

**T.C.
GİRESUN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**PİRİDİN TÜREVLİ N-VERİCİ LİGANT İÇEREN METAL
KARBOKSİLATLARIN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU
VE POLİMERLERİNİN BİYOLOJİK UYGULAMALARI**

DOKTORA TEZİ

Öğrencinin Adı SOYADI : Sinem YURTCAN

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih :

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Zühal YOLCU

**Aralık 2024
GİRESUN**

T.C.
GİRESUN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PİRİDİN TÜREVLİ N-VERİCİ LİGANT İÇEREN METAL
KARBOKSİLATLARIN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU
VE POLİMERLERİNİN BİYOLOJİK UYGULAMALARI

DOKTORA TEZİ

Sinem YURTCAN

Enstitü Anabilim Dalı : Kimya

Bu tez 18/12/2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr.
Birsen Ş. OKSAL

Jüri Başkanı

Doç. Dr.
Zuhal YOLCU

Üye

Prof. Dr.
Sema ÇAĞLAR

Üye

Prof. Dr.
Serkan DEMİR
Üye

Dr. Öğr. Üyesi
Serkan GÜNEY
Üye

Prof. Dr.
Bahadır KOZ
Enstitü Müdürü

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Sinem YURTCAN
18/12/2024

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım sürecinde yardımlarını esirgemeyen, yakın ilgi ve desteklerini gördüğüm, fikirleriyle bana daima yol gösteren, çok değerli danışman hocam Sayın Doç. Dr. Zuhâl YOLCU'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Antimikrobiyal aktivite çalışmasını bana öğreten, desteklerini ve ilgisini hiçbir zaman esirgemeyen çok değerli Sayın Doç. Dr. Esra Deniz CANDAN hocama yardımlarından dolayı sonsuz teşekkür ederim.

Yüksek Lisans eğitimimle başlayan laboratuvar çalışmalarım boyunca yardımını esirgemeyen hep yanımda olan bana güç veren canım arkadaşım Dr. Meryem ÇITLAKOĞLU'na, çalışma arkadaşlarım Öğr. Gör. Dr. Nurşen DERE ve Öğr. Gör. Dr. Bengü TEMİZEL'e yanımda olarak verdikleri manevi destekleri için çok çok teşekkür ederim.

Çalışmamıza verdikleri destek için (FEN-BAP-C-250221-07) Giresun Üniversitesi Rektörlüğü Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne çok teşekkür ederim.

Bugünlere ulaşmamda her türlü desteklerini gördüğüm, dualarını hep hissettiğim, canım annem, canım babama ve sevgili ablalarım, ve de canparelerime yanımda oldukları için sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	I
İÇİNDEKİLER	II
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	V
ŞEKİLLER LİSTESİ	VII
TABLolar LİSTESİ.....	XII
ÖZET.....	XIV
SUMMARY	XV
BÖLÜM 1. GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	4
2.1. Kullanılan Karboksilik Asit ve Nötral Ligantlar.....	4
2.2. Literatürdeki Bazı İzofталat ve 2,6-Piridin Dikarboksilat Kompleksleri.....	8
2.2.1. [Cu(bbma)(ipt)(CH ₃ OH) _{0.67} (H ₂ O) _{0.33}]·2CH ₃ OH kompleksi.....	8
2.2.2. [Cu(ipa)(py) ₃] _n kompleksi.....	9
2.2.3. [Co ₂ (ipht) ₂ (ina) ₄] _n kompleksi.....	10
2.2.4. [Mg(phen)(H ₂ O) ₄]bdc·phen·H ₂ O kompleksi	11
2.2.5. [Zn(bim) ₂ (ipH) ₂] kompleksi.....	11
2.2.6. [Mn ₂ (ip) ₂ (L1) ₂ (H ₂ O) ₃] _n ·nH ₂ O kompleksi	12
2.2.7. (4-apyH) ₂ [Zn(pydc)(pydcH)] ₂ ·(pydcH ₂) ₂ ·10H ₂ O kompleksi	13
2.2.8. [Zn(II)(Tpy)(Pydc)·4H ₂ O] kompleksi	14
2.2.9. {[Fe ₃ Ca(PDA) ₅ (H ₂ O) ₆ Cl] _n ·2nH ₂ O} kompleksi	14
2.2.10. [HgCl(2,6-pydc)(H ₂ O)](4-ampyH) kompleksi	15
2.3. Hidrojel	16
2.3.1. Hidrojellerin sınıflandırılması.....	17
2.3.1.1. Kaynağına göre sınıflandırma	17
2.3.1.2. Polimerik bileşime göre sınıflandırma	18

2.3.1.3. Fiziksel yapılarına göre sınıflandırma.....	18
2.3.1.4. Çapraz bağ türüne göre sınıflandırma	19
2.3.2. Hidrojellerin kullanım alanları.....	19
2.4. Metal İçeren Hidrojeller	21
2.5. Literatürdeki Metal İçeren Hidrojeller	22
2.6. Kullanılan Başlatıcı ve Çapraz Bağlayıcılar	25
2.7. Hidrojellerde Biyouyumluluk	26
2.8. Hidrojelik Biyomalzemelerin Avantajları ve Dezavantajları.....	27
2.8.1. Hidrojellerin avantajları	27
2.8.2. Hidrojellerin dezavantajları	27
BÖLÜM 3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	28
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	28
3.2. Kullanılan Cihazlar ve Programlar.....	28
3.3. Komplekslerin Sentezi	31
3.3.1. (4-apyH) ₂ [Mn(dipic) ₂]·3H ₂ O kompleksinin sentezi	31
3.3.2. (4-apyH) ₂ [Cu(dipic) ₂]·5H ₂ O kompleksinin sentezi	31
3.3.3. (4-apyH) ₂ [Zn(dipic) ₂]·3H ₂ O kompleksinin sentezi	31
3.3.4. [Mn(Isopht)(2-pyet)(H ₂ O)] _n ·H ₂ O kompleksinin sentezi.....	32
3.3.5. [Cu(dipic)(2-pyet)(H ₂ O)] kompleksinin sentezi	32
3.3.6. [Zn(Isopht)(2-pyet)] _n kompleksinin sentezi.....	32
3.4. Hidrojellerin Sentezi	32
3.4.1. Kontrol hidrojel sentezi.....	32
3.4.2. Metal kompleks gömülü hidrojel sentezi	33
3.5. Kompleks ve Hidrojellerin Biyolojik Alandaki Uygulamaları	34
3.5.1. Komplekslerin antimikrobiyal aktivitesi.....	34
3.5.2. Hidrojellerin antimikrobiyal aktivitesi.....	34
BÖLÜM 4. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	36
4.1. Elementel Analiz Çalışmaları	36
4.2. Komplekslerin Çözünürlük Çalışması	36
4.3. Manyetik Moment ve UV-Vis Çalışmaları	37

4.4. IR Spektroskopisi Çalışmaları.....	42
4.5. Termik Analiz Çalışmaları.....	51
4.5.1.(4-apyH) ₂ [Mn(dipic) ₂]·3H ₂ O kompleksi	52
4.5.2. (4-apyH) ₂ [Cu(dipic) ₂]·5H ₂ O kompleksi	53
4.5.3. (4-apyH) ₂ [Zn(dipic) ₂]·3H ₂ O kompleksi.....	53
4.5.4. [Mn(Isopht)(2-pyet)(H ₂ O)] _n ·H ₂ O kompleksi.....	54
4.5.5. [Cu(dipic)(2-pyet)(H ₂ O)] kompleksi	55
4.5.6. [Zn(Isopht)(2-pyet)] _n kompleksi	56
4.6. X-Işınları Tek Kristal Çalışmaları.....	59
4.6.1. (4-apyH) ₂ [Mn(dipic) ₂]·3H ₂ O kompleksi	60
4.6.2. (4-apyH) ₂ [Cu(dipic) ₂]·5H ₂ O kompleksi	64
4.6.3. (4-apyH) ₂ [Zn(dipic) ₂]·3H ₂ O kompleksi.....	68
4.6.4. [Mn(Isopht)(2-pyet)(H ₂ O)] _n ·H ₂ O kompleksi.....	72
4.6.5. [Cu(dipic)(2-pyet)(H ₂ O)] kompleksi	76
4.6.6. [Zn(Isopht)(2-pyet)] _n kompleksi	80
4.7. Hidrojellerin Karakterizasyonu	84
4.7.1. IR spektroskopi çalışmaları.....	84
4.7.2. Termik analiz çalışmaları.....	88
4.7.3. SEM/EDX çalışmaları.....	92
4.8. Antimikrobiyal Aktivite Testleri.....	95
 BÖLÜM 5. SONUÇ.....	 102
 KAYNAKLAR	 107
ÖZGEÇMİŞ	116

