmuştur. *Cis*-açılardan bazıları ise N1ⁱⁱ-Co1-O3ⁱⁱⁱ = 89,46(5) Å, O1-Co1-O3^{iv} = 93,33(5) Å, O1ⁱⁱ-Co1-N1ⁱⁱ = 79,97(5) Å'dur. Altı koordinasyonlu Co2 çevresindeki O1w-Co2-O1w^v ve O4-Co2-O4^v *trans*-açıları 180,0°; *cis*-açılardan bazıları ise O1w-Co2-O2w = 92,32(7)° ve O1w-Co2-O4 = 95,03(6)°'dir.

Tablo 3.15: $\{[\text{Co}_{0,5}(\text{2,5-PDC})_2\text{Co}_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_4]\}_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ (8) Kompleksi İçin Bazı Bağ Uzunlukları (Å), Bağ Açıları (°) ve H- Bağları

Bağ uzunlukları					
Co1-O1	2,0215(13)	Co1-O3 ⁱⁱⁱ	2,2028(13)	Co2-O1w	2,0707(16)
Co1-N1	2,1113(14)	Co2-O4	2,1403(12)	Co2-O2w	2,0853(14)
Bağ açıları					
O1-Co1-N1	79,96(5)	O1 ⁱⁱ -Co1-O3 ⁱⁱⁱ	86,67(5)	O1w-Co2-O1w ^v	180,0
O1-Co1-O1 ⁱⁱ	180,0	O1-Co1-O3 ^{iv}	93,33(5)	O1w-Co2-O4	95,03(6)
O1-Co1-N1 ⁱⁱ	100,04(5)	N1 ⁱⁱ -Co1-O3 ⁱⁱⁱ	89,46(5)	O2w-Co2-O4	92,39(5)
O1 ⁱⁱ -Co1-N1 ⁱⁱ	79,97(5)	O1w-Co2-O2w	92,32(7)	O4-Co2-O4 ^v	180,0
N1-Co1-N1 ⁱⁱ	180,0	O1w-Co2-O2w ^v	87,68(7)		
Simetri kodları: (ii) -x+2, -y, -z+1; (iii) x,y-1,z; (iv) -x+2, -y+1,-z+1; (v) -x+1, -y+2,-z+2					
Hidrojen bağları					
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<D-H...A	
O2w-H2A...O3	0,78(3)	1,96(3)	2,702(2)	159(3)	
O3w-H3B...O4	0,823(10)	2,170(16)	2,949(2)	158(3)	
O2w-H2B...O3w	0,83(3)	2,02(3)	2,840(3)	166(3) ⁱ	
O3w-H3B...O2w	0,823(10)	2,58(3)	3,135(2)	126(3) ^v	
O1w-H1A...O3w	0,75(3)	2,27(3)	2,973(3)	158(3) ^{vi}	
O1w-H1B...O2	0,84(3)	1,88(3)	2,713(2)	173(3) ^{vii}	
O3w-H3A...O2	0,823(10)	1,941(17)	2,691(2)	151(3) ^{viii}	
Simetri kodları: (i) x, y+1, z; (v) -x+1, -y+2, -z+2; (vi) -x+2, -y+1, -z+2; (vii) x, y+1, z+1; (viii) x, y, z+1					

$\{[\text{Co}_{0,5}(\text{2,5-PDC})_2\text{Co}_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_4]\}_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksindeki 2,5-PDC²⁻ anyonunun oksijen atomları ile koordine ve koordine olmayan su molekülleri arasındaki moleküllerarası hidrojen bağları, kristal yapıların stabilize edilmesinde önemli bir rol oynar. Komplekslerdeki D-H...A açıları ve H...A ile D...A mesafeleri, zayıf ve güçlü H-bağlarının varlığını gösterir (Tablo 3.15).

3.1.2.8. [Co₂(2,5-PDC)₂(H₂O)₆].2H₂O (9) Kompleksinin Kristal Yapısı

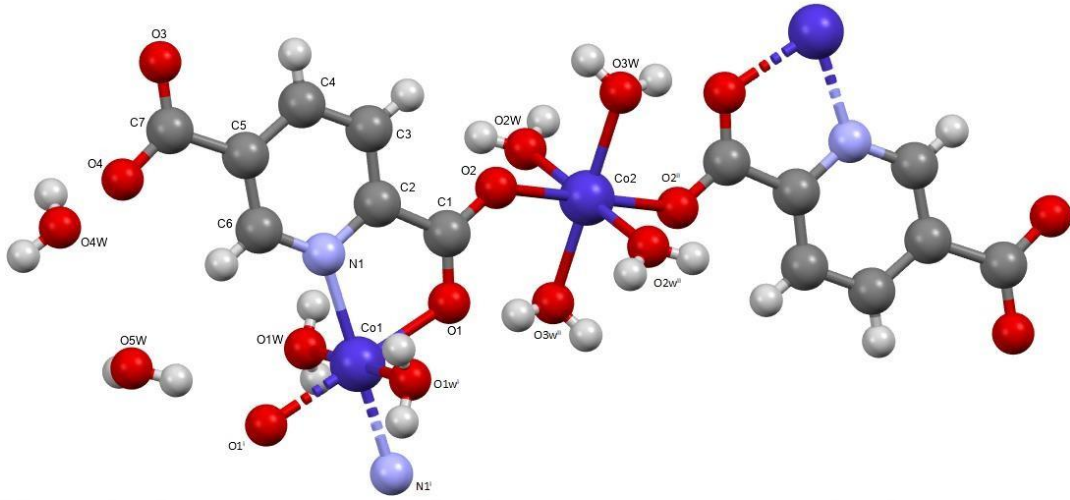
[Co₂(2,5-PDC)₂(H₂O)₆].2H₂O (9) kompleksinin asimetric birimi 3,19'da, atom numaralarını içeren molekül yapısı Şekil 3.20'de, polimerik yapısı ise 3.21'de, kristal verileri Tablo 3.16'da, bazı bağ uzunlukları, bağ açıları ve H-bağları Tablo 3.17'de verilmiştir.

Tablo 3.16: [Co₂(2,5-PDC)₂(H₂O)₆].2H₂O (9) Kompleksinin Kristal Verileri

	9
Kapalı Formülü	C ₇ H ₁₃ CoNO ₉
Molekül Kütlesi	314,11
Sıcaklık (K)	273(2)
Dalga Boyu (Å)	0,71073
Kristal sistemi, uzay grubu	Triklinik, P -1
Birim hücre boyutları(Å, °)	
a	7,1162(4)
b	8,9556(5)
c	9,7668(6)
α	90,968(2)
β	101,327(2)
γ	108,159(2)
V (Å ³)	577,88(6)
Z	2
Soğurma katsayısı (mm ⁻¹)	1,527
d _{hesaplamaları} (mg /m ³)	1,805
F(000)	322
Kristal boyutları (mm)	0,10x0,08x0,01
θ veri toplama aralığı (°)	2,40 - 27,10
Indis aralıkları	-9≤h≤9, -11≤k≤11, -13≤l≤13
Toplanan yansıma sayısı	22539
Bağımsız yansıma sayısı	2882
Veri/parameters	2240/206
Refinement method	F ² 'de tam matris en küçük kareler
T _{min} , T _{max}	0,864, 0,983
Güvenirlilik sabitleri [I≥2σ(I)]	R ₁ = 0,0398 wR ₂ = 0,0959
Güvenirlilik sabitleri (Bütün veriler)	R ₁ = 0,0576 wR ₂ = 0,1063
Uygunluk sabiti F ²	1,054
Δ _{pmin} , Δ _{pmax} (e Å ⁻³)	0,462 ve -0,853

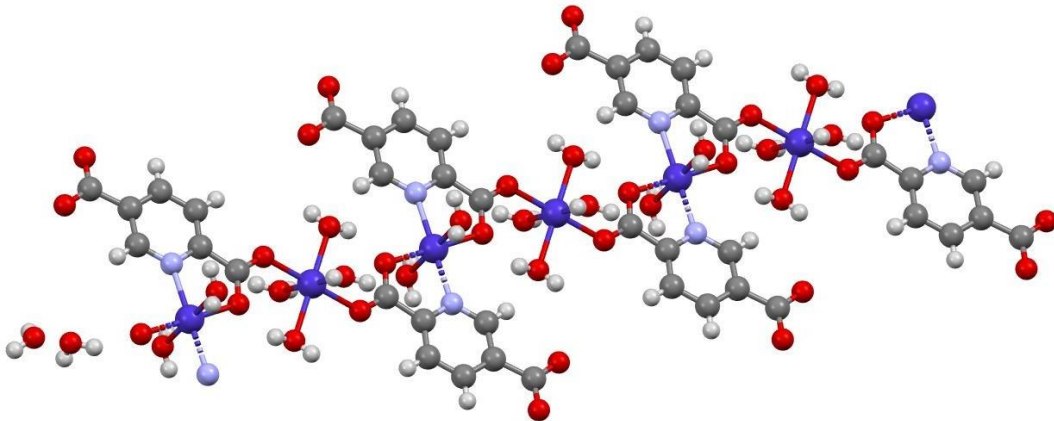
2,5-H₂PDC ve PPZEtNH₂ bileşikleri kullanılarak karışık ligandlı Co(II) kompleksinin sentez çalışması sonucunda, 2,5-PDC²⁻ ligandının metale koordine olduğu ancak PPZEtNH₂ bileşiğinin koordinasyonda yer almadığı yapılan X-ışını çalışması sonucunda görülmüştür.

Şekil 3.20: $[\text{Co}_2(2,5\text{-PDC})_2(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (9) Kompleksinin Molekül Yapısı



$\text{Co1-O1}\{2,0696(19) \text{ \AA}\}$ ve $\text{Co1-O1w}\{2,109(2) \text{ \AA}\}$ bağ uzunlukları $\text{Co1-N1}\{2,129(2) \text{ \AA}\}$ bağ uzunluğundan daha kısadır. Altılı koordinasyona sahip Co1 iyonu çevresindeki O1-Cu1-O1^i ve O1w-Co1-O1w^i trans açıları $180,00^\circ$ olarak bulunmuştur. Co2-O2 , Co2-O2w ve Co2-O3w bağ uzunlukları sırasıyla, $\{2,0861(19), 2,083(2)$ ve $2,104(2)\text{\AA}$ 'dur. Co2 iyonu çevresindeki O2-Co2-O2^{ii} , O3w-Co2-O3w^{ii} ve O2w-Co2-O2w^{ii} *trans*-açılarının 180° olduğu ve *cis*-açılarının da 90° 'ye yakın olması yapının ideale yakın olduğunu göstermektedir.

Şekil 3.21: $[\text{Co}_2(2,5\text{-PDC})_2(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (9) Kompleksinin Polimerik Yapısı



Tablo 3.17: [Co₂(2,5-PDC)₂(H₂O)₆].2H₂O (9) Kompleksi İçin Bazı Bağ Uzunlukları (Å), Bağ Açıları (°) ve H-Bağları

Bağ uzunlukları					
Co1-O1	2,0696(19)	Co1-O1w	2,109(2)	Co2-O2w	2,083(2)
Co1-N1	2,129(2)	Co2-O2	2,0861(19)	Co2-O3w	2,104(2)
Bağ açıları					
O1-Co1-O1w	91,13(9)	O1-Co1-N1 ⁱ	100,98(8)	O2w-Co2-O3w	91,22(10)
O1-Co1-N1	79,02(8)	O1w-Co1-N1 ⁱ	91,71(8)	O2-Co2-O2 ⁱⁱ	180,00(10)
O1w-Co1-N1	88,29(8)	O1w ⁱ -Co1-N1 ⁱ	88,29(8)	O3w-Co2-O3w ⁱⁱ	180,0
O1-Co1-O1w ⁱ	88,87(9)	O2w-Co2-O2w ⁱⁱ	180,0	O2w-Co2-O2 ⁱⁱ	89,48(9)
O1-Co1-O1 ⁱ	180,00(11)	O2w-Co2-O2	90,53(9)	O2w-Co2-O3w ⁱⁱ	88,78(10)
O1w-Co1-O1w ⁱ	180,00(11)	O2-Co2-O3w	86,59(9)	O2-Co2-O3w ⁱⁱ	93,41(9)
Hidrojen bağları					
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<D-H...A	
O3w-H3B...O1	0,825(10)	2,01(2)	2,772(3)	154(4) ⁱⁱ	
O1w-H1A...O3	0,821(10)	1,929(13)	2,740(3)	170(4) ⁱⁱⁱ	
O2w-H2B...O4	0,825(10)	1,903(12)	2,724(3)	173(4) ⁱⁱⁱ	
O1w-H1B...O3	0,820(10)	1,928(16)	2,710(3)	159(4) ^{iv}	
O2w-H2A...O5w	0,823(10)	2,028(14)	2,832(4)	165(4) ^v	
O3w-H3A...O4w	0,822(10)	1,873(12)	2,694(5)	175(4) ^{vi}	
O4w-H4B...O4w	0,801(10)	2,41(18)	2,938(9)	124(18) ^{vii}	

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

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

[Co₂(2,5-PDC)₂(H₂O)₆].2H₂O (9) kompleksindeki 2,5-PDC²⁻ anyonunun oksijen atomları ile koordine ve koordine olmayan su molekülleri arasındaki moleküllerarası hidrojen bağları, kristal yapıların stabilize edilmesinde önemli bir rol oynar. Komplekslerdeki D-H...A açıları ve H...A ile D...A mesafeleri, zayıf ve güçlü H-bağlarının varlığını gösterir (Tablo 9).

3.1.3. Proton Transfer Tuzu (1) ve Cu(II) İçeren Metal Komplekslerinin (2-5) FTIR Spektrumları

Sentezlenen proton transfer tuzu ve bakır metali içeren komplekslerin FTIR spektrumları 4000-400 cm⁻¹ aralığında KBr peleti şeklinde alınmıştır ve EK 1-5’de verilmiştir (Tablo 3.18). Tuzun FTIR spektrumunda piperazin halkasına bağlı –CH₂CH₂OH grubundaki ν(O-H) titreşmesi 3423 cm⁻¹’de yayvan olarak gözlenirken bu tuzun kompleksi olan 2 bileşiğindeki 3559, 3435 cm⁻¹’deki keskin pikler ve 3292 cm⁻¹’deki yayvan band metal iyonuna koordine olan ve koordine olmayan su moleküllerinde

kaynaklanan $\nu(\text{O-H})$ gerilme titreşimleridir. Karışık ligandlı olarak sentezlenen kompleks **3**'ün içerdiği su moleküllerinden kaynaklanan yayvan $\nu(\text{O-H})$ gerilme titreşmesi $3410\text{-}2750\text{ cm}^{-1}$ aralığında, hidrotermal koşullarda sentezlenen kompleks **4** için bu gerilmeler $3500\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülmüştür. Tuz (**1**) için $2538\text{-}2347\text{ cm}^{-1}$ aralığında yayvan olarak gözlenen $\nu(\text{N}^+\text{-H})$ titreşim bandı tuz oluşumunu desteklemektedir. Kompleks **2**'de $2778\text{-}2705\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenen $\nu(\text{N}^+\text{-H})$ titreşim bandı piperazin halkasındaki azot atomlarının protonlanmasından kaynaklanmaktadır. Bu da, $\text{H}_2\text{PPZEtOH}^{2+}$ katyonunun tamamlayıcı iyon olarak bulunduğunun kanıtıdır. Kompleks **3** için 2741 cm^{-1} ve kompleks **5** için ise $2793\text{-}2580\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenen $\nu(\text{N}^+\text{-H})$ gerilme bandları sırasıyla $\text{H}_2\text{PPZEtNH}^{2+}$ ve $\text{H}_2\text{BPE}^{2+}$ tamamlayıcı iyonlarından kaynaklanmaktadır.