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

ϵ	:Molar absorpsiyon katsayısı
ν	:Frekans
μ	:Manyetik duyarlılık
d	:Yoğunluk
n	:Tek elektron sayısı
τ	:Tau Faktörü
λ	:Dalga boyu
A	:Absorbans
$^{\circ}\text{C}$	:Derece Celsius
%	:Yüzde
μL	:Mikrolitre
mL	:Mililitre
mm	:Milimetre
<i>A.brasiliensis</i>	: <i>Aspergillus brasiliensis</i>
<i>A.niger</i>	: <i>Aspergillus niger</i>
AIBN	:2,2'-azobisisobutironitril
4-apy	:4-aminopridin
ATCC	:American Type Culture Collection
<i>B.cereus</i>	: <i>Bacillus cereus</i>
<i>C.albicans</i>	: <i>Candida albicans</i>
dia	:Diyamanyetik
Dipic	:2,6-pridin dikarboksilik asit
DMSO	:Dimetilsülfoksit
DTA	:Diferansiyel Termik Analiz
DTG	:Türevsel Termogravimetri
<i>E.coli</i>	: <i>Escherichia coli</i>

E.N.	:Erime noktası
EGDMA	:Etilen glikol dimetakrilat
FT-IR	:Fourier Transfer Infrared Spektroskopisi
HEMA	:2-hidroksietil metakrilat
IR	:Kızılötesi spektroskopisi
<i>Isophth</i>	:İzofталik asit
IUPAC	:Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
K.N.	:Kaynama noktası
<i>K.pneumonia</i>	: <i>Klebsiella pneumonia</i>
M veya mol.L ⁻¹	:Molar derişim, 1 litre çözeltide çözünen maddenin mol miktarı
M _A	:Molekül ağırlığı
MHA	:Mueller Hinton Agar
MIC	:Minimum İnhibisyon Konsantrasyon
NA	:Nutrient Agar
2-pyret	:2-piridinetanol
<i>P.vulgaris</i>	: <i>Proteus vulgaris</i>
<i>P.aeruginosa</i>	: <i>Pseudomonas aeruginosa</i>
<i>S.mutans</i>	: <i>Streptococcus mutans</i>
<i>S.pyogenes</i>	: <i>Streptococcus pyogenes</i>
<i>S.aureus</i>	: <i>Staphylococcus aureus</i>
<i>S.cerevisiae</i>	: <i>Saccharomyces cerevisiae</i>
<i>S.epidermidis</i>	: <i>Staphylococcus epidermidis</i>
SDA	:Sabouraud Dextrose Agar
SEM	:Taramalı Elektron Mikroskobu
T	:Sıcaklık, Kelvin, (0°, 273,15 K)
TA	:Termik Analiz
TG	:Termogravimetri
TGA	:Termogravimetrik Analiz
TSA	:Tryptic Soy Agar
UV-Vis	:Mor ötesi görünür bölge

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. <i>Dipic</i> ligantının koordinasyon modları	6
Şekil 2.2. <i>Isopht</i> ligantının en çok gözlenen koordinasyon modları:a) daha büyük boyutlarda yapılar üretebilen çoklu koordinasyona modu b) tamamen veya kısmen protonlanabilen iki karboksil grubuna sahip koordinasyon modu.c) protonlanmış karboksil grubun varlığı nedeniyle sadece hidrojen alıcı değil verici olarak da davranabilen koordinasyon modu.....	7
Şekil 2.3. $[Cu(bbma)(ipt)(CH_3OH)_{0.67}(H_2O)_{0.33}] \cdot 2CH_3OH$ kompleksinin atom etiketli yapısı.....	8
Şekil 2.4. $[Cu(ipa)(py)_3]_n$ kompleksinin a. moleküler yapısı;b,c,d: paket yapısı.....	9
Şekil 2.5. $[Co_2(ipht)_2(ina)_4]_n$ bileşiğinin kristal yapısı.....	10
Şekil 2.6. $[Mg(phen)(H_2O)_4]bdc \cdot phen \cdot H_2O$ kompleksinin atom etiketli moleküler yapısı.....	11
Şekil 2.7. $[Zn(bim)_2(ipH)_2]$ kompleksinin atom etiketli moleküler yapısı.....	11
Şekil 2.8. $[Mn_2(ip)_2(L1)_2(H_2O)_3]_n \cdot nH_2O$ kompleksinin atom etiketli moleküler yapısı ve 1D merdiven zincirleri içeren $[100]$ yönü boyunca 2D supramoleküler katman yapısı.....	12
Şekil 2.9. $(4-apyH)_2[Zn(pydc)(pydcH)]_2 \cdot (pydcH_2)_2 \cdot 10H_2O$ kompleksinin atom etiketli moleküler yapısı	13
Şekil 2.10. $[Zn(II)(Tpy)(Pydc) \cdot 4H_2O]$ kompleksinin atom etiketli moleküler yapısı	14
Şekil 2.11. $\{[Fe_3Ca(PDA)_5(H_2O)_6Cl]_n \cdot 2nH_2O\}$ kompleksinin atom etiketli moleküler yapısı.....	14
Şekil 2.12. $[HgCl(2,6-pydc)(H_2O)](4-ampyH)$ kompleksinin atom etiketli moleküler yapısı.....	15
Şekil 2.13. Çapraz bağlı hidrojelin yapısı. A; Dört fonksiyonlu, B; Çok fonksiyonlu çapraz bağları göstermektedir. C ve D; Zincir uçlarıdır. E; Dolaşmış ve birbirine karışmış zincirleri göstermektedir. F; İki zincir takılmasını	

göstermektedir. G; Çapraz bağlanmamış küçük zincirleri gösterir. Mc; İki çapraz bağ merkezi arasındaki zincirin molekül kütlesidir. H; difüzyon için uygun olan çapraz bağlar arasındaki boşluk. •; Çapraz bağlar arasındaki boşluklara difüzyon yapan çözünmüş 17	17
Şekil 2.14. Çapraz bağlı polimerlerin sentezinde görülebilen durumlar: a) Katı bir polimerin çapraz bağlanması. b) Çözelti halindeki bir polimerin çapraz bağlanması. c) İki monomerin birlikte kopolimerleşmesi ve aynı zamanda da çapraz bağlanması. (Monomerlerden birisi çapraz bağlayıcı olarak davranabilmektedir)..... 19	19
Şekil 2.15. Hidrojellerin farklı uygulama alanları 20	20
Şekil 3.1. Metal kompleks gömülü hidrojel sentezi 33	33
Şekil 4.1. (4-apyH) ₂ [Mn(dipic) ₂]·3H ₂ O kompleksinin UV-Vis spektrumu 38	38
Şekil 4.2. (4-apyH) ₂ [Cu(dipic) ₂]·5H ₂ O kompleksinin UV-Vis spektrumu 39	39
Şekil 4.3. (4-apyH) ₂ [Zn(dipic) ₂]·3H ₂ O kompleksinin UV-Vis spektrumu..... 39	39
Şekil 4.4. [Mn(Isopht)(2-pyet)(H ₂ O)] _n ·H ₂ O kompleksinin UV-Vis spektrumu..... 40	40
Şekil 4.5. [Cu(dipic)(2-pyet)(H ₂ O)] kompleksinin UV-Vis spektrumu 40	40
Şekil 4.6. [Zn(Isopht)(2-pyet)] _n kompleksinin UV-Vis spektrumu 40	40
Şekil 4.7. Dipic ve Isopht'nin IR spektrumu..... 43	43
Şekil 4.8. 4-apy'nin IR spektrumu 44	44
Şekil 4.9. 2-piridinetanol'ün IR spektrumu 45	45
Şekil 4.10. (4-apyH) ₂ [Mn(dipic) ₂]·3H ₂ O kompleksinin IR spektrumu 46	46
Şekil 4.11. (4-apyH) ₂ [Cu(dipic) ₂]·5H ₂ O kompleksinin IR spektrumu 47	47
Şekil 4.12. (4-apyH) ₂ [Zn(dipic) ₂]·3H ₂ O kompleksinin IR spektrumu 48	48
Şekil 4.13. [Mn(Isopht)(2-pyet)(H ₂ O)] _n ·H ₂ O kompleksinin IR spektrumu 49	49
Şekil 4.14. [Cu(dipic)(2-pyet)(H ₂ O)] kompleksinin IR spektrumu 50	50
Şekil 4.15. [Zn(Isopht)(2-pyet)] _n kompleksinin IR spektrumu 51	51
Şekil 4.16. (4-apyH) ₂ [Mn(dipic) ₂]·3H ₂ O kompleksinin termik analiz eğrileri..... 52	52
Şekil 4.17. (4-apyH) ₂ [Cu(dipic) ₂]·5H ₂ O kompleksinin termik analiz eğrileri 53	53
Şekil 4.18. (4-apyH) ₂ [Zn(dipic) ₂]·3H ₂ O kompleksinin termik analiz eğrileri..... 54	54
Şekil 4.19. [Mn(Isopht)(2-pyet)(H ₂ O)] _n ·H ₂ O kompleksinin termik analiz eğrileri... 55	55
Şekil 4.20. [Cu(dipic)(2-pyet)(H ₂ O)] kompleksinin termik analiz eğrileri 56	56
Şekil 4.21. [Zn(Isopht)(2-pyet)] _n kompleksinin termik analiz eğrileri 57	57