Tablo 3.18: Proton transfer tuzu (1) ve Cu(II) İçeren Metal Komplekslerinin (2-5) FTIR Spektral Verileri (cm^{-1})

	1	2	3	4	5
$\nu(\text{O-H})$	3423(y)	3559(k) 3435(o) 3292(y)	3410-2750(y)	3500-3200(y)	-
$\nu(\text{C-H})_{\text{ar.}}$	3066(y)	3114(z) 3061(z) 3009(z)	3123(z) 3066(z)	3133(z) 3068(z) 3038(z)	3087(o) 3053(o) 3006(z)
$\nu(\text{C-H})_{\text{alif.}}$	2873(z) 2816(z)	2918(z)	-	2989(z) 2851(z)	2926(z) 2892(z)
$\nu(\text{N}^+\text{-H})$	2538-2347(y)	2778-2705(y)	2741(y) 2377(y)	-	2793- 2580(y)
$\nu(\text{C=O})_{\text{asim.}}$	1685(o)	1659(k)	1667(k)	1678(k)	1626(k)
$\nu(\text{C=O})_{\text{sim.}}$	1342(o)	1357(k)	1344(k)	1351(k)	1330(k)
$\nu(\text{C=N})/\nu(\text{C=C})$	1622(o) 1541(o)	1618(k) 1595(k) 1572(o) 1528(o) 1508(z)	1643(z) 1616(k) 1591(k) 1562(k) 1482(o)	1642(k) 1617(k) 1510(o) 1475(o)	1578(k) 1503(k) 1446(k)
$\nu(\text{C-O})$	1017(o)	1049(o)	1039(k)	1037(k)	1065(k)
$\nu(\text{Py})$	778(k)	763(o)	762(k)	757(k)	764(k)
$\nu(\text{M-O})$	-	551(o)	540(o)	548(o)	545(o)
$\nu(\text{M-N})$	-	459(z)	458(z)	457(z)	449(o)

k: kuvvetli, o: orta, y: yayvan, z: zayıf

Aromatik $\nu(\text{C-H})$ titreşim bandları **1** için 3066 cm^{-1} 'de, **2** için 3114 , 3061 ve 3009 cm^{-1} 'de, kompleks **3** için 3123 ve 3066 cm^{-1} 'de, **4** için 3133 , 3068 ve 3038 cm^{-1} 'de ve **5** için 3087 , 3053 ve 3006 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Alifatik $\nu(\text{C-H})$ gerilme titreşmesi **1** için 2873 ve 2816 cm^{-1} 'de, kompleks **2** için 2918 cm^{-1} 'de, kompleks **4** için 2989 ve 2851 cm^{-1} 'de, kompleks **5** için 2926 ve 2892 cm^{-1} 'de gözlenirken kompleks **3**'te $\nu(\text{O-H})$ gerilme bandının çok yayvan olması nedeniyle gözlenmemiştir. Proton transfer

bileşiği **1** için asimetrik $\nu(\text{C}=\text{O})$ gerilme titreşiminden kaynaklanan bandlar 1685 cm^{-1} 'de gözlemlendi. Bu tuzun kompleksi olan **2**'de $\nu(\text{C}=\text{O})$ gerilme titreşiminin tuzdan daha düşük bir frekansa kayması 1659 cm^{-1} , PDC^{2-} ligandındaki karboksil oksijen atomlarının Cu(II) metaline koordine olduğunu gösterir. Diğer Cu(II) kompleksleri için $\nu(\text{C}=\text{O})$ gerilme titreşimleri **3**, **4** ve **5** için sırasıyla 1667 , 1678 ve 1626 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Tuzda (**1**) $1622\text{-}1541\text{ cm}^{-1}$ 'de ve kompleksinde $1618\text{-}1508\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen bandlar $\nu(\text{C}=\text{N}/\text{C}=\text{C})$ gerilme titreşimlerine karşılık gelir. Bu gerilme bandları **3**, **4** ve **5** numaralı komplekslerde sırasıyla, $1643\text{-}1482$ ve $1578\text{-}1446\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. Komplekslerde, **2** için 551 ve 459 cm^{-1} , **3** için 540 ve 458 cm^{-1} , **4** için 548 ve 457 ve **5** için 545 ve 449 cm^{-1} 'de gözlenen titreşim bandları sırasıyla $\nu(\text{M-O})$ ve $\nu(\text{M-N})$ gerilmelerinden kaynaklanmaktadır bu da PDC^{2-} ve BPE ligandlarının koordinasyonunu doğrulamaktadır (Tablo 3.18).

Tablo 3.19: Co(II) İçeren Metal Komplekslerinin (6-9) FTIR Spektral Verileri (cm^{-1})

	6	7	8	9
$\nu(\text{O-H})$	-	3536(y) 3435(y)	3597(k) 3400-3200(y)	3500-2500(y)
$\nu(\text{C-H})_{\text{ar.}}$	3141(k)	3161(y) 3101(y)	-	-
$\nu(\text{C-H})_{\text{alif.}}$	2853(z)	-	-	-
$\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{asim.}}$	1661(k)	1658(k)	1609(k)	1642(k)
$\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{sim.}}$	1359(k)	1347(o)	1361(k)	1360(o)
$\nu(\text{C}=\text{N})/\nu(\text{C}=\text{C})$	1601(k) 1581(k) 1548(k) 1478(o)	16520(z) 1467(z)	1481(o)	1606(k) 1587(k) 1549(o)
$\nu(\text{C-O})$	1036(o)	1039(o)	1036(o)	1036(k)
$\nu(\text{Py})$	770(k)	793(o)	761(o)	758(k)
$\nu(\text{M-O})$	520(o)	533(z)	533(o)	534(z)
$\nu(\text{M-N})$	413(o)	449(z)	464(o)	432(z)

k: kuvvetli, o: orta, y: yayvan, z: zayıf

Co(II) iyonu içeren komplekslerdeki su moleküllerinden kaynaklanan $\nu(\text{O-H})$ gerilme titreşimleri **7** için 3536 ve 3435 cm^{-1} 'de, **8** için 3597 , $3400\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ 'de ve **9** için $3500\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. Aromatik $\nu(\text{C-H})$ titreşim bandları **6** için 3141 cm^{-1} 'de, **7** için 3161 ve 3101 cm^{-1} 'de gözlenirken kompleks **8** ve **9** için $\nu(\text{O-H})$ gerilme

bandının çok yayvan olması nedeniyle gözlenmemiştir. Alifatik grup içeren kompleks **6** için $\nu(\text{C-H})$ gerilme titreşmesi 2853 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Asimetrik ve simetrik $\nu(\text{C=O})$ gerilme titreşiminden kaynaklanan bandlar sırasıyla kompleks **6** için $1661\text{-}1359 \text{ cm}^{-1}$ 'de, kompleks **7** için $1658\text{-}1347 \text{ cm}^{-1}$ 'de, kompleks **8** için $1609\text{-}1361 \text{ cm}^{-1}$ 'de ve kompleks **9** için $1642\text{-}1360 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. $\nu(\text{C=N/C=C})$ gerilme titreşmelerine karşılık gelen bandlar **6** için $1601\text{-}1478 \text{ cm}^{-1}$ 'de, **7** için $16520\text{-}1467 \text{ cm}^{-1}$ 'de, **8** için 1481 cm^{-1} 'de ve **9** için $1606\text{-}1549 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. Co(II) metal iyonunun ligandların oksijen ve azot atomları üzerinden koordinasyonunu gösteren bandlar $\nu(\text{M-O})$ ve $\nu(\text{M-N})$ gerilmelerinden kaynaklanmaktadır. Bu bandlar sırasıyla, **6** için 520 ve 413 cm^{-1} , **7** için 533 ve 449 cm^{-1} , **8** için 533 ve 464 ve **9** için 534 ve 432 cm^{-1} 'de görülmüştür (Tablo 3.19).

3.1.4. Sentezlenen Bileşiklerinin (1-9) UV-Vis Spektrumları

Bu çalışmada sentezlenen bileşiklerin $1,10^{-3}$ M'lık DMSO çözeltisi içinde oda sıcaklığında alınan UV-Vis spektrumları Şekil 3.22-Şekil 3.24'te, verileri ise Tablo 3.20'de verilmiştir. Komplekslerin (**3-10**) manyetik duyarlılık değerleri Tablo 3.21'de verilmiştir.

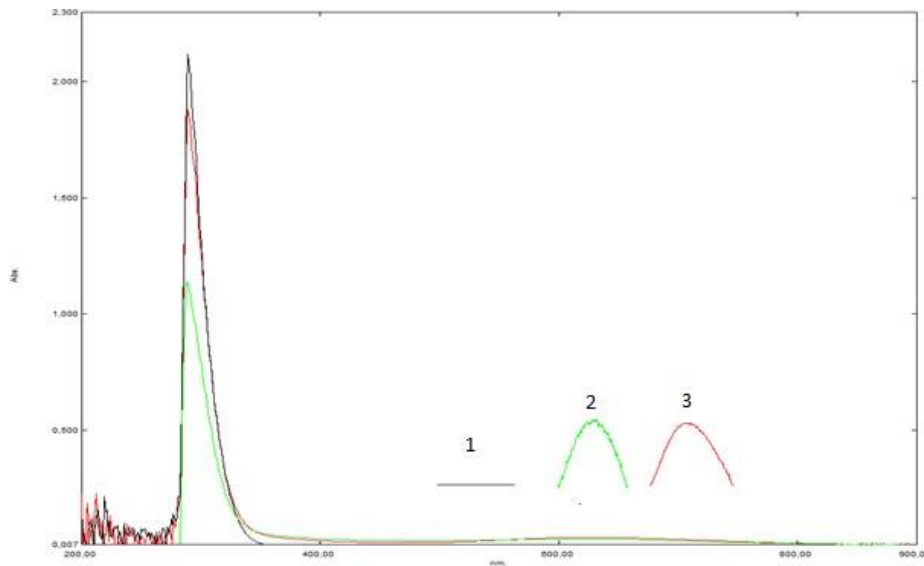
Tablo 3.20: Sentezlenen bileşiklerin (1, 5, 6 ve 8) UV-Vis Spektrumları

Bil. No	Bileşikler	$\lambda_{\text{max}}(\text{nm})\{\epsilon(\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1})\}$
1	$(\text{H}_2\text{PPZEtOH})^{2+}(\text{2,5-PDC})^{2-}$	289(21190)
2	$(\text{H}_2\text{PPZEtOH})[\text{Cu}(\text{2,5-PDC})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$	288(11360), 620(310)
3	$(\text{H}_2\text{PPZEtNH}_2)\{[\text{Cu}_{0.5}(\text{PDC})_2\text{Cu}_{0.5}(\text{H}_2\text{O})]\}_n\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (3)	289(18820), 629(370)
4	$\{[\text{Cu}(\text{BPE})(\text{H}_2\text{O})][\text{Cu}(\text{2,5-PDC})_2]\}_n$	288(15500), 616(810)
5	$(\text{H}_2\text{BPE})\{[\text{Cu}(\text{2,3-PDC})_2]\}_n$	288(8160), 651(999)
6	$\{[(\text{2,5-PDC})\text{Co}(\text{2,5-PDC})\text{Co}(\text{BPE})_{1/2}]\}_n$	288(13190), 418(680)
7	$\{[\text{Co}(\text{2-PC})_2\text{H}_2\text{O}]\}_n\cdot\text{H}_2\text{O}$	289(22450), 478(250), 520((290), 606(70)
8	$\{[\text{Co}_{0.5}(\text{2,5-PDC})_2\text{Co}_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_4]\}_n\cdot\text{H}_2\text{O}$	288(17860), 306((5990),
9	$[\text{Co}_2(\text{2,5-PDC})_2(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	289(20940), 451 (900), 491(870), 513(840)

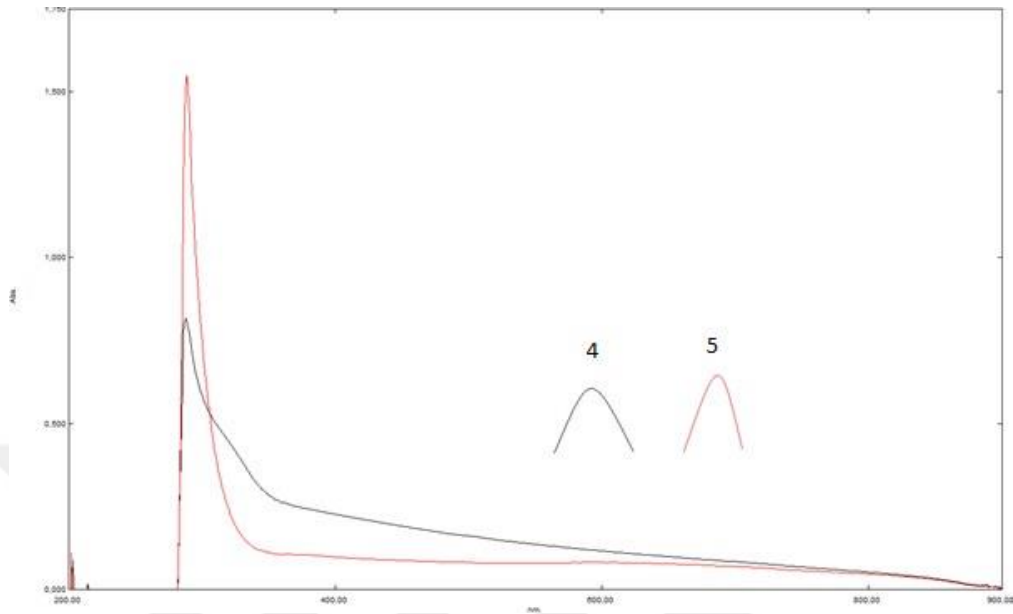
Bileşiklerin $\pi\text{-}\pi^*$ geçişlerinden kaynaklanan kuvvetli absorpsiyon bandları tuz (**1**) için 289 nm , **2** ve **4-6** kompleksleri için 288 nm , **3**, **7** ve **9** kompleksleri için ise 289 nm 'de gözlenmiştir. $3d^9$ elektronik dizilişine sahip bakır(II) iyonu için bir tane d-d geçişi

gözlenir. Sentezlenen bileşiklerden Cu(II) içeren 2-5 komplekslerinin UV-Vis spektrumlarında karakteristik d-d geçişinden kaynaklanan bandlar; (H₂PPZEtOH)[Cu(2,5-PDC)₂(H₂O)].H₂O (2) kompleksi için 620 nm, (H₂PPZEtNH₂){[Cu_{0.5}(2,5-PDC)₂Cu_{0.5}(H₂O)]_n}.3H₂O (3) için 629 nm, {[Cu(BPE)(H₂O)][Cu(2,5-PDC)₂]}_n (4) için 616 nm ve (H₂BPE){[Cu(2,3-PDC)₂]}_n (5) için ise 651 nm’de düşük şiddetli yayvan bandlar şeklinde gözlenmiştir. Oktahedral geometriye sahip d⁷ yapılu Co(II) kompleksinde teorik olarak gözlenmesi gereken üç geçiş çoğu zaman gözlenemeyebilir. d⁷ elektron dizilişine sahip {[(2,5-PDC)Co(2,5-PDC)Co(BPE)_{1/2}]}_n (6) kompleksine ait UV-Vis spektrumun görünür bölgesinde 418 nm’de bir band, {[Co(2-PC)₂H₂O)]_n}.H₂O (7) kompleksinde 478, 520 ve 606 nm’de üç band, [Co₂(2,5-PDC)₂(H₂O)₆].2H₂O (9) kompleksinde 451, 491 ve 513 nm’de zayıf şiddetli üç band gözlenmiştir (Massoud, vd., 2015, Büyükkıdan, 2022). d-d geçişlerinin çok zayıf olması nedeniyle bu geçişler {[Co_{0.5}(2,5-PDC)₂Co_{0.5}(H₂O)₄]}_n.H₂O (8) kompleksi için gözlenmemiştir.

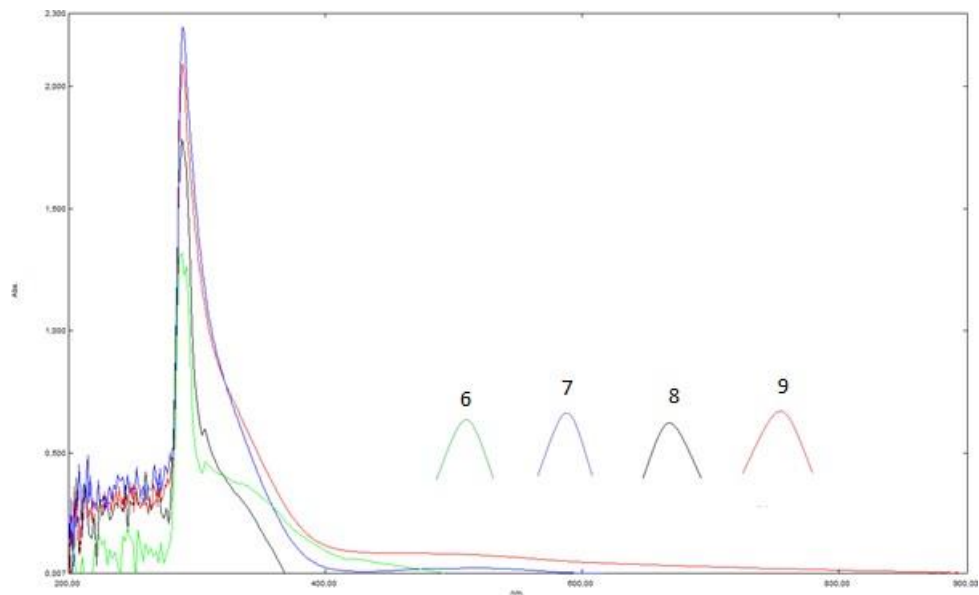
Şekil 3.22: Proton Transfer Tuzu (1) ile Piperazin içeren (H₂PPZEtOH)[Cu(2,5-PDC)₂(H₂O)].H₂O (2) ve (H₂PPZEtNH₂){[Cu_{0.5}(2,5-PDC)₂Cu_{0.5}(H₂O)]_n}.3H₂O (3) Komplekslerinin UV-Vis Spektrumları



Şekil 3.23: $\{[\text{Cu}(\text{BPE})(\text{H}_2\text{O})][\text{Cu}(2,5\text{-PDC})_2]\}_n$ (4) ve $(\text{H}_2\text{BPE})\{[\text{Cu}(2,3\text{-PDC})_2]\}_n$ (5) Komplekslerinin UV-Vis Spektrumları



Şekil 3.24: $\{[(2,5\text{-PDC})\text{Co}(2,5\text{-PDC})\text{Co}(\text{BPE})_{1/2}]\}_n$ (6), $\{[\text{Co}(2\text{-PC})_2\text{H}_2\text{O}]\}_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ (7), $\{[\text{Co}_{0,5}(2,5\text{-PDC})_2\text{Co}_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_4]\}_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ (8), $\{[\text{Co}_{0,5}(2,5\text{-PDC})_2\text{Co}_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_4]\}_n$ ve $[\text{Co}_2(2,5\text{-PDC})_2(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (9) Komplekslerinin UV-Vis Spektrumları



3.1.5. (2-9) Bileşiklerinin Manyetik Moment Sonuçları

Cu(II) iyonu içeren kare piramit **4** (1,75 B.M) ve **5** (1,80 B.M) oktahedral **6** (1,80 B.M) komplekslerinin manyetik momentleri tek elektron içeren d^9 spin sistemine sahip Cu(II) iyonları için ölçülen (1,73 B.M) değerle uyum içindedir. Cu(II) iyonu içeren diğer oktahedral komplekste (**3**) ölçülen manyetik momentin (1,28 B.M) hesaplanan manyetik momentten düşük çıkmasının nedeni polinükleer ve köprü ligandları içeren komplekslerin tipik özelliği olan Cu(II) iyonları arasındaki spin-değişim etkileşimidir (Karipcin, Uçan, ve Karataş, 2002; El-Tabl, 1997; Karipcin, Arabali, ve Karatas, 2006, Yenikaya, vd., 2011).

Komplekslerdeki metal iyonunun manyetik moment değerleri, metal iyonuna koordine olan ligandların farklı yönelmesiyle oluşan geometri ile ilgilidir. Co(II) içeren **6-9** komplekslerinin ölçülen manyetik momentleri **6** için 2,90 B.M, **7** için 4,08 B.M, **8** için 5,90 B.M, ve **9** için 5,45 B.M'dur. Literatür çalışmalarında oktahedral yüksek spin Co(II) komplekslerinin manyetik momentlerinin 4,7-5,2 B.M aralığında olduğu belirtilmiştir (Patil, vd., 2011). Bozulmuş oktahedral geometriye sahip **7**, **8** ve **9** komplekslerindeki Co(II) iyonları için ölçülen manyetik moment değerlerinden üç tane eşleşmemiş tek elektron içeren d^7 yüksek spin sistemine sahip oldukları anlaşılmaktadır. Hem oktahedral hem de kare piramit merkezleri içeren kompleks **6** için ölçülen manyetik momentin, düşük spinli Co(II) kompleksleri için verilen değerlerle (1,7-2,9 B.M) uyum içinde olduğu bulundu (Sacconi, 1962).

7 nolu kompleksin manyetik duyarlılık sonucu dikkate alındığında reaksiyon ortamına Co(II) olarak konulan(4.05 B.M) kobalt iyonun kompleksleşme sonrası Co(III) yükseltgendiği gözlenmiştir.

Tablo 3.21: Komplekslerin (2-9) Manyetik Duyarlılık Ölçümleri

Manyetik moment (B.M)					
Komp. No	Kompleksler	M _{deneysel}	M _{teorik}	n	d ^x
2	(H ₂ PPZEtOH)[Cu(2,5-PDC) ₂ (H ₂ O)].H ₂ O	1,75	1,73	1	d ⁹
3	(H ₂ PPZEtNH ₂)[Cu _{0,5} (PDC) ₂ Cu _{0,5} (H ₂ O)] _n .3H ₂ O	1,28	1,73	1	d ⁹
4	{[Cu(BPE)(H ₂ O)][Cu(2,5-PDC) ₂]} _n	1,80	1,73	1	d ⁹
5	(H ₂ BPE){[Cu(2,3-PDC) ₂]} _n	1,80	1,73	1	d ⁹
6	{[(2,5-PDC)Co(2,5-PDC)Co(BPE) _{1/2}]} _n	2,90	3,87	3	d ⁷
7	{[Co(2-PC) ₂ H ₂ O]} _n .H ₂ O	4,08	4,90	4	d ⁶
8	{[Co _{0,5} (2,5-PDC) ₂ Co _{0,5} (H ₂ O) ₄]} _n .H ₂ O	5,90	3,87	3	d ⁷
9	[Co ₂ (2,5-PDC) ₂ (H ₂ O) ₆].2H ₂ O	5,45	3,87	3	d ⁷

3.1.6 Bileşiklerin (1-9) Antimikrobiyal ve Antifungal Aktiviteleri

Bu çalışmada, başlangıç maddelerinin (2,3-H₂PDC ve 2,5-H₂PDC, BPE, PPZEtNH₂ ve PPZEtOH), proton transfer tuzunun **(1)** {(H₂PPZEtOH)²⁺(2,5-PDC)²⁻} ve komplekslerin **(2-9)** antibakteriyel ve antifungal analizleri mikrodilüsyon tekniği kullanılarak yapılmıştır. Çalışmada elde edilen bulgular Tablo 3.22'de verilmiştir. Tabloda görüldüğü gibi tüm bileşiklerin *B. subtilis*, *S. aureus*, *P. aeruginosa*, *L. monocytogenes*, *E. coli*, *E. faecalis* ve *C. albicans* mikroorganizmalarına karşı antimikrobiyal etkisinin olduğu tespit edilmiştir. 2,3-H₂PDC, 2,5-H₂PDC, BPE, **2-6** bileşiklerinin *B. subtilis* bakterisine karşı en yüksek MİK (31,25 µg/mL) değerine sahip olduğu ve Vankomisin ve Levoflaksasin kontrol bileşikleriyle aynı MİK (31,25 µg/mL) değerine; diğer bileşiklerin ise bu bakteriye karşı Sefepim ve Kloromfenikol kontrol bileşikleriyle aynı MİK (62,50 µg/mL) değerine sahip olduğu belirlenmiştir.

2,3-H₂PDC, 2,5-H₂PDC, BPE, **2-4**, **6** ve **9** bileşiklerinin *S. aureus* bakterisine karşı Vankomisin ve Sefepim kontrol bileşikleriyle aynı MİK (31,25 µg/mL) değerine ve **1**, **5**, **7** ve **8** numaralı bileşiklerin ise; Levoflaksasin ve Kloromfenikol kontrol bileşikleriyle aynı MİK (62,50 µg/mL) değerine sahip olduğu belirlenmiştir.

Tablo 3.22: Bileşiklerin Antibakteriyel ve Antifungal Aktivite Sonuçları (µg/mL)

	Minimum İnhibisyon Konsantrasyonu						
	<i>B. subtilis</i>	<i>S. aureus</i>	<i>P. aeruginosa</i>	<i>L. monocytogenes</i>	<i>E. coli</i>	<i>E. faecalis</i>	<i>C. albicans</i>
Vankomisin	31,25	31,25	62,50	125,00	125,00	31,25	-
Levoflaksasin	31,25	62,50	31,25	62,50	31,25	31,25	-
Sefepim	62,50	31,25	31,25	62,50	31,25	62,50	-
Kloromfenikol	62,50	62,50	125,00	62,50	62,50	62,50	62,50
Flukanozol	-	-	-	-	-	-	62,50
Ketanozol	-	-	-	-	-	-	62,50
2,3-H ₂ PDC	31,25	31,25	31,25	31,25	62,50	62,50	31,25
2,5-H ₂ PDC	31,25	31,25	62,50	62,50	62,50	31,25	62,50
BPE	31,25	31,25	62,50	62,50	62,50	62,50	62,50
1	62,50	62,50	62,50	62,50	62,50	125	62,50
2	31,25	31,25	62,50	31,25	31,25	62,50	62,50
3	31,25	31,25	62,50	62,50	62,50	62,50	62,50
4	31,25	31,25	62,50	62,50	62,50	62,50	62,50
5	31,25	62,50	62,50	31,25	62,50	62,50	31,25
6	62,50	31,25	62,50	62,50	62,50	62,50	62,50
7	62,50	62,50	62,50	62,50	62,50	62,50	62,50
8	62,50	62,50	62,50	62,50	62,50	62,50	62,50
9	31,25	31,25	31,25	62,50	62,50	62,50	62,50

2,3-H₂PDC ve **9** nolu bileşikler *P. aeruginosa* bakterisine karşı Levoflaksasin ve Sefepim kontrol bileşikleriyle aynı MİK (31,25 µg/mL) değerine; 2,5-H₂PDC, BPE **2-8** nolu bileşiklerin ise; Vankomisin kontrol bileşiğiyle aynı MİK (62,50 µg/mL) değerine sahip olduğu belirlenmiştir.

L. monocytogenes bakterisine karşı 2,5 PDC, BPE, **1, 3, 4** ve **6-9**, nolu bileşiklerin Levoflaksasin, Sefepim, Kloromfenikol kontrol bileşikleriyle aynı MİK (62,50 µg/mL) değerine, 2,3 PDC, **2** ve **5** nolu bileşiklerinin ise 31,25 µg/mL MİK değerine sahip oldukları ve bu kontrol bileşiklerinden daha yüksek etkiye sahip oldukları belirlenmiştir.

E. coli bakterisine karşı **2** bileşiği Levoflaksasin ve Sefepim kontrol bileşikleriyle aynı MİK (31,25 µg/mL) değerine; diğer tüm bileşiklerin Kloromfenikol kontrol bileşiğiyle aynı MİK (62,50 µg/mL) değerine ve Vankomisin (125 µg/mL) kontrol bileşiğinden ise daha yüksek MİK değerine sahip oldukları belirlenmiştir.

E. faecalis bakterisine karşı 2,5-H₂PDC başlangıç bileşiğinin en yüksek MİK (31,25 µg/mL) değerine sahip oldukları ve Vankomisin ve Levoflaksasin kontrol bileşikleriyle aynı etkiyi gösterdikleri; **1** numaralı bileşik hariç diğer tüm bileşiklerin ise Sefepim,ve Kloromfenikol kontrol bileşikleriyle aynı MİK (62,50 µg/mL) değerine sahip oldukları belirlenmiştir.

C. albicans mikroorganizmasına karşı Flukonazol ve Ketanozol kontrol bileşikleriyle karşılaştırıldığında 2,3-H₂PDC başlangıç bileşiği ve **5** nolu bileşiğin 31,25 µg/mL MİK değerine sahip oldukları ve bu bileşiklerden daha güçlü etki gösterdikleri belirlenmiştir. Diğer tüm bileşiklerin bu kontrol bileşikleriyle aynı MİK (62,50 µg/mL) değerine sahip oldukları bulunmuştur

SONUÇ

Bu tez çalışması kapsamında, bir tane proton transfer tuzu ($\text{H}_2\text{PPZEtOH}$)²⁺(2,5-PDC)²⁻ (**1**), Cu(II) içeren dört adet, Co(II) içeren üç adet ve Co(III) içeren bir adet metal kompleksi sentezlenmiştir. ($\text{H}_2\text{PPZEtOH}$)[Cu(2,5-PDC)₂(H₂O)].H₂O (**2**) kompleksi proton transfer tuzundan sentezlenirken karışık ligandlı olarak üç tane Cu(II) Kompleksi daha sentezlenmiştir

Bunlardan bir tanesi ($\text{H}_2\text{PPZEtNH}_2$){[Cu_{0,5}(2,5-PDC)₂Cu_{0,5}(H₂O)]}_n.3H₂O (**3**) oda koşullarında, iki tanesi de {[Cu(BPE)(H₂O)][Cu(2,5-PDC)₂]}_n (**4**) ve (H_2BPE){[Cu(2,3-PDC)₂]}_n (**5**) hidrotermal koşullarda sentezlenmiştir. Co(II) içeren karışık ligandlı komplekslerden üç tanesi {[(2,5-PDC)Co(2,5-PDC)Co(BPE)_{1/2}]}_n (**6**), {[Co(2-PC)₂H₂O]}_n.H₂O (**7**) ve {[Co_{0,5}(2,5-PDC)₂Co_{0,5}(H₂O)₄]}_n.H₂O (**8**) hidrotermal koşullarda aynı çözeltilerden elde edilirken diğer kompleks [Co₂(2,5-PDC)₂(H₂O)₆].2H₂O (**9**) ılımlı koşullarda elde edilmiştir.

Kompleks 2'nin dışındaki diğer komplekslerin hepsi koordinasyon polimeri şeklinde oluşmuştur. Sentezlenen tuzun (**1**) yapıları çeşitli spektral (¹H ve ¹³C NMR, FTIR ve UV-Vis) ve elementel analiz yöntemleri ile koordinasyon bileşiklerinin (**2-9**) yapıları ise tek kristal X-ışını, UV-Vis, FTIR, manyetik duyarlılık ve elementel analiz yöntemleri ile karakterize edilmiştir.

Kompleksler genellikle % 50'nin üzerinde verimle elde edilmiştir. Kristal olarak elde edilen komplekslerin hesaplanan ve deneysel elementel analiz sonuçlarının birbirleriyle uyumlu olduğu görülmüştür.

Sentezlenen tuzun su içinde çözündüğü, ancak komplekslerin su içinde çözünmediği, ısıtıldığı takdirde DMSO çözücüsü içinde çözündüğü bazı komplekslerin de havaya karşı duyarlı oldukları belirlendi.

Sentezlenen tuzun yapısının belirlenmesinde elde edilen NMR (¹H ve ¹³C) spektrumlarının değerlendirilmesiyle, tuzun bileşenleri olan asit{(H₂PPZEtOH)²⁺}: baz{(2,5-PDC)²⁻} oranının 1:1 olduğu anlaşılmıştır. Tuzun FTIR spektrumunda gözlenen ν(N⁺-H) gerilme titreşim bandı tuzun oluştuğunu gösteren en önemli kanıttır. Bu tuzun kompleksi olan 2'nin FTIR spektrumunda da bu gerilme bandının gözlenmesi, tuzun katyonik bileşeninin {(H₂PPZEtOH)²⁺} metale koordine olmadığı ve tamamlayıcı iyon olarak bulunduğu tek kristal X-ışını analizi ile desteklenmektedir.