Şekil 4.22. (4-apyH) ₂ [Mn(dipic) ₂]·3H ₂ O kompleksinin moleküler yapısı	61
Şekil 4.23. (4-apyH) ₂ [Mn(dipic) ₂]·3H ₂ O kompleksinin O–H···O ve N–H···O bağları ile oluşan bir boyutlu zincir yapısı ve $\pi\cdots\pi$ etkileşimleri.....	62
Şekil 4.24. (4-apyH) ₂ [Mn(dipic) ₂]·3H ₂ O kompleksinin $\pi\cdots\pi$ etkileşimi ve iki boyutlu (2D) supramoleküler yapısı	63
Şekil 4.25. (4-apyH) ₂ [Mn(dipic) ₂]·3H ₂ O kompleksinin üç boyutlu (3D) supramoleküler yapısı.....	63
Şekil 4.26. (4-apyH) ₂ [Cu(dipic) ₂]·5H ₂ O kompleksinin moleküler yapısı	65
Şekil 4.27. (4-apyH) ₂ [Cu(dipic) ₂]·5H ₂ O kompleksinin O–H···O, N–H···O bağları ile oluşan bir boyutlu zincir yapısı ve $\pi\cdots\pi$ etkileşimleri.....	66
Şekil 4.28. (4-apyH) ₂ [Cu(dipic) ₂]·5H ₂ O kompleksinin N–H···O ve C–H···O hidrojen bağları ile iki boyutlu (2D) supramoleküler yapısı.....	67
Şekil 4.29. (4-apyH) ₂ [Cu(dipic) ₂]·5H ₂ O kompleksinin üç boyutlu (3D) supramoleküler yapısı.....	67
Şekil 4.30. (4-apyH) ₂ [Zn(dipic) ₂]·3H ₂ O kompleksinin moleküler yapısı	69
Şekil 4.31. (4-apyH) ₂ [Zn(dipic) ₂]·3H ₂ O kompleksinin O–H···O ve N–H···O bağları ile oluşan bir boyutlu zincir yapısı	70
Şekil 4.32. (4-apyH) ₂ [Zn(dipic) ₂]·3H ₂ O kompleksinin N–H···O, O–H···O bağları ve $\pi\cdots\pi$ etkileşimi ile iki boyutlu (2D) supramoleküler yapısı	71
Şekil 4.33. (4-apyH) ₂ [Zn(dipic) ₂]·3H ₂ O kompleksinin üç boyutlu (3D) supramoleküler yapısı.....	71
Şekil 4.34. [Mn(Isopht)(2-pyet)(H ₂ O)] _n ·H ₂ O kompleksinin asimetrik yapısı	72
Şekil 4.35. [Mn(Isopht)(2-pyet)(H ₂ O)] _n ·H ₂ O kompleksinin bir boyutlu(1D) zincir yapısı.....	74
Şekil 4.36. [Mn(Isopht)(2-pyet)(H ₂ O)] _n ·H ₂ O kompleksinin O–H···O bağları ve $\pi\cdots\pi$ etkileşimi ile iki boyutlu (2D) supramoleküler yapısı	75
Şekil 4.37. [Mn(Isopht)(2-pyet)(H ₂ O)] _n ·H ₂ O kompleksinin üç boyutlu (3D) supramoleküler yapısı.....	75
Şekil 4.38. [Cu(dipic)(2-pyet)(H ₂ O)] kompleksinin atom etiketli moleküler yapısı	76
Şekil 4.39. [Cu(dipic)(2-pyet)(H ₂ O)] kompleksinin O–H···O bağları ile bir boyutlu(1D) zincir yapısı.....	78

Şekil 4.40. [Cu(dipic)(2-pyet)(H ₂ O)] kompleksinin iki boyutlu(2D) supramoleküler yapısı.....	78
Şekil 4.41. [Cu(dipic)(2-pyet)(H ₂ O)] kompleksinin üç boyutlu (3D) supramoleküler yapısı.....	79
Şekil 4.42. [Zn(Isopht)(2-pyet)] _n kompleksinin atom etiketli asimetrik birimi	80
Şekil 4.43. [Zn(Isopht)(2-pyet)] _n kompleksinin iki boyutlu (2D) supramoleküler yapısı.....	82
Şekil 4.44. [Zn(Isopht)(2-pyet)] _n kompleksinin O–H···O bağları ve $\pi\cdots\pi$ etkileşimi	82
Şekil 4.45. [Zn(Isopht)(2-pyet)] _n kompleksinin üç boyutlu (3D) paket yapısı	83
Şekil 4.46. Kontrol hidrojel'in IR spektrumu	85
Şekil 4.47. Mn-kompleks (1) hidrojel'in IR spektrumu.....	85
Şekil 4.48. Cu-kompleks (2) hidrojel'in IR spektrumu	86
Şekil 4.49. Zn-kompleks (3) hidrojel'in IR spektrumu.....	86
Şekil 4.50. Mn-kompleks (4) hidrojel'in IR spektrumu.....	87
Şekil 4.51. Cu-kompleks (5) hidrojel'in IR spektrumu	87
Şekil 4.52. Zn-kompleks (6) hidrojel'in IR spektrumu.....	88
Şekil 4.53. Kontrol hidrojel'in termik analiz eğrileri.....	89
Şekil 4.54. Mn-kompleks (1) hidrojel'in termik analiz eğrileri	89
Şekil 4.55. Cu-kompleks (2) hidrojel'in termik analiz eğrileri.....	90
Şekil 4.56. Zn-kompleks (3) hidrojel'in termik analiz eğrileri	90
Şekil 4.57. Mn-kompleks (4) hidrojel'in termik analiz eğrileri	91
Şekil 4.58. Cu-kompleks (5) hidrojel'in termik analiz eğrileri.....	91
Şekil 4.59. Zn-kompleks (6) hidrojel'in termik analiz eğrileri	92
Şekil 4.60. Kontrol hidrojel'in SEM/EDX sonuçları	93
Şekil 4.61. Mn-kompleks (1) hidrojel'in SEM/EDX sonuçları	93
Şekil 4.62. Cu-kompleks (2) hidrojel'in SEM/EDX sonuçları	93
Şekil 4.63. Zn-kompleks (3) hidrojel'in SEM/EDX sonuçları	94
Şekil 4.64 Mn-kompleks (4) hidrojel'in SEM/EDX sonuçları	94
Şekil 4.65. Cu-kompleks (5) hidrojel'in SEM/EDX sonuçları	94
Şekil 4.66. Zn-kompleks (6) hidrojel'in SEM/EDX sonuçları	95
Şekil 4.67. 1000 ppm'de kompleks ve ligantların <i>A.brasiliensis</i> , <i>S.cerevisiae</i> 'ye karşı	

antifungal aktivitesi	96
Şekil 4.68. 2000 ppm'de 1 : <i>dipic</i> ve 3 : <i>2-pyret</i> 'in <i>C.albicans</i> ve <i>B.cereus</i> 'a karşı antimikrobiyal aktivitesi	97
Şekil 4.69. 4000 ppm <i>dipic</i> , kompleks (4), kompleks (5), kompleks (6)'nın <i>B.cereus</i> ve <i>E.coli</i> 'ye karşı antibakteriyal aktivitesi	98
Şekil 4.70. <i>A.brasiliensis</i> , <i>S.cerevisiae</i> , <i>C.albicans</i> funguslarına karşı tüm hidrojellerin antifungal aktivitesi.....	100
Şekil 4.71. <i>E.coli</i> , <i>B.cereus</i> bakterilerine karşı tüm hidrojellerin antibakteriyal aktivitesi.....	101
Şekil 4.72. Kontrol hidrojel'in tüm mikroorganizmalara karşı antimikrobiyal aktivitesi.....	101

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1. 2,6-piridin dikarboksilik asit ve İzofthalik asit'in fiziksel özellikleri	5
Tablo 2.2. 4-Aminopiridin ve 2-Piridinetanol'ün ve fiziksel özellikleri	7
Tablo 2.3. Hidrojel sentezinde kullanılan doğal ve sentetik polimerler	18
Tablo 2.4. Hidrojellerin hazırlanmasında kullanılan başlatıcı ve çapraz bağlayıcılar	25
Tablo 4.1. Komplekslerin kapalı formülü, M_A ve elementel analiz verileri	36
Tablo 4.2. Komplekslerin manyetik moment verileri	37
Tablo 4.3. Komplekslerin UV-Vis verileri	38
Tablo 4.4. Ligantların FT-IR spektrum verileri (cm^{-1})	45
Tablo 4.5. Komplekslerin FT-IR spektrum verileri (cm^{-1})	46
Tablo 4.6. Komplekslerin TG ve DTA eğrilerinden elde edilen termoanalitik veriler	58
Tablo 4.7. Komplekslere ait kristal yapı verisi ve arıtma parametreleri	59
Tablo 4.8. Komplekslere ait kristal yapı verisi ve arıtma parametreleri	60
Tablo 4.15. Ligantlar ve komplekslerin antifungal aktivitelerinin zon çapları (mm)....	96
Tablo 4.16. Kompleks ve ligantların antimikrobiyal aktivitelerinin zon çapları (mm)	97
Tablo 4.17. Hidrojellerin antimikrobiyal aktivite zon çapı(mm)	98

PIRİDİN TÜREVLİ N-VERİCİ LİGANT İÇEREN METAL KARBOKSİLATLARIN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE POLİMERLERİNİN BİYOLOJİK UYGULAMALARI

ÖZET

Bu çalışmada, geçiş metal kompleksi gömülü hidrojellerin potansiyel biyolojik uygulanabilirliğini araştırmak için 2,6-piridin dikarboksilik asit (*dipic*), izoftalik asit (*Isopht*), 4-aminopiridin (*4-apy*), ve 2-piridinetanol (*2-pyet*) içeren altı farklı kompleks sentezlenmiştir: (4-*apyH*)₂[Mn(*dipic*)₂]·3H₂O (1), [(4-*apyH*)₂[Cu(*dipic*)₂]·5H₂O (2), (4-*apyH*)₂[Zn(*dipic*)₂]·3H₂O (3), [Mn(*Isopht*)(2-*pyet*)(H₂O)]_n·H₂O (4), [Cu(*dipic*)(2-*pyet*)(H₂O)] (5), [Zn(*Isopht*)(2-*pyet*)]_n (6). Kompleksler X-ışını tek-kristal kırınımı, element analiz, manyetik moment, UV-Vis spektroskopisi, FT-IR ve termogravimetrik analiz (TGA) ile karakterize edilmiştir.