Sentezlenen tuzun (1) ve komplekslerin (2-9) elektronik spektrumlarının UV bölgesinde 288–289 nm aralığında ligand içi $\pi-\pi^*$ geçişlerinden kaynaklanan yüksek şiddetli bandlar, görünür bölgede ise 418-651 nm aralığında metal iyonlarının d orbitallerinde bulunan elektronların d-d geçişlerine ait düşük şiddetli ve yayvan bandlar gözlenmiştir.

Koordinasyon bileşiklerinin oda sıcaklığında ölçülen manyetik duyarlılık ölçümlerinden Co(II) ve Cu(II) metal iyonlarının paramanyetik olduğu ve sırasıyla d^7 ve d^9 spin sistemine sahip oldukları bulunmuştur. Ayrıca, Co(II) içeren 6 nolu kompleksin düşük spin kompleksi 7-9 nolu komplekslerin ise yüksek spin kompleksleri olduğu bulunmuştur.

Tek kristal X-ışını analizi ile 2, 3, 5, 8 ve 9 ve 10 komplekslerinin triklinik P-1; 4 ve 7 komplekslerinin monoklinik P2(1)/n; ve 6 kompleksinin monoklinik C2/c uzay grubunda kristallendiği belirlenmiştir.

2, 3 ve 5 kompleksleri tamamlayıcı iyon olarak sırasıyla, $(H_2PPZEtOH)^{2+}$, $(H_2PPZEtNH_2)^{2+}$ ve $(H_2BPE)^{2+}$ kationlarını içermektedir. Diğer ligandlar metallere koordine olarak farklı geometriler oluşturmuştur. d^9 spin sistemine sahip $(H_2PPZEtOH)[Cu(2,5-PDC)_2(H_2O)].H_2O$ (2) kompleksi karepiramit geometriyi tercih ederken, $(H_2PPZEtNH_2)\{[Cu_{0.5}(2,5-PDC)_2Cu_{0.5}(H_2O)]\}_n.3H_2O$ (3) kompleksinde bulunan iki bakır merkezi oktahedral geometriyi tercih etmiştir. $\{[Cu(BPE)(H_2O)][Cu(2,5-PDC)_2]\}_n$ (4) kompleksinde kationik kompleks T-şekilli bir geometriyi, anyonik kompleks ise karepiramit geometriyi tercih etmiştir. $(H_2BPE)\{[Cu(2,3-PDC)_2]\}_n$ (5) kompleksi oktahedral geometriyi tercih etmiştir.

d^7 spin sistemine sahip olan Co(II) komplekslerinden $\{[(2,5-PDC)Co(2,5-PDC)Co(BPE)_{1/2}]\}_n$ (6) kompleksinde bulunan iki Co(II) merkezinden biri karepiramit geometrili iken diğer Co(II) merkezi oktahedral geometrilidir. Diğer Co(II) kompleksleri

$\{[Co(2-PC)_2H_2O]\}_n.H_2O$ (7), $\{[Co_{0.5}(2,5-PDC)_2Co_{0.5}(H_2O)_4]\}_n.H_2O$ (8) ve $[Co_2(2,5-PDC)_2(H_2O)_6].2H_2O$ (9) oktahedral geometriyi tercih etmiştir.

Bu çalışma kapsamında ayrıca, başlangıç maddeleri, sentezlenen tuz ve metal komplekslerinin antimikrobiyal özellikleri mikrodilüsyon metodu kullanılarak belirlenmiştir. Bileşikler *Bacillus subtilis*, *Listeria monocytogenes* (ATCC 7644), *Enterococcus faecalis* (ATCC 29212), *Staphylococcus aureus* (NRRL B-767),

Escherichia coli (ATCC 25922), *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 27853) bakterilerine karşı ve *Candida albicans* (F89) mayasına karşı test edilmiştir. Belirtilen bakteriler için kontrol bileşiği olarak Vankomisin, Levofloksasin, Kloromfenikol ve Sefepim kullanılmıştır. Bileşiklerin antifungal aktivitesi için kontrol bileşiği olarak da Flukonazol ve Ketokonazol bileşiği kullanılmıştır.

Elde edilen aktivite sonuçları, yeni sentezlenen bileşiklerin hastalık yapıcı bakteri ve maya mikroorganizmalarına karşı aktiviteye sahip oldukları belirlenmiştir. *L.monocytogenes* bakterisine karşı 2,5-PDC, 2 ve 5 bileşiklerinin kontrol bileşiklerinden,

E. coli bakterisine karşı tüm bileşiklerin Vankomisin kontrol bileşiğinden, *C. albicans* mikroorganizmasına karşı 2,3-PDC başlangıç bileşiği ve 5 nolu bileşiğin Flukonazol ve Ketanozol kontrol bileşiklerinden daha iyi aktivite sergiledikleri bulunmuştur.

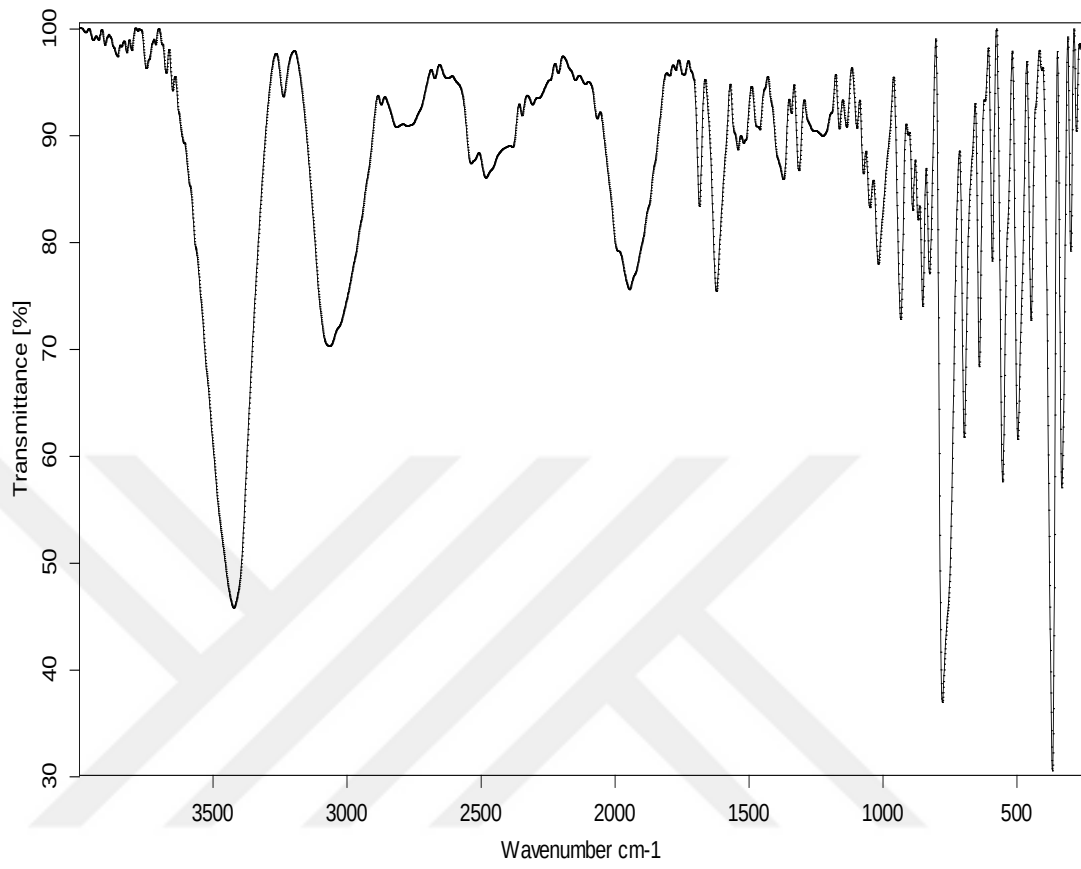
Bu çalışma, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından Hızlı Destek Projesi olarak desteklenmiştir (Proje No: 2023/31).

Destekleri için Kütahya Dumlupınar Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu'na teşekkür ederiz.

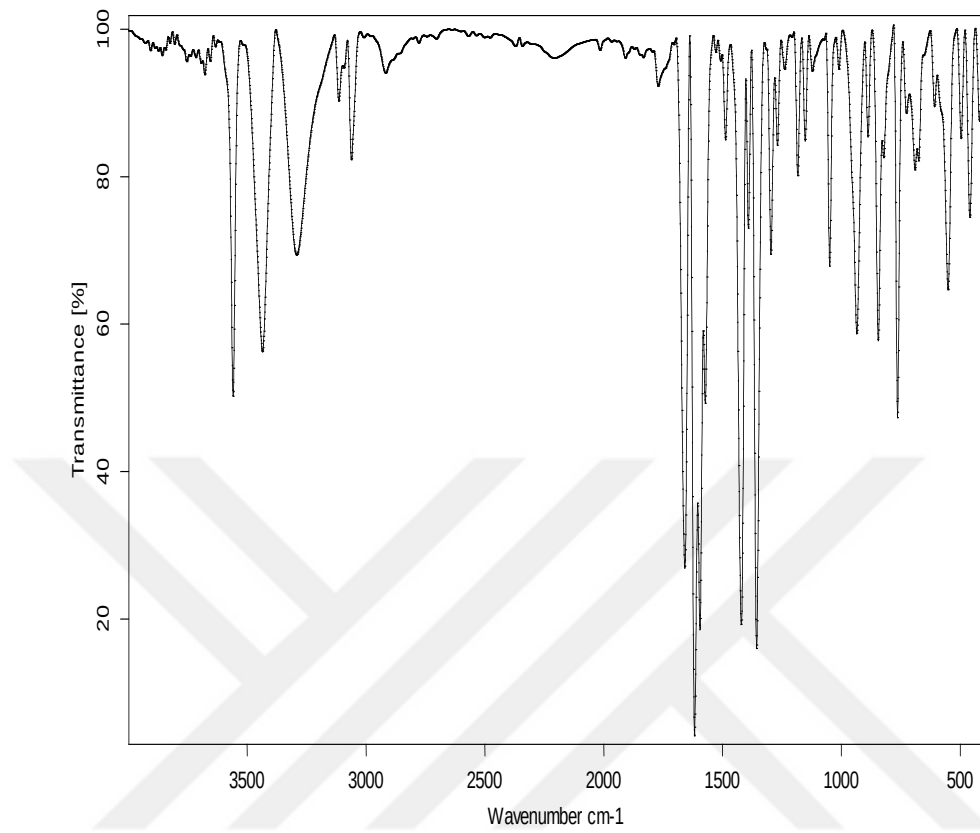


EKLER

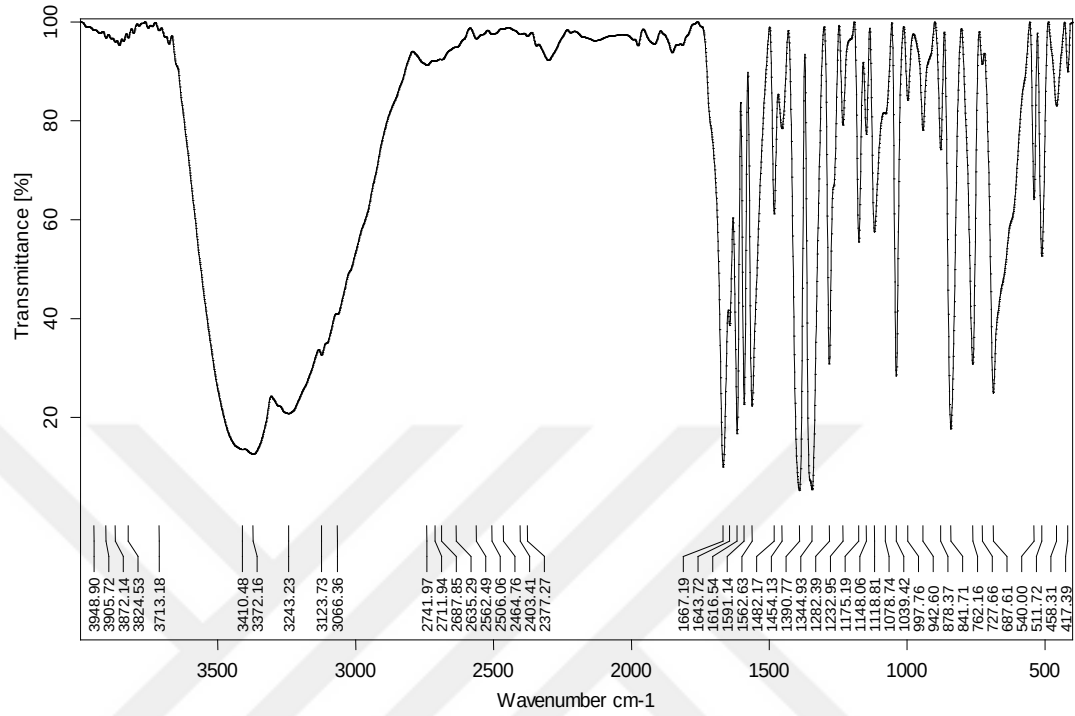
EK 1. $(\text{H}_2\text{PPZEtOH})^{2+}(\text{2,5-PDC})^{2-}$ (**1**) Proton Transfer Tuzunun FTIR Spektrumu



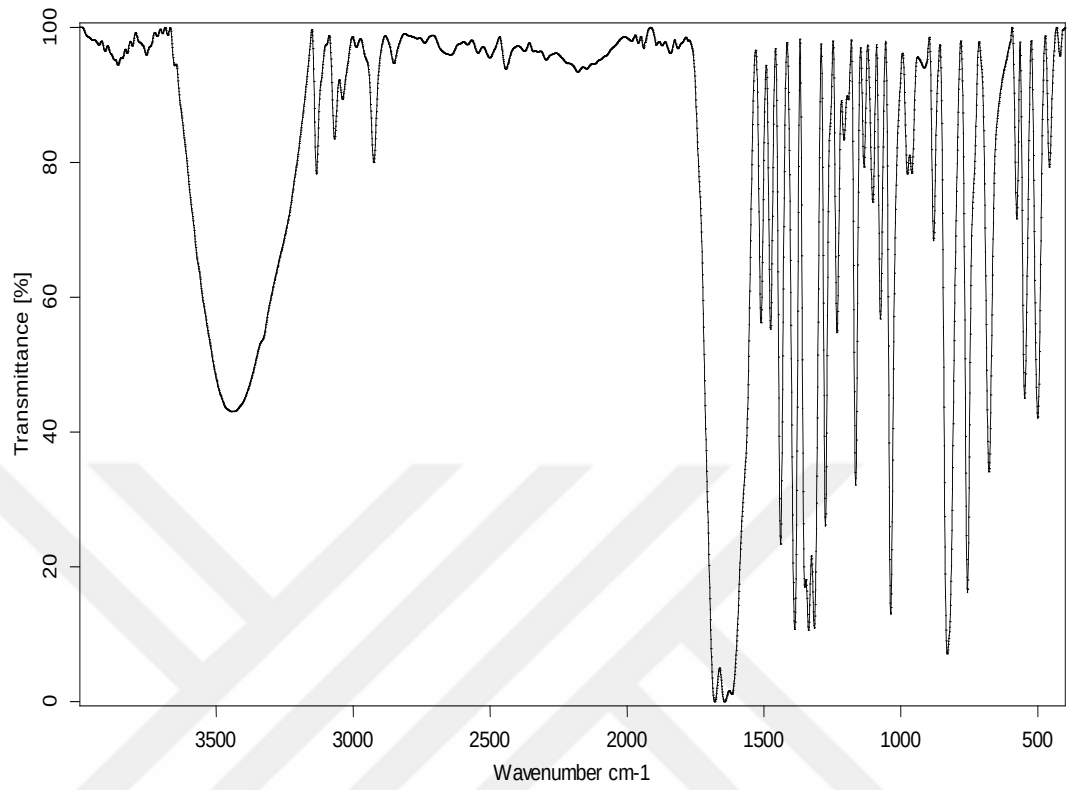
EK 2. $(\text{H}_2\text{PPZEtOH})[\text{Cu}(2,5\text{-PDC})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (2) Kompleksinin FTIR Spektrumu



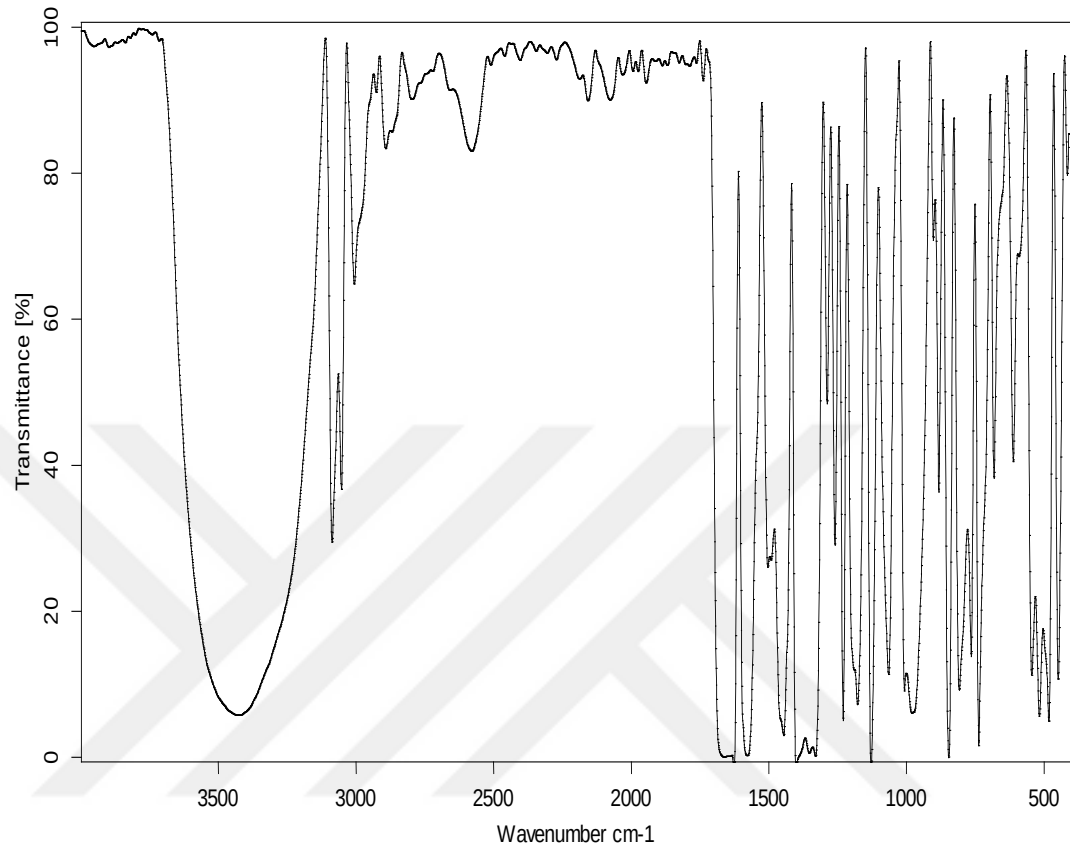
EK 3. $(\text{H}_2\text{PPZEtNH}_2)\{[\text{Cu}_{0.5}(\text{2,5-PDC})_2\text{Cu}_{0.5}(\text{H}_2\text{O})]\}_n \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**3**) Kompleksinin FTIR Spektrumu



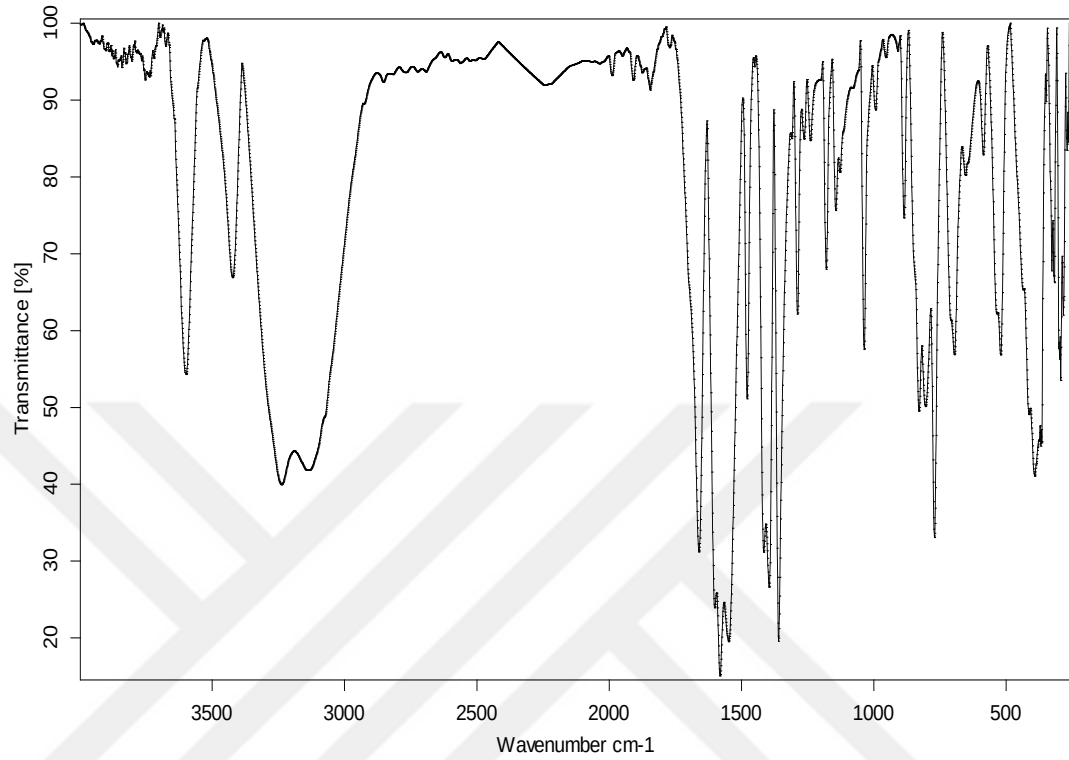
EK 4. {[Cu(BPE)(H₂O)][Cu(2,5-PDC)₂]}_n (**4**) Kompleksinin FTIR Spektrumu



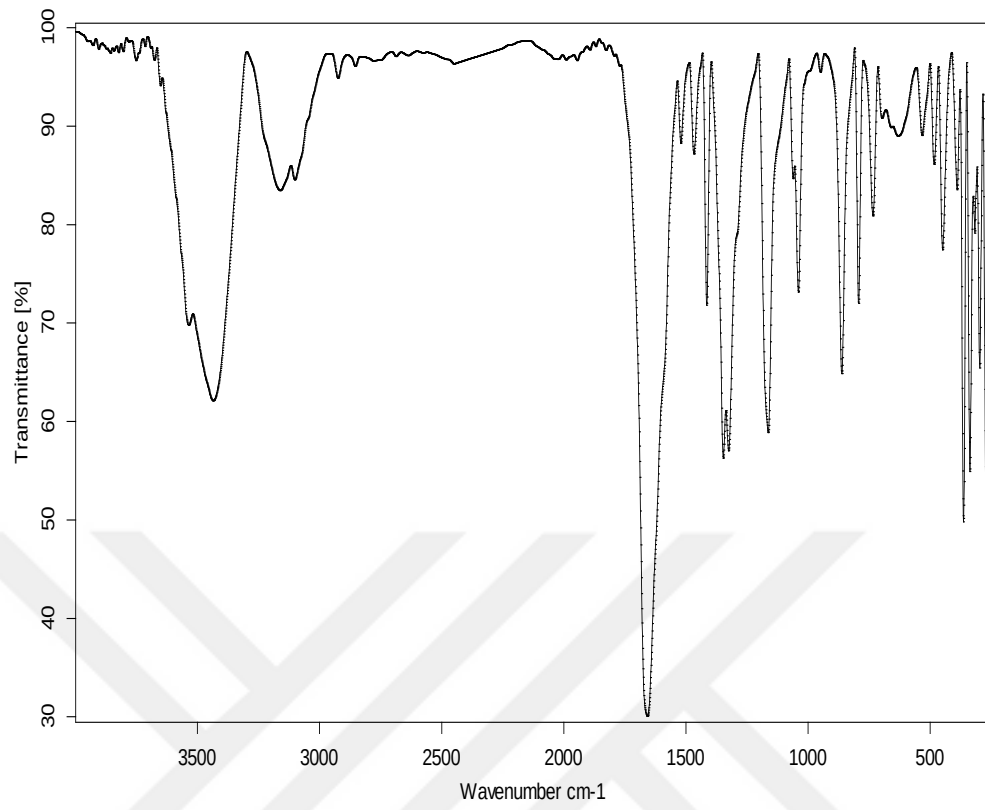
EK 5. $(\text{H}_2\text{BPE})\{\text{Cu}(\text{2,3-PDC})_2\}_n$ (5) Kompleksinin FTIR Spektrumu



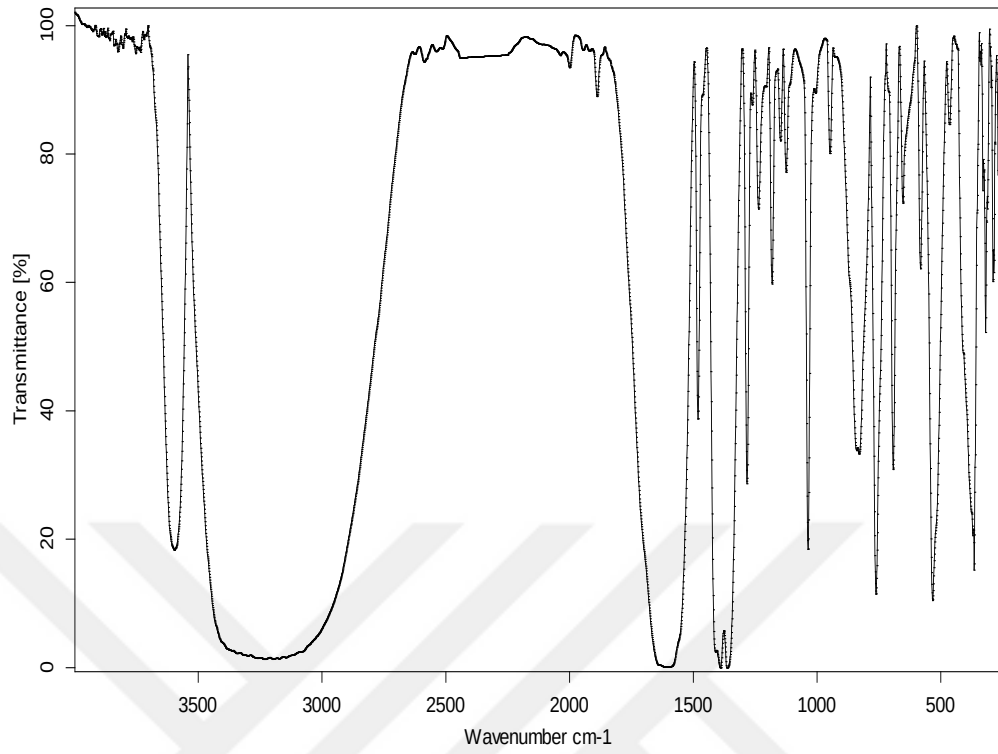
EK 6. $\{[(2,5\text{-PDC})\text{Co}(2,5\text{-PDC})\text{Co}(\text{BPE})_{1/2}]\}_n$ (**6**) Kompleksinin FTIR Spektrumu



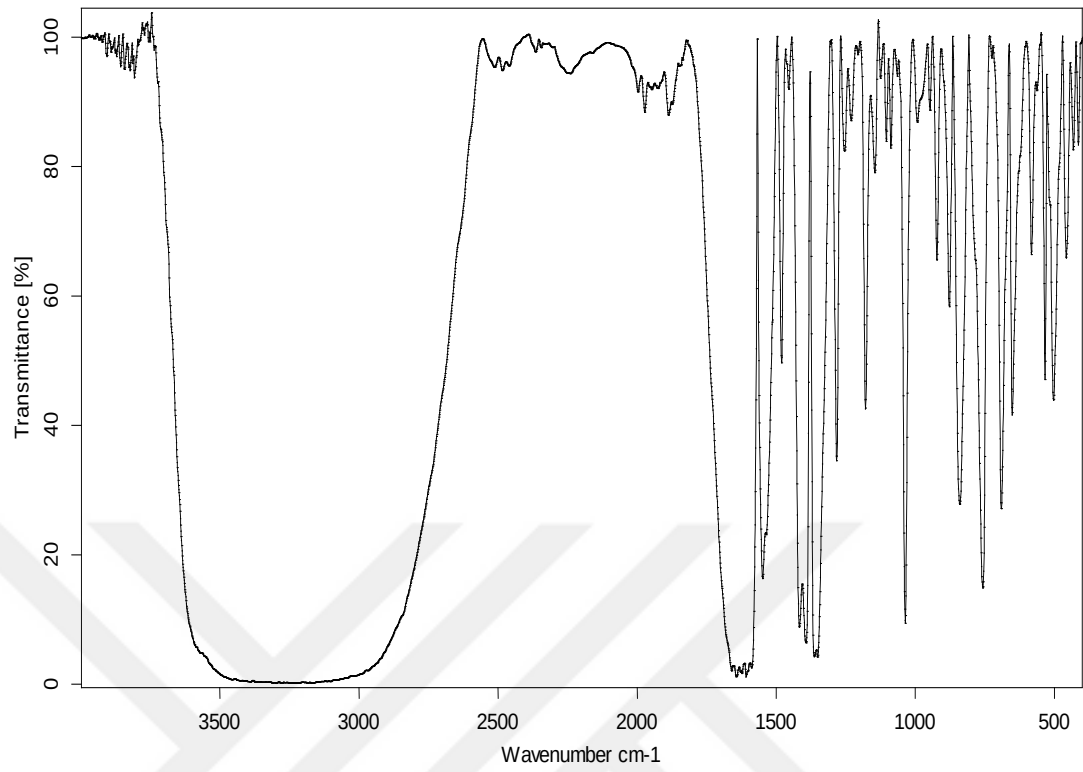
EK 7. $\{[\text{Co}(\text{2-PC})_2\text{H}_2\text{O}]\}_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ (7) Kompleksinin FTIR Spektrumu



EK 8. $\{[\text{Co}_{0,5}(\text{2,5-PDC})_2\text{Co}_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_4]\}_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**8**) Kompleksinin FTIR Spektrumu



EK 9. $[\text{Co}_2(2,5\text{-PDC})_2(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**9**) Kompleksinin FTIR Spektrumu



KAYNAKÇA

- Addison, A.W., vd., (1984). Synthesis, structure, and spectroscopic properties of copper (II) compounds containing nitrogen–sulphur donor ligands; the crystal and molecular structure of aqua [1,7-bis(*N*-methylbenzimidazol-2'-yl)-2,6-dithiaheptane]copper (II) perchlorate. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (7), 1349-1356. doi:10.1039/DT9840001349
- Acri, J.B., Siedleck, B. K., & Witkin, J.M. (1996). Effects of benztropine on behavioral and toxic effects of cocaine: comparison with atropine and the selective dopamine uptake inhibitor 1-[2-(diphenylmethoxy) ethyl]-4-(3-phenyl-propyl)-piperazine. *Journal of pharmacology experimental therapeutics*, 277(1), 198-206.
- Adarsh, N. N., & Dastidar, P. (2012). Coordination polymers: what has been achieved in going from innocent 4, 4'-bipyridine to bis-pyridyl ligands having a non-innocent backbone?. *Chemical Society Reviews*, 41(8), 3039-3060. doi:10.1039/C2CS15251G
- Aghabozorg, H. vd., (2009). Synthesis and crystal structure of Mn (II) and Hg (II) compounds and solution studies of Mn (II), Zn (II), Cd (II) and Hg (II) compounds based on piperazinediium pyridine-2, 3-dicarboxylate. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 6, 620-637. doi:10.1007/BF03246542
- Aghabozorg, H., Motyeian, E., Khadivi, R., Ghadermazi, M., & Manteghi, F. (2008). catena-Poly [[triaquacadmium (II)]- μ -pyridine-2,3-dicarboxylato- κ 3N, O2: O3]. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 64(2), m320-m321. doi:10.1107/S160053680706850X
- Ahmadi, A., Khalili, M., Nafarie, A., Yazdani, A., & Nahri-Niknafs, B. (2012). Synthesis and anti-inflammatory effects of new piperazine and ethanolamine derivatives of H1-antihistaminic drugs. *Mini Reviews in Medicinal Chemistry*, 12(12), 1282-1292. doi:10.2174/138955712802762013
- Al-Ahmary, K. M., Habeeb, M. M., & Al-Solmy, E. A. (2011). Spectroscopic studies of the hydrogen bonded charge transfer complex of 2-aminopyridine with π -acceptor chloranilic acid in different polar solvents. *Journal of Molecular Liquids*, 162(3), 129-134. doi:10.1016/j.molliq.2011.06.015