Komplekslerin manyetik duyarlılıkları ölçüldüğünde; d⁹ yapılı Cu(II) ve d⁵ yapılı Mn(II) komplekslerinin paramanyetik olduğu, d¹⁰ yapılı Zn(II) kompleksinin ise beklenildiği gibi diyamanyetik olduğu belirlenmiştir.

UV-Vis spektrumlarında, 264-284 nm aralığında *dipic* ve 4-*apy* ligantlarına ait yüksek şiddetli π→π* ve n→π* geçişlerine ait pikler ve 794 nm’de Cu(II)’nin d-d geçişine ait tek pik gözlenmektedir.

Merkez atomunun koordinasyon geometrisinin (1), (2), (3) komplekslerinde bozulmuş oktahedral, (4) kompleksinde beşgen çift piramit, (5) ve (6) kompleksinde bozulmuş karepiramit koordinasyon geometride olduğu X-ışını tek kristal yöntemiyle tespit edilmiştir.

Tüm komplekslerin 1000 ppm’de *A.brasiliensis*, *S.cerevisiae* funguslarına karşı antifungal aktivite gösterdiği belirlendi. 2-hidroksietil metakrilat (HEMA) bazlı kompleks gömülü hidrojeller (Mn-kompleks (1) ve (4), Cu-kompleks (2) ve (5), Zn-kompleks (3) ve (6) hazırlanmış ve FT-IR, termogravimetrik analiz (TGA) ve taramalı elektron mikroskobu/enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (SEM/EDX) ile karakterize edilmiştir. Hazırlanan metal kompleksleri ve metal kompleksi gömülü hidrojeller, *in vitro* agar difüzyon yöntemiyle üç mantar türü *A.brasiliensis*, *S.cerevisiae*, *C.albicans* ve üç bakteri türü *E.coli*, *B.cereus*, *S.aureus*’a karşı antimikrobiyal aktiviteleri açısından test edilmiştir. Antimikrobiyal testler, tüm metal kompleks gömülü hidrojellerin test edilen tüm suşlara karşı kontrol hidrojelinden daha iyi antimikrobiyal aktivite sergilediğini göstermiştir.

Anahtar kelimeler: 2,6-piridin dikarboksilat, İzofthalat, 4-aminopiridin, 2-piridinetanol, Mn/Cu/Zn kompleks, X-ışınları tek kristal, Hidrojel, Antimikrobiyal uygulama.

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION OF METAL CARBOXYLATES CONTAINING PYRIDINE DERIVED N-DONOR LIGAND, AND BIOLOGICAL APPLICATIONS OF POLYMERS

SUMMARY

In this study, to investigate the potential biological applicability of six different metal complexes of embedded hydrogels were synthesized complexes were abbreviated including 2,6-pyridine dicarboxylic acid (*dipic*), isophthalic acid (*Isopht*), 4-aminopyridine (*4-apy*), and 2-pyridinethanol (*2-pyet*) as ligands: (4-*apyH*)₂[Mn(*dipic*)₂]·3H₂O (1), [(4-*apyH*)₂[Cu(*dipic*)₂]·5H₂O (2), (4-*apyH*)₂[Zn(*dipic*)₂]·3H₂O (3), [Mn(*Isopht*)(2-*pyet*)(H₂O)]_n·H₂O (4), [Cu(*dipic*)(2-*pyet*)(H₂O)] (5), [Zn(*Isopht*)(2-*pyet*)]_n (6). The complexes were characterized by X-ray single-crystal diffraction, elemental analysis, magnetic moment, UV-Vis spectroscopy, FT-IR and TGA.

When spin-only magnetic moments of the complexes were measured; Cu(II) with d⁹ structure and Mn(II) complexes with d⁵ structure were found paramagnetic, Zn(II) complex with d¹⁰ structure was found diamagnetic as expected. In the UV-Vis spectra, peaks of high intensity $\pi \rightarrow \pi^*$ and $n \rightarrow \pi^*$ transitions of *dipic* and *4-apy* ligands in a range 264-284 nm and a single peak of Cu(II) d-d transition at 794 nm were observed. The coordination geometry of the central atom was found to be distorted octahedral in complexes (1), (2), (3), pentagonal pyramid in complex (4), a distorted square pyramid in complex (5) and (6) coordination geometry of central atom by X-ray single crystal method.

All complexes, exhibited antifungal activity against *A.brasiliensis*, *S.cerevisiae* fungi at 1000 ppm. The complex embedded hydrogels (Mn-complex (1) ve (4), Cu-complex (2) ve (5), Zn-complex (3) ve (6) based on 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) were prepared and characterized by FT-IR, thermogravimetric analysis (TGA) and Scanning electron microscopy/energy-dispersive X-ray spectroscopy (SEM/EDX). The prepared metal complexes and metal complex embedded hydrogels were tested for their antimicrobial activity against three fungal species *A.brasiliensis*, *S.cerevisiae*, *C. albicans* and three bacteria strains *E.coli*, *B. Cereus*, *S.aureus* by the *in vitro* agar diffusion method. The antimicrobial tests indicated that all metal complex embedded hydrogels exhibit antimicrobial activity against all tested strains better than that of the control hydrogel.

Keywords: 2,6-pyridine dicarboxylate, Isophthalate, 4-aminopyridine, 2-pyridinethanol, Mn/Cu/Zn complex, X-ray single crystal, Hydrogel, Antimicrobial application.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Hidrojeller, kovalent bağ veya iyonik bağlarla çapraz bağlanmış hidrofilik homopolimer veya kopolimerlerin üç boyutlu ağlarıdır. Literatürde bilinen ilk orjinal polimerik hidrojel kontakt lens olarak kullanılmak üzere 1954 yılında etilen dimetakrilat (EDMA) ve 2-hidroksietil metakrilat (HEMA) kopolimerinden sentezlenmiştir [1].

Günümüzde hidrojeller çeşitli biyomedikal uygulamalar için kapsamlı bir şekilde araştırılmaktadır. Yapılan araştırmalar, organik ve inorganik antimikrobiyal ajanlar gibi hidrojel bazlı ajanların da bakteriyel ve fungal hastalıkların tedavisi için etkili yöntemler sunduğunu göstermektedir. Bu sebeple hidrojeller, antimikrobiyal ajanla birlikte antimikrobiyal materyal olarak kullanılabilen polimer türü olarak bilinmektedir. Hidrojellerin; toksik olmamaları, hidrofilik olmaları, yumuşak ve elastik yapıda olmaları, dokulara benzemeleri ve biyouyumlulukları nedeniyle farmakolojik ve tıbbi uygulamalarda kullanımı artmıştır [2-3].

Hidrojeller, çapraz bağlı çoklu ağ yapıları nedeniyle gelişmiş mekanik özelliklere sahiptir. Ayrıca hidrojel içerisine farklı organik ve inorganik ajanlar eklenerek özellikleri artırılarak kullanımları geliştirilebilir. Bu nedenle, hidrojeller günümüzde ilaç salınımı, metal iyonu adsorpsiyonu, doku mühendisliği, biyo-medikal uygulamalar, tarım, gıda katkı maddeleri ve yara örtüleri gibi artan uygulamalarla daha fazla dikkat çekmektedir.

Hidrojeller tek başlarına kullanılabildikleri gibi hidrojel içerisine çeşitli malzemeler gömülerek de kullanılabilmektedir. İyonik bağ, hidrojen bağı ve kovalent olmayan bağlar kullanılarak oluşturulan metal kompleksleri hidrojellerin mekanik özelliklerini geliştirmektedir [4-5]. Metal-koordinasyon bağlarının ayrışma hızlarının ve bağ

kuvvetlerinin ayarlanarak standart kovalent bağlar ve diğer geçici bağlara göre hidrojen bağı gibi parametreleri değiştirilerek oluşan metal kompleks gömülü hidrojin mekanik özelliklerinin geliştirildiği bilinmektedir. Bu nedenle son yıllarda yapılan çalışmalar, geçiş metal iyonları ve organik ligantların oluşturduğu koordinasyon bileşiklerinin hidrojel ağdaki aktivitelerinin kimyasal ve biyolojik açıdan önemli bir yere sahip olduğunu ortaya koymaktadır [6-10].