- Alexeev, Y. E., Kharisov, B. I., García, T. H., & Garnovskii, A. D. (2010). Coordination motifs in modern supramolecular chemistry. *Coordination Chemistry Reviews*, 254(7-8), 794-831. doi:10.1016/j.ccr.2009.12.003
- Almeida Paz, F. A., Bond, A. D., Khimyak, Y. Z., & Klinowski, J. (2002). A one-dimensional CoII coordination polymer exhibiting an unusual conformation for 1, 2-bis (4-pyridyl) ethane. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 58(12), m691-m693. doi:10.1107/S1600536802019888
- Amita, T., Miridula, M., Manju, V. (2011). Piperazine: The molecule of diverse pharmacological importance. *IJRAP*, 2(5), 1547-1548.
- Andersson, J. D. vd., (2011). Development of a PET radioligand for the central 5-HT_{1B} receptor: radiosynthesis and characterization in cynomolgus monkeys of eight radiolabeled compounds. *Nuclear Medicine and Biology*, 38(2), 261-272. doi:10.1016/j.nucmedbio.2010.08.006
- Aytemir Dilsiz, M., Septioğlu, E., Çalış, Ü., (2010). Synthesis and anticonvulsant activity of new kojic acid derivatives. *Arzneimittelforschung*, 60(1), 22-29. doi:10.1055/s-0031-1296244
- Barszcz, B. vd., (2010), Comparative study on Cd(II) and Ca(II) model complexes with pyridine-2,3-dicarboxylic acid: Synthesis, crystal structure and spectroscopic investigation. *Polyhedron*, 29, 1191-1200. doi:10.1016/j.poly.2009.12.031
- Batten, S. R., & Robson, R. (1998). Interpenetrating nets: ordered, periodic entanglement. *Angewandte Chemie International Edition*, 37(11), 1460-1494. doi:10.1002/(SICI)1521-3773(19980619)37:11<1460::AID-ANIE1460>3.0.CO;2-Z
- Bencini, A., Bianchi, A., Garcia-Espana, E., Micheloni, M., & Ramirez, J. A. (1999). Proton coordination by polyamine compounds in aqueous solution. *Coordination chemistry reviews*, 188(1), 97-156. doi:10.1016/S0010-8545(98)00243-4
- Biradha, K., & Fujita, M. (2000). Co-ordination polymers containing square grids of dimension 15× 15 Å. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (21), 3805-3810. doi:10.1039/B004054L
- Biradha, K., Sarkar, M., & Rajput, L. (2006). Crystal engineering of coordination polymers using 4, 4'-bipyridine as a bond between transition metal

- atoms. *Chemicalcommunications*, (40), 4169-4179. doi:10.1039/B606184B
- Blake, A. J. vd., (1999). Controlling copper (I) halide framework formation using N-donor bridging ligand symmetry: use of 1, 3, 5-triazine to construct architectures with threefold symmetry. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (13), 2103-2110. doi:10.1039/A902290B
- Braga, D., Grepioni, F. & Novoa, J.J., Inter-anion O–H–••• O–hydrogen bond like interactions: the breakdown of the strength–length analogy, *Chemical Communication*, 18, 1959–1960, (1998). doi:10.1039/A804392B
- Bruno, R. vd., (2012). Emerging psychoactive substance use among regular ecstasyusers in Australia, *Drug and Alcohol Dependence*, 124, 19-25. doi:10.1016/j.drugalcdep.2011.11.020
- Büyükkıdan, N., İ. H., B. S., S. M. & G. A. (2023). The syntheses, structural and biological studies of Co(II) complexes of 1,2-Bis(pyridin-4-yl)ethane with 2-aminobenzene-1,4-disulfonic acid and 2,6-pyridinedicarboxylic acid. *Journal Of Molecular Structure*, 1275(134586),1 - 8. doi:10.1016/j.molstruc.2022.134586.
- Büyükkıdan, N., C. Yenikaya, H. İlkimen, C. Karahan, C. Darcın & E. Şahin, Synthesis, characterization and antimicrobial activity of a novel proton salt and its Cu(II) complex, *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 39, No. 1, 96–103, (2013). doi:10.1134/S1070328412100028.
- Büyükkıdan, N., H. İlkimen, B. Durmuş, A. Gülbandır, Synthesis & characterization of Cu(II) complexes of proton transfer salts derived from piperazine derivatives and 5-sulfosalicylic acid. *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 40(2), 159–169, (2021). doi:10.20450/mjcce.2021.2411.
- Büyükkıdan, N., İlkimen, H., Kaya, S., Sarı, M., & Gülbandır, A. (2023). Two New Proton Transfer Salts of Benzo [d] thiazol-2-amine with Different Aromatic Acids. *Journal of Chemical Crystallography*, 53(2), 336-344. doi: 10.1007/s10870-022-00974-w
- Büyükkıdan, N. vd., (2015). Synthesis characterization and biological activities of metal II dipicolinatecomplexes derived from pyridine 2-6 dicarboxylic acid and 2-piperazin-1-yl-ethanol, *Journal of Molecular Structure*, 1101, 139–146, (2015). doi:10.1016/j.molstruc.2015.08.015.
- Büyükkıdan, N., H. İlkimen, S. Bozyel M. Sarı, A. Gülbandır, Two new Cu(II)

coordination complexes with 1,2-bis(pyridin-4-yl)ethane bridge-ligand: Synthesis, characterization and antimicrobial activity, *Polyhedron*, 223, 115951, (2022). doi:10.1016/j.poly.2022.115951.

Büyükkıdan, N., N. Demir, B. Büyükkıdan, Bazı karboksilik asitlerden elde edilen proton transfer tuzlarının ve Cu (II) komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu, *BAUN Fen Bil. Enst. Dergisi*, 19(2), 137-152, (2017). doi: 10.25092/baunfbcd.340589.

Carlucci, L., Ciani, G., Macchi, P., Proserpio, D. M., & Rizzato, S. (1999). Complex interwoven polymeric frames from the self-assembly of silver (I) cations and sebaconitrile. *Chemistry–A European Journal*, 5(1), 237-243. doi:10.1002/(SICI)1521-3765(19990104)5:1<237::AID-CHEM237>3.0.CO;2-T

Carter, D. S. vd., (2010). 2-Substituted N-aryl piperazines as novel triple reuptake inhibitors for the treatment of depression. *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, 20, 3941–3945. doi: 10.1016/j.bmcl.2010.05.008

Cecchetti, V., Schiaffella, F., Tabarrini, O., & Fravolini, A. (2000). (1, 4-Benzothiazinyloxy) alkylpiperazine derivatives as potential antihypertensive agents. *Bioorganic & medicinal chemistry letters*, 10(5), 465-468. doi:10.1016/S0960-894X(00)00016-0

Chandrika, N. T., vd., (2018). Alkylated Piperazines and Piperazine-Azole Hybrids as Antifungal Agents. *Journal of Medicinal Chemistry*, 61(1), 158-173. doi:10.1021/acs.jmedchem.7b01138

Chauhan, S., Patel, P., Pandya, V., (2014), Studies of Some Novel Chromium Pyridine Dicarboxylate Complexes. *Oriental Journal of Chemistry*, 30(4), 1763-1769. doi:10.130057ojc/300435

Chen, W. X., Wu, S. T., Long, L. S., Huang, R. B., & Zheng, L. S. (2007). Construction of a three-fold parallel interpenetration network and bilayer structure based on copper (II) and trimesic acid. *Crystal growth & design*, 7(6), 1171-1175. doi:10.1021/cg070119k

Choi, E. Y., Park, K., Yang, C. M., Kim, H., Son, J. H., Lee, S. W., & Kwon, Y. U. (2004). Benzene-templated hydrothermal synthesis of metal–organic frameworks with selective sorption properties. *Chemistry–A European*

Journal, 10(21), 5535-5540. doi:10.1002/chem.200400178

- Chun, H., Dybtsev, D. N., Kim, H., & Kim, K. (2005). Synthesis, X-ray crystal structures, and gas sorption properties of pillared square grid nets based on paddle-wheel motifs: Implications for hydrogen storage in porous materials. *Chemistry–A European Journal*, 11(12), 3521-3529. doi:10.1002/chem.200401201
- Cunico, W., Gomes, C. R., Harrison, W. T., Moreth, M., Wardell, J. L., & Wardell, S. M. (2009). Structures of three (2 R, 3 S)-4-(arylmethyl)-1-(4-phenyl-3-amino-2-hydroxy-butyl)-piperazine derivatives, potential anti-malarial agents. *Zeitschrift für Kristallographie*, 224(9), 461-470. (2009), 224(9), 461-470. doi:10.1524/zkri.2009.1161
- Çolak, A. T., Yeşilel, O. Z., Pamuk, G., Günay, H., & Büyükgüngör, O. (2011). Hydrogen bonding networks and proton transfer compounds of cobalt (II) and copper (II) with pyridine-2, 5-dicarboxylate. *Polyhedron*, 30(6), 1012-1022. doi:10.1016/j.poly.2010.12.048
- Debamalya, G., Ananya, P., Susanta, G., Arup, G., Seikh, M. M., Mahata P., (2019), Metal Ion Sensing and Electrochemical Behaviour of MOF Derived ZnCo₂O₄. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 3076-3083. doi:10.1002/ejic.201900439
- Debamalya, G., Debal, K. S., Lebedev, O. I., Seikh, M. M., Mahata, P. (2019). A remarkable annealing time effect on the magnetic properties of single-source coordination polymer precursor-derived CoFe₂O₄ nanoparticles. *New Journal of Chemistry*, 43(48), 19044-19052. doi:10.1039/C9NJ04550C
- Dendrinou-Samara, C. vd., (1998). Anti-inflammatory drugs interacting with Zn(II), Cd(II) and Pt(II) metal ions, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 71, 171–179, (1998). doi:10.1016/S0162-0134(98)10051-X
- Deng, Z.-P. vd., (2011). Syntheses, structures, and luminescent properties of silver (I) complexes constructed from ortho-hydroxyl arenesulfonic acids, *Crystal Growth and Design*, 11, 3090–3100, (2011). doi:10.1021/cg200360e
- Desiraju, G.R., A bond by any other name, *Angewandte Chemie*, 50, 52–59 (2011). doi:10.1002/anie.201002960

- Dimitrova, Y. & Daskalova, L.I. Solvent effects on vibrational spectra of hydrogen-bonded complexes of propanedinitrile (malononitrile) and dimethyl sulfoxide (DMSO): Ab initio and DFT studies, *Journal of Molecular Structure Theochem*, 823, 65–73, (2007). doi:10.1016/j.theochem.2007.08.017
- Dong, Y. B., Jiang, Y. Y., Li, J., Ma, J. P., Liu, F. L., Tang, B., & Batten, S. R. (2007). Temperature-dependent synthesis of metal-organic frameworks based on a flexible tetradentate ligand with bidirectional coordination donors. *Journal of the American Chemical Society*, 129(15), 4520-4521. doi:10.1021/ja0701917
- Doonan, C. J., Morris, W., Furukawa, H., Yaghi, O. M. (2009). Isorecticular metalation of metal-organic frameworks. *Journal of the American Chemical Society*, 131(27), 9492-9493. doi:10.1021/ja903251e
- Dybtssev, D. N., Chun, H., & Kim, K. (2004). Rigid and flexible: a highly porous metal–organic framework with unusual guest-dependent dynamic behavior. *Angewandte Chemie International Edition*, 43(38), 5033-5036. doi:10.1002/anie.200460712
- Eddaoudi, M. vd., (2001). Modular chemistry: secondary building units as a basis for the design of highly porous and robust metal– organic carboxylate frameworks. *Accounts of chemical research*, 34(4), 319-330.0 doi:10.1021/ar000034b
- El-Tabl, A. S. (1997). Novel N, N-diacetyloximo-1, 3-phenylenediamine copper (II) complexes. *Transition Metal Chemistry*, 22(4), 400-405. doi:10.1023/A:1018578305812
- Etaiw, S.E.H., El-bendary, M.M. (2015). A new organometallic complex based on the trimethyltin cation and 2,6-pyridinedicarboxylic acid as a potential anticancer agent. *Polyhedron*, 87 383–389. doi:10.1016/j.poly.2014.12.011
- Evans, O. R., & Lin, W. (2002). Crystal engineering of NLO materials based on metal– organic coordination networks. *Accounts of chemical research*, 35(7), 511-522. doi:10.1021/ar0001012

- Fan, J., Gan, L., Kawaguchi, H., Sun, W. Y., Yu, K. B., & Tang, W. X. (2003). Reversible anion exchanges between the layered organic–inorganic hybridized architectures: syntheses and structures of manganese (II) and copper (II) complexes containing novel tripodal ligands. *Chemistry–A European Journal*, 9(16), 3965-3973. doi:10.1002/chem.200204298
- Fang, R. Q., & Zhang, X. M. (2006). Diversity of coordination architecture of metal 4, 5-dicarboxyimidazole. *Inorganic chemistry*, 45(12), 4801-4810. doi:10.1021/ic052099m
- Farrugia, L. J. (1997). ORTEP-3 for Windows-a version of ORTEP-III with a Graphical User Interface (GUI). *Journal of Applied Crystallography*, 30(5), 565-565. doi:10.1107/S0021889897003117.
- Fazil, S., Ravindran, R., Devi, A.S. and Bijili, B.K., Structural studies of 1-phenyl-2,3-dimethyl-5-oxo-1,2-dihydro-1H-pyrazol-4-ammonium-2[(2-carboxyphenyl)-disulfany]-benzoate, *Journal of Molecular Structure*, 1021, 147–152, (2012). doi:10.1016/j.molstruc.2012.04.065
- Fletcher, A. J., Cussen, E. J., Bradshaw, D., Rosseinsky, M. J., & Thomas, K. M. (2004). Adsorption of gases and vapors on nanoporous Ni₂(4, 4'-Bipyridine)₃(NO₃)₄ metal– organic framework materials templated with methanol and ethanol: structural effects in adsorption kinetics. *Journal of the American Chemical Society*, 126(31), 9750-9759. doi:10.1021/ja0490267
- Fu, H., & Fu, A. P. (2007). Theoretical study on the reaction mechanism of proton transfer in alaninamide. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 818(1-3), 163-170. doi:10.1016/j.theochem.2007.05.019
- Ghasemi, K., vd. (2013). Chromium(III) complex obtained from dipicolinic acid: Synthesis, characterization, X-ray crystal structure and electrochemical studies *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 34(10), 3093-3097. doi:10.5012/bkcs.2013.34.10.3093
- Ghasemi, K., vd. (2015). Potential antidiabetic drugs of metformin with insulin-enhancing anions [VO₂(dipic)]-and [VO₂(dipic-OH)]-: Synthesis, characterization