Geçiş metalleri, azot ve oksijen verici ligantları ile uygun geometrisi, esnekliği ve bağlanma bölgelerinin sayısı gibi çok yönlülüğü ile kararlı kompleksler oluşturarak her zaman ilgi çeken bir araştırma alanı oluşturmıştır [11]. Bu nedenle, geçiş metal kompleksleri, çeşitlilikleri ve çok yönlü uygulamaları nedeniyle fonksiyonel malzemelerin tasarım ve üretiminde önemli bir yere sahiptir. Son yıllarda yapılan çalışmalar, geçiş metal iyonları ve organik ligantların oluşturduğu koordinasyon bileşiklerinin aktivitelerinin kimyasal ve biyolojik açıdan önemli bir yere sahip olduğunu ortaya koymuştur [12].

Karboksilli asitler ve piridin türevi ligantlar ile geçiş metal kompleksleri inorganik-organik supramoleküler malzemeler olarak bilinmekte olup, yapısal çeşitlilikleri ve fotokimya, kataliz, manyetizma, biyoteknoloji gibi birçok potansiyel uygulamaları nedeniyle araştırma konusu olmuştur. Bu supramoleküler malzemelerin özellikleri, organik molekülün fonksiyonel gruplarının sayısına, türüne, şekline ve inorganik merkez metalin elektronik konfigürasyonuna, koordinasyon sayısına ve geometrisine bağlıdır. Ayrıca bu malzemelerdeki koordinasyon bağı, iyonik ve kovalent bağları, van-der Waals kuvvetleri, hidrojen bağı ve $\pi \cdots \pi$ istiflenmesi gibi çeşitli bağlar tek bir bileşikte gözlenebilmektedir [13]. Bu nedenle, karboksilli asit ve geçiş metal kompleksleri, farklı endüstri alanlarında kullanıldığından yeni bileşiklerin sentezi artmış ve bu bileşiklerin yapısal özelliklerinin aydınlatılması yönündeki çalışmalar da devam etmektedir [14].

Tez kapsamındaki komplekslerin sentezinde birincil ligant olarak *dipic*, *isoph*; nötral ligant olarak *4-apy* ve *2-py* kullanıldı. Elde edilen komplekslerin elementel analiz, manyetik moment, UV-Vis ve IR spektroskopisi, X-ışınları tek kristal çalışmaları ile yapılarının; termik analiz ile termik özelliklerinin, termik kararlılıklarının ve termik

bozunma mekanizmalarının belirlenmesi amaçlandı. Sentezlenen komplekslerin yeni kullanım alanları bulması açısından temel maddeler olacağı düşünöldü. Bu amaçla, koordinasyon bileşikleri hidrojel içine gömölerek yeni metal kompleks gömölü hidrojeller sentezlendi. Elde edilen kompleksler ve metal kompleks gömölü hidrojeller bakteriyel ve fungal türlere karşı antimikrobiyal aktiviteleri açısından test edildi. Bu nedenle, sınırlı sayıda olan metalo-hidrojel çalışmalarının arttırılması amaçlandı.



BÖLÜM 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

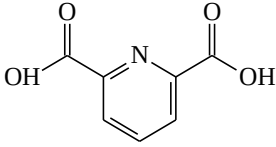
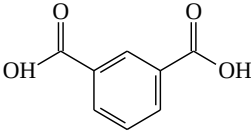
Karboksilat anyonları, geçiş metali ile hazırlanan polinükleer kompleks sentezinde yaygın olarak kullanılan köprü ligantlardır. Bu köprü ligantları koordinasyon bileşiklerinin temel özelliklerini belirler. Karboksilik asitler kendi içinde iyonize olmayan karboksi gruplarını koruyarak ve moleküller arası hidrojen bağı yaparak metal atomlarına tek dişli veya çok dişli koordine olma yeteneğine sahiptir. Polinükleer karboksilat komplekslerinin oluşumu, kararlılığı, fiziksel ve kimyasal özellikleri, supramoleküler sistemin oluşması, karboksilat iyonunun verici ve π -alıcı güçleri gibi özellikleri ile yakından ilişkilidir. Karboksilik asitler ile hazırlanan geçiş metal kompleksleri, fonksiyonel malzemelerdeki potansiyel uygulama alanları ve fiziksel özellikleri nedeniyle endüstride birden fazla alanda kullanılmaktadır. Bu amaçla sentezlenen yeni bileşiklerin yapısının ve özelliklerinin aydınlatılması yönündeki çalışmalar da devam etmektedir [15-18].

Halkalı dikarboksilik asitler, yapısında bulunan iki karboksilik asitin dört oksijen atomu ile kolayca polinükleer kompleksler oluşturabilirler. 2,6-piridin dikarboksilik asit ve izoftalik asit bu açıdan çok yönlü ve değişken bir liganttır.

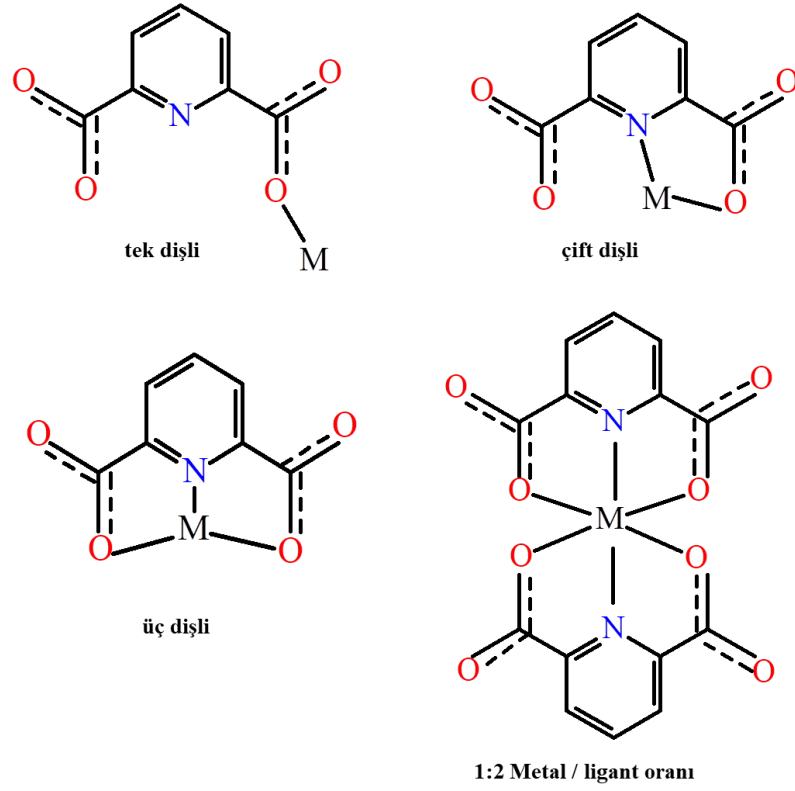
2.1. Kullanılan Karboksilik Asit ve Nötral Ligantlar

Komplekslerin sentezinde kullanılan ligantların kapalı formülleri ve fiziksel özellikleri Tablo 2.1 ve Tablo 2.2’de verilmiştir.

Tablo 2.1 2,6-piridin dikarboksilik asit ve İzofthalik asit'in fiziksel özellikleri

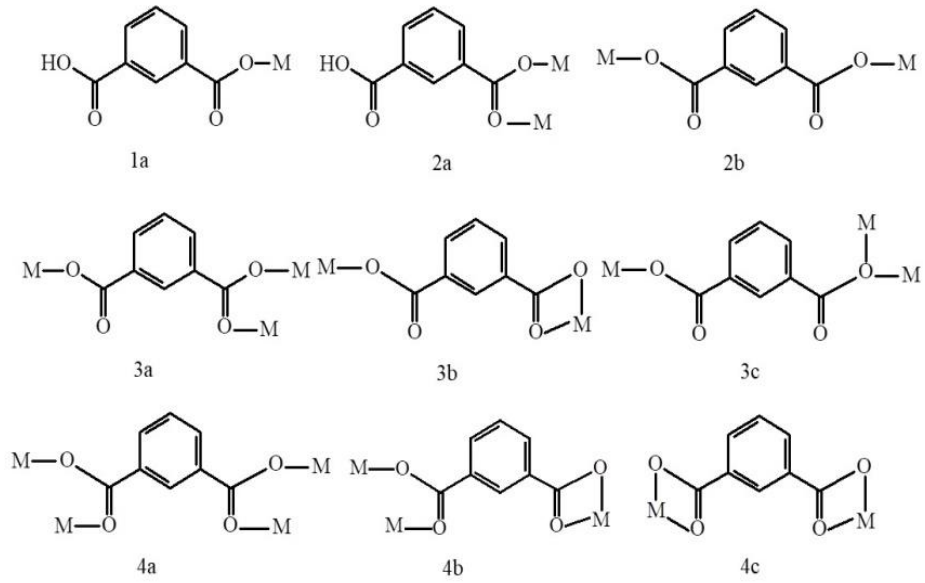
2,6-piridin dikarboksilik Asit	İzofthalik Asit
	