- and X-ray crystal structure. *Polyhedron*, 102, 239-245. doi:10.1016/j.poly.2015.09.053.
- Go, Y. B., Wang, X., Anokhina, E. V., & Jacobson, A. J. (2005). Influence of the reaction temperature and pH on the coordination modes of the 1, 4-Benzenedicarboxylate (BDC) ligand: a case study of the NiII (BDC)/2, 2'-bipyridine system. *Inorganic chemistry*, 44(23), 8265-8271. doi:10.1021/ic050644d
- Gopi, R., Ramanathan, N. & Sundararajan, K., Hydrogen-bonded complexes of acetylene and acetonitrile: A matrix isolation infrared and computational study, *Journal of Molecular Structure*, 1083, 364–373, (2015). doi:10.1016/j.molstruc.2014.11.024
- Grabowski, S. J., & Krygowski, T. M. (1999). The proton transfer path for C- O... H-O systems modelled from crystal structure data. *Chemical physics letters*, 305(3-4), 247-250. doi:10.1016/S0009-2614(99)00381-4
- Hagman, P. J., Hagman, D., & Zubieta, J. (1999). Organic–Inorganic Hybrid Materials: From “Simple” Coordination Polymers to Organodiamine-Templated Molybdenum Oxides. *Angewandte Chemie International Edition*, 38(18), 2638-2684. doi:10.1002/(SICI)1521-3773(19990917)38:18<2638::AID-ANIE2638>3.0.CO;2-4
- Halder, R., Inukai, M., Horike, S., Uemura, K., Kitagawa, S., Maji, T.K. (2016). ¹¹³Cd nuclear magnetic resonance as a probe of structural dynamics in a flexible porous framework showing selective O₂/N₂ and CO₂/N₂ adsorption. *Inorganic Chemistry*, 55(9), 4166-4172. doi:10.1021/acs.inorgchem.5b02873
- Hamdy, L. B., Raithby, P. R., Thomas, L. H., Wilson, C. C. (2014). Self-assembly synthesis of precursors to potential open framework alkali earth metal–organic complexes. *New Journal of Chemistry*, 38(5), 2135-2143. doi:10.1039/C3NJ01218B
- Han, Z., Li, J., Gao, J. (2006). Synthesis, crystal structure and magnetic properties of 2D bi-layered coordination polymer. *Journal of Coordination Chemistry*, 59(14), 1641-1647. doi:10.1080/00958970500537887

- Han, H., Zhang, S., Hou, H., Fan, Y., & Zhu, Y. (2006). Fe (Cu)-Containing Coordination Polymers: Syntheses, Crystal Structures, and Applications as Benzyl Alcohol Oxidation Catalysts. doi:10.1002/ejic.200500808
- Hasegawa, S., Horike, S., Matsuda, R., Furukawa, S., Mochizuki, K., Kinoshita, Y., & Kitagawa, S. (2007). Three-dimensional porous coordination polymer functionalized with amide groups based on tridentate ligand: selective sorption and catalysis. *Journal of the American Chemical Society*, 129(9), 2607-2614. doi:10.1021/ja067374y
- Hong, M. vd., (2000). A nanometer-sized metallocsupramolecular cube with O h symmetry. *Journal of the American Chemical Society*, 122(19), 4819-4820. doi:10.1021/ja000247w
- Hong, S. J., Ryu, J. Y., Lee, J. Y., Kim, C., Kim, S. J., & Kim, Y. (2004). Synthesis, structure and heterogeneous catalytic activities of Cu-containing polymeric compounds: anion effect and comparison of homogeneous vs. heterogeneous catalytic activity. *Dalton Transactions*, (17), 2697-2701. doi:10.1039/B406877G
- Hong, S. J. vd., (2005). Structure and heterogeneous catalytic activity of a coordination polymer containing Cu (NO₃)₂ and Cu (H₂O)₂²⁺ units bridged alternatively by btp ligands (btp= 2, 6-bis (N'-1, 2, 4-triazolyl) pyridine). *Journal of molecular structure*, 751(1-3), 22-28. doi:10.1016/j.molstruc.2005.05.006
- Hydrothermal syntheses, structures and luminescent properties of d¹⁰ metal-organic frameworks based on rigid 3,3',5,5'-azobenzenetetracarboxylic acid. *Crystal Engineering Communications*, 10, 1395-1403. doi:10.1039/B806360E
- İlkiemen, H., Salün, S. G., Gülbandılar, A., & Sarı, M. (2022). The new salt of 2-amino-3-methylpyridine with dipicolinic acid and its metal complexes: Synthesis, characterization and antimicrobial activity studies. *Journal of Molecular Structure*, 1270, 133961. doi:10.1016/j.molstruc.2022.133961
- James, S. L. (2003). Metal-organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, 32(5), 276-288. doi:10.1039/B200393G

- Jang, S. P., Poong, J. I., Kim, S. H., Lee, T. G., Noh, J. Y., Kim, C., & Kim, S. J. (2012). Tuning structural topology of zinc (II)-benzoate coordination complexes with 1, 2-bis (4-pyridyl) ethene by controlling metal-to-ligand ratios and solvent systems: Their photoluminescence and catalytic activities. *Polyhedron*, 33(1), 194-202. doi:10.1016/j.poly.2011.11.040
- Janiak, C. (2003). Engineering coordination polymer towards applications. *Dalton Transactions*, (14), 2781-2804. doi:10.1039/B305705B
- Jin, J. vd., (2013), Synthesis, structure and surface photo-electric property of Ni(II) complexes, *Inorganica Chimica Acta*, 399, 227–235. doi:10.1016/j.ica.2013.01.034
- Jin, J., Li, D., Li, L., Han, X., Cong, S., Chi, Y., Niu, S., (2011), Synthesis, crystal structure and surface photo-electric property of a series of Co(II) coordination polymers and supramolecules, *Inorganica Chimica Acta*, 379(1), 44–55. doi:10.1016/j.ica.2011.09.040
- Johnson, D. S. vd.,. (2011). Discovery of PF-00217830: Aryl piperazine naphthyridinones as D2 partial agonists for schizophrenia and bipolar disorder. *Bioorganic & medicinal chemistry letters*, 21(9), 2621-2625. doi:10.1016/j.bmcl.2011.01.059
- Jung, O. S., Park, S. H., Kim, K. M., & Jang, H. G. (1998). Solvent-dependent structures of Co (NO₃)₂ with 1, 2-bis (4-pyridyl) ethylene. Interconversion of molecular ladders versus mononuclear complexes. *Inorganic Chemistry*, 37(22), 5781-5785. doi:10.1021/ic980278g
- K. A. (2011). Discovery of PF-00217830: Aryl piperazine naphthyridinones as D2 partial agonist for schizophrenia and bipolar disorder. *Bioorganic and Medicinal Chemistry letters*, 21, 2612- 2625. doi:10.1016/j.bmcl.2011.01.059
- Kaplancıklı Z. A, Turan-Zitouni, G, Revial G, Güven K: Synthesis And Study Of Antibacterial And Antifungal Activities of Novel 2-[[[(Benzoxazole/Benzimidazole2yl)Sulfanyl] Acetylamino]Thiazoles, *Arch Pharm Res* Vol 27, No 11, 1081-1085, 2004. doi:10.1007/BF02975108

- Kaplancıklı, Z. A. vd., (2007). Synthesis and antimicrobial activity of some thiazolyl-pyrazoline derivatives. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 182(4), 749-764. doi:10.1080/10426500601047529
- Karipcin, F., Arabali, F., & Karatas, I. (2006). Synthesis and characterization of 4-(alkylaminoisonitrosoacetyl) biphenyls and their complexes. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 32, 109-115. doi:10.1134/S1070328406020059
- Karipcin, F., Uçan, H. I., & Karataş, İ. (2002). Binuclear and mononuclear cobalt (II), nickel (II) and copper (II) complexes of 4, 4'-bis (alkylaminoisonitrosoacetyl) diphenyl-methane derivatives. *Transition Metal Chemistry*, 27, 813-817. doi:10.1023/A:1021315931250
- Kesanli, B. vd., (2005). Highly interpenetrated metal–organic frameworks for hydrogen storage. *Angewandte Chemie*, 117(1), 74-77. doi:10.1002/ange.200461214
- Khalil, M.M., Attia, A. E. (1999). Potentiometric Studies on the Binary and Ternary Complexes of Copper(II) Containing Dipicolinic Acid and Amino Acids. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 44(2), 180-184. doi:10.1021/jc980185d
- Kim, J. I. vd., (2007). Ferrimagnetic FeIII– MnIII Zigzag Chain Formed by a New mer-Positioned Iron (III) Cyanide Precursor. *Inorganic chemistry*, 46(21), 8481-8483. doi:10.1021/ic701361a
- Kim, K. (2002). Mechanically interlocked molecules incorporating cucurbituril and their supramolecular assemblies. *Chemical Society Reviews*, 31(2), 96-107. doi:10.1039/A900939F
- Kochanek, S.E. vd., (2015). Intramolecular Charge-Assisted Hydrogen Bond Strength in Pseudochair Carboxyphosphate, *Journal of Physical Chemistry B*, 119, 1184, (2015). doi:10.1021/jp506796r
- Kojić-Prodić, B. & Molčanov, K., (2008) The Nature of Hydrogen Bond: New Insights Into Old Theories. *Acta Chimica Slovenica*, 55, 692–708 (2008).
- Kowalik, M. vd.,. (2020), Structural Insights into New Bi(III)Coordination Polymers with Pyridine-2,3-Dicarboxylic Acid: Photoluminescence Properties and Anti-

Helicobacter pylori Activity. *International Journal of Molecular Sciences*, 21(22), 8696-8721. doi:10.3390/ijms21228696

Kukovec, B. M., Venter, G. A., & Oliver, C. L. (2012). Structural and DFT studies on the polymorphism of a cadmium (II) dipicolinate coordination polymer. *Crystal Growth & Design*, 12(1), 456-465. doi:10.1021/cg201285g

Kumar, C. S. A. vd.,. (2007). Synthesis and evaluation of 1-benzhydryl-sulfonyl-piperazine derivatives as inhibitors of MDA-MB-231 human breast cancer cell proliferation. *Medicinal Chemistry Research*, 16(4), 179-187. doi:10.1007/s00044-007-9022-y

Le Bihan, G. vd., (1999). Design and Synthesis of Imidazoline Derivatives Active on Glucose Homeostasis in a Rat Model of Type II Diabetes. 2. Syntheses and Biological Activities of 1, 4-Dialkyl-, 1, 4-Dibenzyl, and 1-Benzyl-4-alkyl-2-(4', 5'-dihydro-1'H-imidazol-2'-yl) piperazines and Isosteric Analogues of Imidazoline. *Journal of medicinal chemistry*, 42(9), 1587-1603. doi:10.1021/jm981099b

Lee, E. Y., Jang, S. Y., & Suh, M. P. (2005). Multifunctionality and crystal dynamics of a highly stable, porous metal-organic framework [Zn₄O (NTB)₂]. *Journal of the American Chemical Society*, 127(17), 6374-6381. doi:10.1021/ja043756x.

Lemmerer, A. (2011) Two-Dimensional Hydrogen-Bonding Patterns in a Series of Salts of Terephthalic Acid and the Cyclic Amines C_nH_{2n-1}NH₂, n = 3, 4, 5, 6, 7, 8, and 12, *Crystal Growth and Design*, 11, 583-593, (2011). doi:10.1021/cg101503x

Li, L.-J., Li, Y. (2004), Hydrothermal synthesis and crystal structure of a novel 2-D coordination polymer [Mn₂(pdc)₂(H₂O)₃]_n2nH₂O (pdc=pyridine-2,3-dicarboxylate). *Journal of Molecular Structure*, 694(1-3), 199-203. doi:10.1016/j.molstruc.2004.03.029.

Liu, C. B., Li, Q., Wang, X., Che, G. B., & Zhang, X. J. (2014). A series of lanthanide (III) coordination polymers derived via in situ hydrothermal decarboxylation of quinoline-2, 3-dicarboxylic acid. *Inorganic Chemistry Communications*, 39, 56-60. doi:10.1016/j.inoche.2013.10.050

- Liu, C. M., Gao, S., Zhang, D. Q., & Zhu, D. B. (2007). Three-dimensional eight-or four-connected metal– organic frameworks tuned by hydrothermal temperatures. *Crystal growth & design*, 7(7), 1312-1317. doi:10.1021/cg0700216
- Lopes Jesus, A.J. & Redinha, J.S. (2011) Charge-assisted intramolecular hydrogen bonds in disubstituted cyclohexane derivatives, *Journal of Physical Chemistry A*, 115, 14069, (2011). doi:10.1021/jp206193a
- Ma, J. F., Liu, J. F., Xing, Y., Jia, H. Q., & Lin, Y. H. (2000). Networks with hexagonal circuits in co-ordination polymers of metal ions (Zn II, Cd II) with 1, 1'-(1, 4-butanediyl) bis (imidazole). *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (14), 2403-2407. doi:10.1039/B002433N
- Macrae, C. F., vd. (2008). Mercury CSD 2.0–new features for the visualization and investigation of crystal structures. *Journal of Applied Crystallography*, 41(2), 466-470. doi:10.1107/S0021889807067908.
- Majerz, I. and Olovsson, I., Influence of proton transfer on the geometry of the donor and acceptor in NHN⁺ hydrogen bonds, *Journal of Molecular Structure*, 976, 11–18, (2010). doi:10.1016/j.molstruc.2009.10.012
- Manteghi, F., Ghadermazi, M., Kakaei, N., (2011), Piperazine-1,4-dium pyridine-2,3-dicarboxylate methanol monosolvate, *Acta Crystallographica*, E67(5), o1122–o1122. doi:10.1107/S1600536811012384
- McNair, T. J. vd., (1963). Antitumor action of several new piperazine derivatives compared to certain standard anticancer agents. *Journal of Surgical. Research*, 3(3), 130-136. doi:10.1016/S0022-4804(63)80014-1
- Milacic, V. vd., (2008) Pyrrolidine dithiocarbamate-zinc(II) and -copper(II) complexes induce apoptosis in tumor cells by inhibiting the proteasomal activity, *Toxicology Applied Pharmacology*, 231, 24–33, (2008). doi:10.1016/j.taap.2008.03.009
- Min, K. S., & Suh, M. P. (2000). Silver (I)– polynitrile network solids for anion exchange: anion-induced transformation of supramolecular structure in the

crystalline state. *Journal of the American Chemical Society*, 122(29), 6834-6840.
doi:10.1021/ja000642m

Mines, G. A. vd., (2002). Microporous supramolecular coordination compounds as chemosensory photonic lattices. *Angewandte Chemie-International Edition*, 41(1), 154-157. doi:10.1002/1521-3773(20020104)41:1<176::AID-ANIE176>3.0.CO;2-#

Moghim, A. vd., (2007). Pyridine-2, 6-bis (monothiocarboxylic) acid and 2-aminopyridine as building blocks of a novel proton transfer compound: Solution and X-ray crystal structural studies. *Journal of molecular structure*, 828(1-3), 38-45. doi:10.1016/j.molstruc.2006.05.034

Moghim, A., vd. (2011). A ternary tetracoordinated Pd^{II} complex with metformin and dipicolinate: Synthesis, characterization and crystal structure. *Journal of Molecular Structure*, 996(1-3), 38-41. doi:10.1016/j.molstruc.