Kapalı Formül: $C_7H_5NO_4$	Kapalı Formül: $C_8H_6O_4$
MA: 167,12 g/mol	MA: 166,13g/mol
Renk:Beyaz	Renk:Beyaz
Görünüm:Kristal pudra	Görünüm: Kristal pudra
d: 1,52 g/cm ³	d: 1,54 g/cm ³
E.N: 248-252 °C	E.N: 341-343 °C
K.N: 295,67 °C	K.N: 214,32 °C
Sudaki çözünürlüğü 5 g/L (20 °C)	Sudaki çözünürlüğü: 0,1 g/L (25 °C)

2,6-piridin dikarboksilik asit $C_7H_5NO_4$ formülüne sahip heterohalkalı düzlemsel yapıda bileşiktir. IUPAC ismi piridin-1,2-dikarboksilik ve dipikolinik asittir. Polar karaktere sahip olan piridin halkalı bileşikler doğada yaygın olarak bulunmaktadır. Piridin ve piridin türevleri tekstil, polimer, endüstri ve ilaç sanayinde hammadde ya da çözücü olarak kullanılan önemli maddelerdir [19]. Dört karboksilat oksijen atomu ve bir azot atomu içeren 2,6-piridin dikarboksilik asit; tek dişli ve iki dişli şelatlama, iki dişli ve çok dişli köprüleme gibi farklı koordinasyon modları sayesinde geçiş metal kompleksleri sentezinde kullanılan bir liganttır (Şekil 2.1) [20]. Piridin halkası karboksilat grupları kısmen veya tamamen protonunu kaybederek metale bağlanır ve koordinasyon bileşiği elde edilebilir. Karboksilat oksijen atomları hidrojen bağlarını oluştururken, piridin halkası ise $\pi \cdots \pi$ istifleme etkileşimini oluşturur. 2,6-piridin dikarboksilik asit içeren koordinasyon bileşikleri, ligant kaynaklı düşük toksisite ve yapısal özellikleri nedeniyle diğer piridin türevi ligantlara göre daha fazla antimikrobiyal aktivite sergilemektedir [21-23].



Şekil 2.1 Dipic ligantının koordinasyon modları [19]

$C_8H_6O_4$ kapalı formülüne sahip organik bir bileşik olan izoftalik asit aynı zamanda 1,3-benzendikarboksilik asit, m-benzendikarboksilik ve m-ftalik asit olarak da isimlendirilir. Renksiz katı olan izoftalik asit; benzendikarboksilik asitin üç izomerinden biridir, diğerleri ftalik asit ve teraftalik asittir. İzofthalik asit yüksek boyutlu yapılar oluşturabilecek çok yönlü koordinasyon bölgesi olan, tamamen veya kısmen deprotonat olan ve dolayısıyla asitliğe bağlı koordinasyon modunda iki karboksil grubuna sahip organik bir liganttır. Protonlanan karboksil grubunun varlığı nedeniyle hem hidrojen bağı alıcısı olarak hem de bir hidrojen bağı vericisi olarak hareket ederek; bir karboksilato ucu aracılığıyla kısa köprüler veya benzen halkası aracılığıyla uzun köprüler oluşturabilir (Şekil 2.2) [24].



Şekil 2.2 *Isophthalic* ligantının en çok gözlenen koordinasyon modları:a) daha büyük boyutlarda yapılar üretebilen çoklu koordinasyona modu b) tamamen veya kısmen protonlanabilen iki karboksil grubuna sahip koordinasyon modu.c) protonlanmış karboksil grubun varlığı nedeniyle sadece hidrojen alıcı değil verici olarak da davranabilen koordinasyon modu [17]

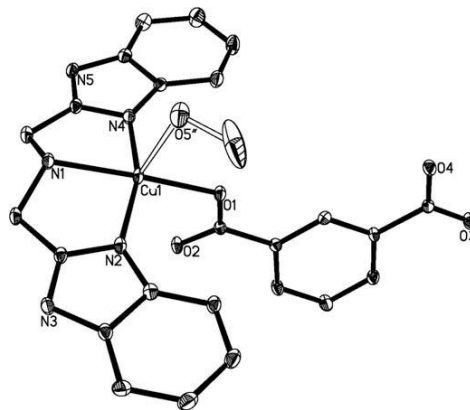
Tablo 2.2 4-Aminopiridin ve 2-Piridinetanol'ün ve fiziksel özellikleri

4-Aminopiridin	2-Piridinetanol
Kapalı Formül: C ₅ H ₆ N ₂	Kapalı Formül: C ₇ H ₉ NO
MA: 94,11 g/mol	MA: 123,15 g/mol
Renk:Beyaz	Renk:Beyaz
Görünüm: Renksiz katı	Görünüm: Şeffaf sarı sıvı
d: 1,52 g/cm ³	d: 1,093 g/cm ³
E.N: 155-158 °C	E.N: -7,8 °C
K.N: 273 °C	K.N: 190 °C
Çözünürlük: polar organik çözücüler	Çözünürlük: Alkolde, kloroformda çok çözünür; suda çözünür, eterde az çözünür.

Üç piridin amin izomerinden biri olan IUPAC adı Piridin-4 amin olan 4-aminopiridin (*4-apy*), C₅H₄N-NH₂ kapalı formülüne sahip bir piridin amindir. 4-aminopiridin'in diğer isimleri 4-piridinamin, 4-piridilamin, para-aminopiridin, fampridin ve

Organik ligantlar arasında yer alan 2-piridinetanol, metal merkezine koordine olabilen ve daha büyük yapıların oluşmasını sağlayabilen önemli bir bileşiktir. Bu nedenle polinükleer koordinasyon bileşik türlerinin inşası için basit ligantların kullanımıyla ilgilenen araştırmacılar, son zamanlarda piridin alkollerine odaklanmışlardır. Ticari olarak temin edilebilen bu maddeler hem piridin azot atomuyla metal merkezine koordinasyon olabilir hem de potansiyel olarak köprü ligant görevi görmektedir. Bu nedenle 2-piridinetanol son yıllarda yeni moleküllerin hazırlanmasında kullanılmıştır [28-29].

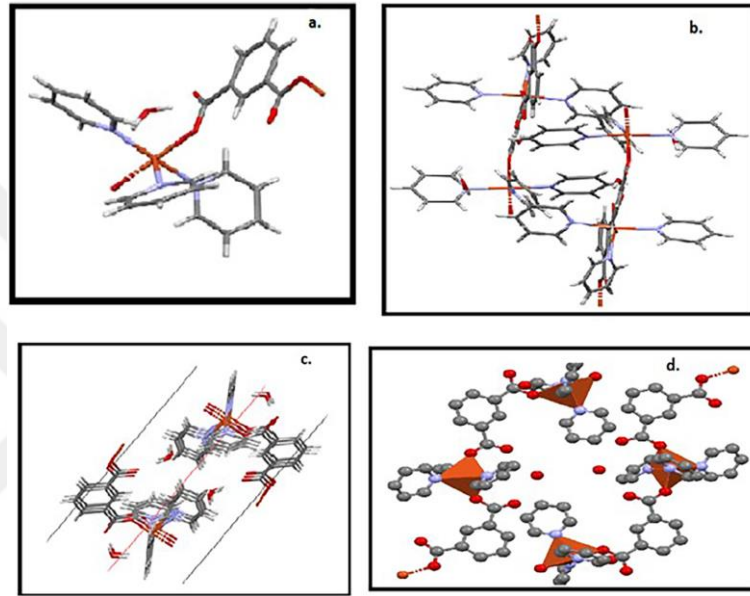
2.2.1. [Cu(bbma)(ipt)(CH₃OH)_{0.67}(H₂O)_{0.33}]·2CH₃OH kompleksi



Şekil 2.3'deki mononükleer $[\text{Cu}(\text{bbma})(\text{ipt})(\text{CH}_3\text{OH})_{0.67}(\text{H}_2\text{O})_{0.33}] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ kompleksinde beş koordinasyonlu Cu(1) merkezi atomunun $\tau=0,24$ değeri ile kare piramit geometride olduğu tespit edilmiştir. Komplekste, bbma (bis(benzimidazol-2-

il-metil)amin) ligantı N(1), N(2), N(4) atomları ve ipt (izoftalat) anyonu O(1) atomuyla merkezi Cu(1) atomuna koordine olarak kare düzlem koordinasyonu oluşturduğu ve Cu(1) atomunun bu düzlemde 0,130 Å sapma gösterdiği belirtilmiştir [30].

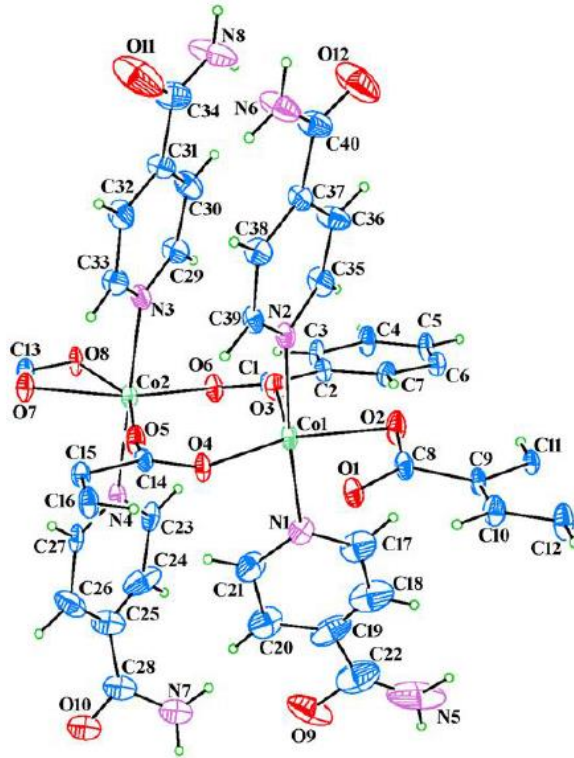
2.2.2. [Cu(ipa)(py)₃]_n kompleksi



Şekil 2.4 [Cu(ipa)(py)₃]_n kompleksinin a. moleküler yapısı; b, c, d: paket yapısı

[Cu(ipa)(py)₃]_n kompleksinin asimetric birimi; bir Cu atomu, bir izoftalat iyonu (ipa), üç piridin (py) ligantı ve koordine olmayan bir su molekülü içermektedir (Şekil 2.4). Tek kristal X-ray kırınımı ile, kompleksin P2(1)/n uzay grubunda kare piramit geometride olduğu bulunmuştur. Merkezi Cu atomunun ekvatorial pozisyonundaki koordine piridin ligantlarından gelen iki azot atomuna bağlı olduğu, diğer iki ekvatorial pozisyonun ise iki izoftalat ligantından gelen iki karboksilat oksijen atomu ve üçüncü piridin ligantının eksenel pozisyonda bulunduğu belirtilmiştir. Cu—O bağ uzunlukları 1,948 Å ve 1,950 Å ile hemen hemen eşitken, Cu—N bağ uzunluklarının piridin moleküllerinin çevresinden kaynaklandığı 2,03 Å ve 2,3 Å bağ uzunlukları ile belirlenmiştir [31].

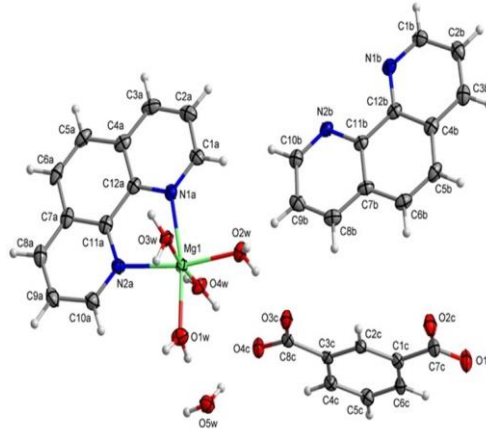
2.2.3. [Co₂(ipht)₂(ina)₄]_n kompleksi



Şekil 2.5 $[\text{Co}_2(\text{ipht})_2(\text{ina})_4]_n$ bileşiğinin kristal yapısı

Çalışmada izoftalik asit içeren $[\text{Co}_2(\text{ipht})_2(\text{ina})_4]_n$ karışık ligantlı tek kristal sentezlenmiş yapısı, X-ışını kırınım yöntemi, termal analiz, FT-IR, UV-Vis spektroskopi yöntemleri ile aydınlatılmıştır. $[\text{Co}_2(\text{ipht})_2(\text{ina})_4]_n$ (H_2ipht =izoftalik asit ve ina =isonikotinamit) kompleksinin asimetrik biriminin iki izoftalat (ipht) anyonun iki farklı $[\text{Co}(\text{ina})_2]^{2+}$ merkezine bağlanması sonucu oluştuğu belirlenmiştir. Bir izoftalat ligantı karboksil grubu ile üç Co(II) atomuna (ikisi Co1 ve biri Co2) köprü ve şelat olarak bağlanırken, diğer izoftalat da aynı şekilde ancak ikisi Co2 ve biri Co1 olacak şekilde bağlanmaktadır. Her iki Co atomunun, dört üyeli şelat halkalarının (Co2-O7-C13-O8) varlığı nedeniyle bozulmuş oktahedral geometride olduğu anlaşılmıştır. [17].

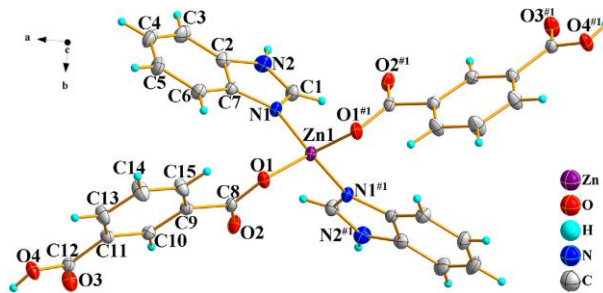
2.2.4. [Mg(phen)(H₂O)₄]bdc·phen·H₂O kompleksi



Şekil 2.6 [Mg(phen)(H₂O)₄]bdc·phen·H₂O kompleksinin atom etiketli moleküler yapısı

Şekil 2.6’da moleküler yapısı verilen kompleksin, tek kristal X-ışını kırınımı yöntemi ile monoklinik kristal sisteminde P21/n uzay grubunda kristallendiği belirtilmiştir. Kompleksin asimetrik birimi, bir Mg(II) merkez atomu, bir phen (1,10-fenantrolin) ve dört akua ligantından oluşan katyonik kompleks ve koordine olmayan bir phen molekülü, bir su molekülü, bir izoftalat (bdc²⁻) anyonundan oluşmaktadır. Mg(II) merkez atomunun, iki azot ve dört oksijen atomu ile koordine olarak bozulmuş oktahedral geometride olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmada, sentezlenen kompleksin 550 °C’de termal olarak ayrıştırılmasıyla MgO/SiO₂ nanokompoziti sentezlenmiştir. MgO/SiO₂ nanokompozitinin yapısı ve morfolojisi; FT-IR spektroskopisi, X-ışını toz kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve spesifik yüzey alanı (BET) ile karakterize edilmiştir [32].

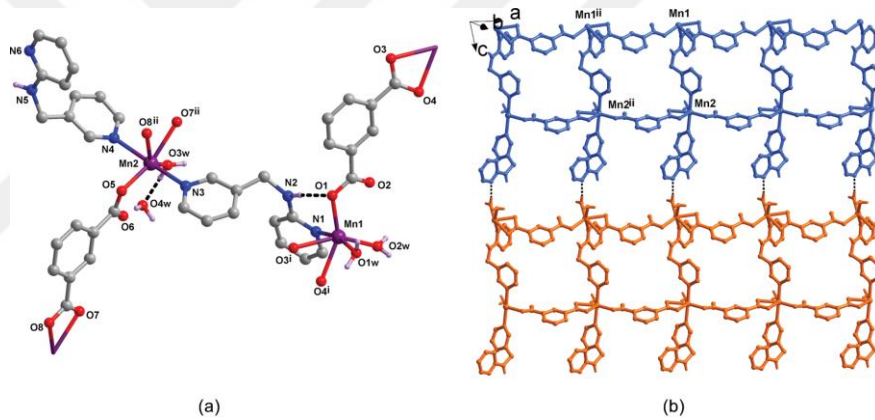
2.2.5. [Zn(bim)₂(ipH)₂] kompleksi



Şekil 2.7 [Zn(bim)₂(ipH)₂] kompleksinin atom etiketli moleküler yapısı

[Zn(bim)₂(ipH)₂] kompleksi ortorombik kristal sisteminde ve P2₁2₁2 uzay grubunda, kristallenmiştir (Şekil 2.7). Merkez Zn(II) atomunun, iki farklı bim (benzimidazol) ligantından gelen iki azot atomu ve iki farklı ipH (izoftalik asit) ligantından gelen iki oksijen atomu ile dört koordinasyonlu tetrahedral geometride olduğu tespit edilmiştir. Yüzey analizinde, yüzeydeki noktaların hidrojen bağı verici veya alıcı özelliği bulunmuştur. Kompleks, FT-IR, floresans ve UV-Vis spektroskopisi ve termogravimetrik analiz (TGA) ile karakterize edilmiştir. Ayrıca çalışmada, moleküler orbitaller, bağ mertebesi analizi, doğal popülasyon analizi, ikinci dereceden pertürbasyon enerji analizi ve moleküldeki atomların kuantum teorisi analizi (QTAİM) analizi de gerçekleştirilmiştir [33].