Moulton, B., & Zaworotko, M. J. (2001). From molecules to crystal engineering: supramolecular isomerism and polymorphism in network solids. *Chemical reviews*, 101(6), 1629-1658. doi:10.1021/cr9900432

Mulfort, K. L., & Hupp, J. T. (2007). Chemical reduction of metal-organic framework materials as a method to enhance gas uptake and binding. *Journal of the American Chemical Society*, 129(31), 9604-9605. doi:10.1021/ja0740364

Nagasaka, M., Kondoh, H., Amemiya, K., Ohta, T., & Iwasawa, Y. (2009). Proton transfer in water-hydroxyl mixed overlayers on Pt (1 1 1): Combined approach of laser desorption and spatially-resolved X-ray photoelectron spectroscopy. *Surface science*, 603(10-12), 1690-1695. doi:10.1016/j.susc.2008.09.054

Nandi, G., Thakuria, R., Titi, H. M., Patra, R., Goldberg, I. (2014). Synthesis, structure, topology and magnetic properties of new coordination polymers based on 5(-Br/-COOH)-substituted nicotinic acid. *Crystal Engineering Communications*, 16, 5244-5256. doi:10.1039/C4CE00300D

Nawar N., Hosny N. M. (1999). Transition Metal Complexes of 2-Acetylpyridine o-

- Hydroxybenzoylhydrazone (APo-OHBH): Their Preparation, Characterisation and Antimicrobial Activity. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, 47(7), 944-949. doi:10.1248/cpb.47.944
- Noro, S. I. vd., (2002). Framework engineering by anions and porous functionalities of Cu (II)/4, 4'-bpy coordination polymers. *Journal of the American Chemical Society*, 124(11), 2568-2583. doi:10.1021/ja0113192
- Nylund, K., Johansson, P., Puterova, Z., & Krutosikova, A. (2010). *Heterocyclic Compounds: Synthesis, Properties and Applications*, Nova Science Publishers, Hauppauge, New York.
- Özdemir, N. Structural and spectroscopic characterization of 2-mesityl-1H-benzo[d]imidazol-3-ium chloride: A combined experimental and theoretical analysis, *Spectrochimica Acta, Part A*, 91, 51–60, (2012). doi:10.1016/j.saa.2012.01.069
- Patil, S. A., vd. (2011). Spectroscopic, in vitro antibacterial, and antifungal studies of Co (II), Ni (II), and Cu (II) complexes with 4-chloro-3-coumarinaldehyde Schiff bases. *Journal of Coordination Chemistry*, 64(2), 323-336. doi:10.1080/00958972.2010.541240
- Perpetuo, G.J. & Janczak, J., Structural and spectroscopic characterization of 1-(diaminomethylene) thiuron-1-ium benzoate and bis(1-(diaminomethylene)-thiuron-1-ium) phthalate trihydrate, *Journal of Molecular Structure*, 1105, 434–443, (2016). doi:10.1016/j.molstruc.2015.10.080
- Plater, M. J., St. J. Foreman, M. R., Howie, R. A., Lachowski, E. E. (1998). Hydrothermal Synthesis and Characterisation of $M(\text{pdc}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{pdc} = 2,5\text{-pyridinedicarboxylate}$); $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Co}_x\text{Ni}_y$ ($x = 0.4\text{--}0.6, y = 0.6\text{--}0.4$). *Journal of Chemical Research Part S*, (12), 754-755. doi:10.1039/A806573J.
- Ratilainen J., Airola K., Frohlich R., Nieger M., Rissanen K. Synthesis of a tetradentate piperazine ligand and a structural study of its coordination compounds, *Polyhedron* 1999, 18, 2265–2273. doi:10.1016/S0277-5387(99)00117-5
- Refat, M.S., Adam, A.M.A. & Saad, H.A., Utility of charge-transfer complexation for the assessment of macrocyclic polyethers: Spectroscopic, thermal and surface

morphology characteristics of two highly crown ethers complexed with acido acceptors, *J. Mol. Struct.*, **1085**, 178–190, (2015). doi:10.1016/j.molstruc.2014.12.078

Richardson, C., Steel, P. J., D'alessandro, D. M., Junk, P. C., & Keene, F. R. (2002). Mono-and di-nuclear complexes of the ligands 3, 4-di (2-pyridyl)-1, 2, 5-oxadiazole and 3, 4-di (2-pyridyl)-1, 2, 5-thiadiazole; new bridges allowing unusually strong metal–metal interactions. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (13), 2775-2785. doi:10.1039/B202954E

Rowsell, J. L., & Yaghi, O. M. (2005). Strategies for hydrogen storage in metal–organic frameworks. *Angewandte Chemie International Edition*, **44**(30), 4670-4679. doi:10.1002/anie.200462786

Rzokee, A.A. & Ahmad, A., Synthesis, spectroscopic studies and thermal analysis of charge-transfer complex of 2,20-bipyridine with 4-hydroxybenzoic acid in different polar solvents, *Journal of Molecular Structure*, **1076**, 453–460, (2014). doi:10.1016/j.molstruc.2014.08.002

S. Kitagawa, R. Kitaura, S.-I. Noro, *Angew. Chem., Int. Ed.* **43** (2004) 2334. S. Kitagawa, R. Kitaura, S.-I. Noro, *Angew. Chem., Int. Ed.* **43** (2004) 2334. doi:10.1002/anie.200300610

Saalfrank, R. W., Bernt, I., Chowdhry, M. M., Hampel, F., & Vaughan, G. B. (2001). Ligand-to-Metal Ratio Controlled Assembly of Tetra-and Hexanuclear Clusters Towards Single-Molecule Magnets. *Chemistry–A European Journal*, **7**(13), 2765-2769. doi: 10.1002/1521-3765(20010702)7:13<2765::AID-CHEM2765>3.0.CO;2-8

Sacconi, L., Ciampolini, M., Maggio, F., & Cavasino, F. P, 1962. Studies in Coordination Chemistry. Investigation of the Stereochemistry of Some Complex Compounds of Cobalt(II) with N-Substituted Salicylaldimines, *J. Amer. Chem.*, **84** : 3246-3248. doi:10.1021/ja00876a005

Semerci, F., Yeşilel, O. Z., Ölmez, H., Büyükgüngör, O., (2014). Supramolecular assemblies of copper(II)–pyridine-2,3-dicarboxylate complexes with N-donor

ligands and clustered water molecules. *Inorganica Chimica Acta*, 409, 407-417.
doi:10.1016/j.ica.2013.10.006

Shehab, O.R. & Mansour, A.M. Sparfloxacin charge transfer complexes with 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone and tetracyanoquinodimethane: Molecular structures, spectral, and DFT studies *J. Mol. Struct.*, 1093, 186–194, (2015). doi:10.1016/j.molstruc.2015.03.048

Sheldrick, G. M. (2008). A short history of SHELX. *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*, 64(1), 112-122. doi:10.1107/S0108767307043930.

Shi, Q., Zhang, S., Wang, Q., Ma, H., Yang, G., Sun, W. -H. (2007). Synthesis and crystal structure of metal-organic frameworks $[Ln_2(pydc-3,5)_3(H_2O)_9]n3nH_2O$ ($Ln=Sm, Eu, Gd, Dy$; $pydc-3,5=$ pyridine-3,5-dicarboxylate) along with the photoluminescent property of its europium one. *Journal of Molecular Structure*, 837(1-3), 185-189. doi:10.1016/j.molstruc.2006.10.013

Shin, D. M., Lee, I. S., Lee, Y. A., & Chung, Y. K. (2003). Self-assembly between silver (I) and di- and tri-2-pyridines with flexible spacer: formation of discrete metallocycle versus coordination polymer. *Inorganic chemistry*, 42(9), 2977-2982. doi:10.1021/ic0260163

Singh K, Siddiqui HH, Shakya P, Bagga P, Kumar A, Khalid M, Arif M and Alok S: Piperazine – A Biologically Active Scaffold . *Int J Pharm Sci Res* 2015; 6(10): 4145-58. doi:10.13040/IJPSR.0975-8232.

Song, Y., Wang, X., Zhang, S., Wang, J., Gao, S., Chen, S. (2016). Lanthanide-Coordination Polymers with Pyridinedicarboxylic Acids: Syntheses, Structures and Luminescent Properties. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 642(11-12), 681-691. doi:10.1002/zaac.201600135

Steiner, T., The hydrogen bond in the solid state, *Angewandte Chemie International Edition*, 41, 48–76 (2002). doi:10.1002/1521-3773(20020104)41:1<48::AID-ANIE48>3.0.CO;2-U

- Stepanovs, D., Jure, M. & Mishnev, A., Preparation and crystal structure of sildenafil salicylate, *Mendeleev Communication*, 25, 49–50, (2015). doi:10.1016/j.mencom.2015.01.018
- Sun, F., Yin, Z., Sun, C. G., Kurmoo, M., & Zeng, M. H. (2014). Design, structure and luminescent properties of a novel two-dimensional Cd (II) coordination polymer constructed from in situ generated 1-methyl-2-(3H-[1-3] triazol-4-yl)-1H-benzimidazole. *Inorganic Chemistry Communications*, 43, 78-80. doi:10.1016/j.inoche.2014.02.007
- Takaoka, K., vd. (2005). In situ observation of a reversible single-crystal-to-single-crystal apical-ligand-exchange reaction in a hydrogen-bonded 2D coordination network. *Angewandte Chemie*, 117(14), 2189-2192. doi:10.1002/ange.200462214.
- Takizawa, S., Somei, H., Jayaprakash, D., & Sasai, H. (2003). Metal-bridged polymers as insoluble multicomponent asymmetric catalysts with high enantiocontrol: an approach for the immobilization of catalysts without using any support. *Angewandte Chemie International Edition*, 42(46), 5711-5714. doi:10.1002/anie.200352354
- Thomas, R., & Kulkarni, G. U. (2008). Hydrogen bonding in proton-transfer complexes of cytosine with trimesic and pyromellitic acids. *Journal of Molecular Structure*, 873(1-3), 160-167. doi: 10.1016/j.molstruc.2007.03.020
- Toma, L. M. vd., (2006). [Fe (bpym)(CN) 4]-: A new building block for designing single-chain magnets. *Journal of the American Chemical Society*, 128(14), 4842-4853. doi:10.1021/ja058030v
- Vepuri, S.B., Devarajegowda, H.C. & Soliman, M.E. Synthesis, characterization and molecular modelling of a novel dipyridamole supramolecule e X-ray structure, quantum mechanics and molecular dynamics study to comprehend the hydrogen bond structure reactivity relationship, *Journal of Molecular Structure*, 1105, 194–204, (2016) doi:10.1016/j.molstruc.2015.10.050

- Wang, X., Wang, X., Guo, H., Wang, Z., & Ding, K. (2005). Self-Supported Heterogeneous Titanium Catalysts for Enantioselective Carbonyl–Ene and Sulfoxidation Reactions. *Chemistry–A European Journal*, 11(14), 4078-4088. doi:10.1002/chem.200500239
- Weiss, N.M., Waller, A.W. & Phillips, J.A., Infrared spectrum of CH₃CN–HCl in solid neon, and modeling matrix effects in CH₃CN–HCl and H₃N–HCl, *Journal of Molecular Structure*, 1105, 341–349, (2016). doi:10.1016/j.molstruc.2015.10.014
- Wibowo, A. C., Smith, M. D., zur Loye, H. -C. (2011). A new Kagomé lattice coordination polymer based on bismuth and pyridine-2,5-dicarboxylate: structure and photoluminescent properties. *Chemical Communications*, 47(26), 7371-7373. doi:10.1039/C1CC11720C
- Withersby, M. A. vd., (1999). Solvent control in the synthesis of 3, 6-bis (pyridin-3-yl)-1, 2, 4, 5-tetrazine-bridged cadmium (II) and zinc (II) coordination polymers. *Inorganic Chemistry*, 38(10), 2259-2266. doi:10.1021/ic980898h
- Wu, C. D., Hu, A., Zhang, L., & Lin, W. (2005). A homochiral porous metal– organic framework for highly enantioselective heterogeneous asymmetric catalysis. *Journal of the American Chemical Society*, 127(25), 8940-8941. doi:10.1021/ja052431t
- Wu, H. P., Janiak, C., Rheinwald, G., & Lang, H. (1999). 5, 5'-Dicyano-2, 2'-bipyridine silver complexes: discrete units or co-ordination polymers through a chelating and/or bridging metal–ligand interaction. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (2), 183-190. doi:10.1039/A807450J
- Xie, C., Zhang, B., Wang, X., Wang, R., Shen, G., Shen, D. (2007). The synthesis and structure of a novel alternating 1-D cobalt coordination polymer [Co(2,5-PDC)₂(H₂O)₂Co(H₂O)₄].4H₂O. *Journal of Chemical Crystallography*, 37(1), 25-29. doi:10.1007/s10870-005-9036-6.
- Xue, D. X., vd. (2008). Single-crystal-to-single-crystal transformation involving release of bridging water molecules and conversion of chain helicity in a chiral three-

- dimensional metal-organic framework. *Chemical Communications*, (13), 1551-1553. doi:10.1039/B717885A.
- Yang, G., Park, S.-J. (2019). Conventional and Microwave Hydrothermal Synthesis and Application of Functional Materials: A Review. *Materials*, 12(7), 1177-1194. doi:10.3390/ma12071177
- Yang, G., Zhu, H.-G., Liang, B.-H. & Chen, X.-M., Syntheses and crystal structures of four metal-organic co-ordination networks constructed from cadmium(II) thiocyanate and nicotinic acid derivatives with hydrogen bond, *Journal of Chemical Society, Dalton Transactions*, 580–585, (2001). 10.1039/B009129O
- Yenikaya, C. vd., (2011). Synthesis, characterization, and biological evaluation of Cu (II) complexes with the proton transfer salt of 2, 6-pyridinedicarboxylic acid and 2-amino-4-methylpyridine. *Journal of Coordination Chemistry*, 64(19), 3353-3365. doi:10.1080/00958972.2011.620608
- Yoo, S. K. vd., (2003). Synthesis, structure and heterogeneous catalytic activity of a coordination polymer containing tetranuclear Cu (II)-btp units connected by nitrates. *Dalton Transactions*, (8), 1454-1456. doi:10.1039/B301082A
- You, L. X. vd., (2014). Synthesis, structure and luminescence properties of lanthanide coordination polymers using in situ decarboxylation of a H₃cppdc ligand. *Inorganic Chemistry Communications*, 46, 340-343. doi:10.1016/j.inoche.2014.05.011.
- Yu, J. (2007). 4, 4'-(Ethane-1, 2-diyl) dipyridinium di-μ-citrato-bis [aquacobaltate (II)]. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 63(11), m2729-m2729. doi:10.1107/S1600536807049124
- Yuge, T., Sakai, T., Kai, N., Hisaki, M. & Tohnai, N., Topological Classification and Supramolecular Chirality of 21-Helical Ladder-Type Hydrogen-Bond Networks Composed of Primary Ammonium Carboxylates: Bundle Control in 21-Helical Assemblies, *European Journal of Chemistry*, 14, 2984–2993, (2008). doi:10.1002/chem.200701709

- Zhang, J., & Lachgar, A. (2007). Superexpanded Prussian-blue analogue with [Fe (CN) 6] 4-,[Nb6Cl12 (CN) 6] 4-, and [Mn (salen)]+ as building units. *Journal of the American Chemical Society*, 129(2), 250-251. doi:10.1021/ja066104c
- Zhang, X., Huang, D., Chen, C., Liu, Q., Liao, D., Li, L. (2005). Synthesis, structural characterization and magnetic property of metal 2,5-pyridine dicarboxylate complex. *Inorganic Chemistry Communications*, 8(1), 22-26. doi:10.1016/j.inoche.2004.10.014.

DİZİN

-1-

1,2-bis(4-piridil)etan v, xvii, 14, 15,
16, 19,22,24,25,26,27

-A-

Antifungal v, vi, 1, 30, 68, 72,
Antimikrobiyal v, vi,x, 3, 16, , 68
69,72

Aromatik 1, 32, 34, 54, 63,
Atom..... 1, 7, 36, 43

-D-

Dalga Boyu 35, 38, 42, 52, 55,
DMSO 20, 32, 70, 71,
DMSO-d₆ 20,32

-E-

Elementel analiz 70,

-F-

FTIR v, vii, vii, 12, 20, 61, 62, 63, 70,
74,75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82,

-H-

Hidrat..... 11, 12, 18, 28, 38
Hidrotermal v, 11, 12, 13,14,15, 48,
52,70

-K-

Katyonik..... 17, 32, 33, 34, 44, 70,
Kompleks, 10, 11, 16, 23, 29, 36, 37,
42, 47, 48, 58, 59, 64, 68,70,71
Koordinasyon polimeri..... 11,40,56,70
Koordine..... 1,
7, 17, 37, 51, 53, 54, 56, 59, 61, 70
Kristal ..v, vi, 12, 15, 20, 22, 24, 29, 34,
38, 51, 52, 55, 56, 58, 59, 61, 70, 71,

-M-

Manyetik duyarlılık v,64, 67, 70, 71,
Manyetik moment.....21, 67,
MOF 10, 14
Molekül Kütlesi.....38, 42, 46, 49,
52,55,58,

-N-

NMR.....v, vi, 32, 70,

-O-

Oksijen.....5, 36, 40, 44, 47, 50, 53, 54,
56, 57, 64,

-P-

2,3-piridindikarbonsilik asit v, vi, 5,
2,5-piridindikarbonsilik asit v, vi,5,
Proton transfer tuzu
....v, 9, 10, 11, 12, 15, 16, 20, 22, 32, 61
Spektrum ..20, 32, 33,61, 65, 64, 65, 66,
70

-U-

UV-Vis vi,20, 64, 65, 66, 70,

-X-

X-ışını.....v, 12, 20, 29, 52, 58, 70,