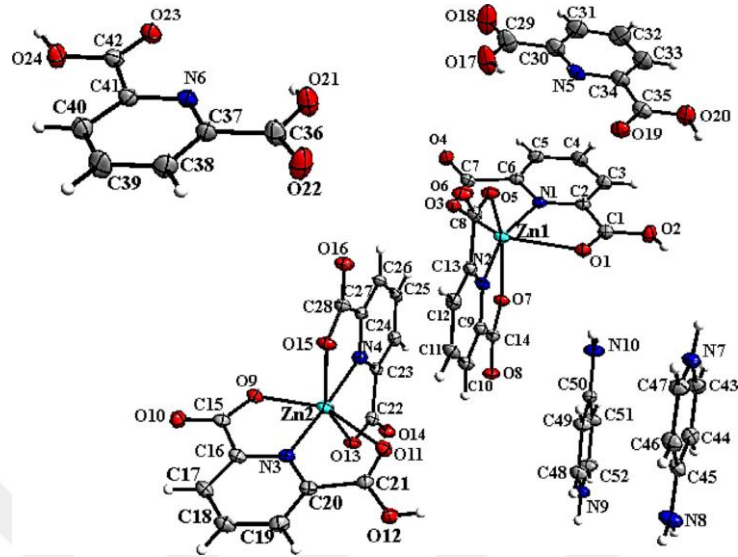
2.2.6. [Mn₂(ip)₂(L1)₂(H₂O)₃]_n·nH₂O kompleksi



Şekil 2.8 [Mn₂(ip)₂(L1)₂(H₂O)₃]_n·nH₂O kompleksinin atom etiketli moleküler yapısı ve 1D merdiven zincirleri içeren [100] yönü boyunca 2D supramoleküler katman yapısı

[Mn₂(ip)₂(L1)₂(H₂O)₃]_n·nH₂O kompleksinin moleküler yapısında, iki adet Mn(II) iyonu, iki adet L1 (N-(piridin-3-metil)piridin-2-amin) ligandı, iki adet ip (H₂ip = izoftalik asit) dianyonu, koordine olan üç akua ligandı ve bir su molekülü bulunmaktadır (Şekil 2.8). Altı koordinasyonlu merkezi Mn(II) iyonunun bozulmuş oktahedral geometride olduğu tespit edilmiştir. İki farklı ip dianyonu komşu Mn(II) iyonlarını [100] yönü boyunca zincir şeklinde bağlayarak bir boyutlu yapıyı oluşturmuştur. Bu zincirler, L1 molekülleri aracılığıyla birleşerek "merdiven" şeklinde zincirleri ve merdiven zincirleri de kendiliğinden bir araya gelerek 2D supramoleküler tabakayı oluşturmuştur [34].

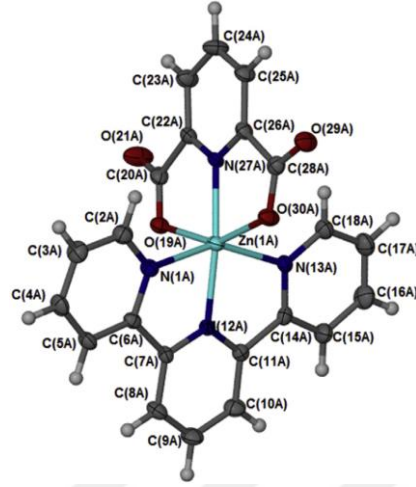
2.2.7. (4-apyH)₂[Zn(pydc)(pydcH)]₂·(pydcH₂)₂·10H₂O kompleksi



Şekil 2.9 (4-apyH)₂[Zn(pydc)(pydcH)]₂·(pydcH₂)₂·10H₂O kompleksinin atom etiketli moleküler yapısı

(4-apyH)₂[Zn(pydc)(pydcH)]₂·(pydcH₂)₂·10H₂O kompleksinin moleküler yapısı Şekil 2.9’da verilmiştir. Triklitik kristal sistemde kristallenen kompleks, iki anyonik [Zn(PydcH)(pydc)]⁻ molekülü, iki 4-aminopiridin (4-apyH)⁺ ekstrasükleer katyonu, iki piridin-2,6-dikarboksilik asit (pydc) ve on su molekülünden oluşmaktadır. Zn(II) iyonuna (pydcH)⁻ ve (pydc)₂⁻ ligantları piridin azot atomu ve karboksilat gruplarının oksijen atomları aracılığıyla üç dişli bağlanmıştır. Bu nedenle kompleks bozulmuş oktahedral koordinasyona sahiptir. Kompleks ve ligantların sitotoksitesi A375 (insan melanomu), LN229 (insan glioblastomu), DLD1 (kolorektal adenokarsinom), HT29 (insan kolon adeno karsinomu) ve HFF (insan sünnat derisi fibroblastı) hücre hatlarına karşı MTT (ortalama transit testi; hücre canlılığının belirlenmesi için sıklıkla kullanılan ve spektrofotometre ile ölçülen yaygın bir kolorimetrik sitotoksite testi) yöntemi ile değerlendirilmiştir. Kompleksin en güçlü sitotoksik etkisinin HT29’a karşı sergilediği bulunmuştur. Kompleksin antibakteriyel aktivitesi iki Gram-pozitif bakteri *S.aureus* ve *S.epidermidis*, üç Gram-negatif bakteri *E.coli*, *P.aeruginosa* ve *P.vulgaris*’a karşı incelenmiştir. Kompleksin *S.aureus* (MIC = 16 µg/mL, IZD = 30 mm) ve *S. epidermidis* (MIC = 32 µg/mL, IZD = 22 mm)’e karşı en duyarlı bakteriler olduğu yapılan MIC çalışması ile tespit edilmiştir [22].

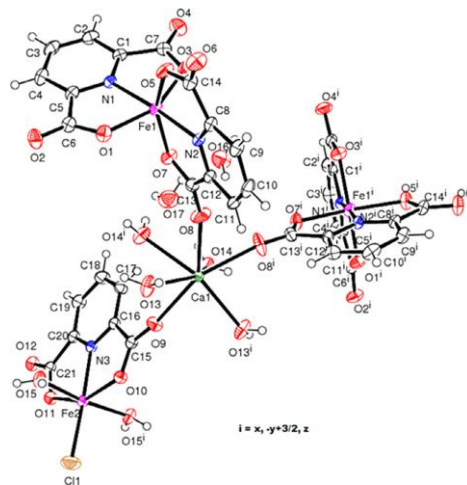
2.2.8. [Zn(II)(Tpy)(Pydc)·4H₂O] kompleksi



Şekil 2.10 [Zn(II)(Tpy)(Pydc)·4H₂O] kompleksinin atom etiketli moleküler yapısı

[Zn(II)(Tpy)(Pydc)·4H₂O] kompleksinin, merkez Zn(II) iyonunun, Tpy (2,2':6',2''-terpiridin ve Pydc-(piridin-2,6-dikarboksilat) ligantları ile koordine olarak oktahedral koordinasyon geometride olduğu saptanmıştır (Şekil 2.10). Pydc ligantı Zn(II) iyonuna iki karboksilat oksijeni ve bir azot atomu ile koordine olurken, Tpy ligantı ise üç azot atomu ile koordine olmuştur. Kompleksin amoksisilin (aminopenisilin sınıfına ait bir antibiyotik) ile etkileşime girdiği deneysel ve teorik çalışmalarla belirlenmiştir [35].

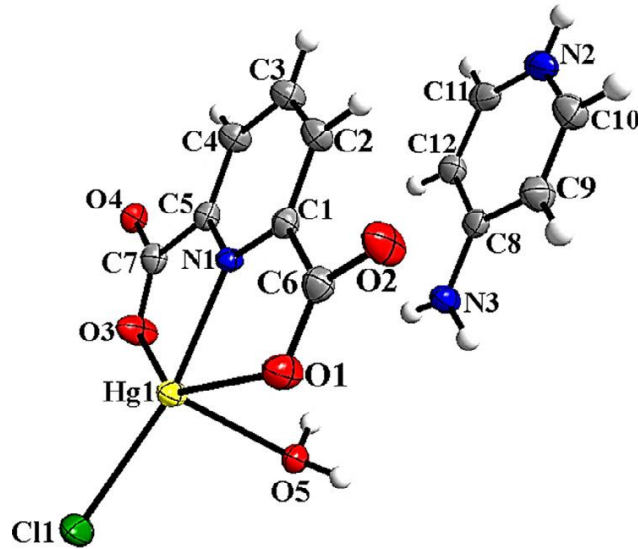
2.2.9. {[Fe₃Ca(PDA)₅(H₂O)₆Cl]_n·2nH₂O} kompleksi



Şekil 2.11 {[Fe₃Ca(PDA)₅(H₂O)₆Cl]_n·2nH₂O} kompleksinin atom etiketli moleküler yapısı

Bu çalışmada, piridin-2,6-dikarboksilik asitin Fe(III) ile toprak alkali metal olan Ca(II) iyonunun basit geri akış yöntemiyle hetero-bimetalik koordinasyon polimeri sentezlenmiştir. Kompleksin tek kristal X-ışını kırınımı, FT-IR spektroskopisi, TGA analizi ve manyetik moment analizi ile karakterizasyonu yapılmıştır. X-ışını kristalografisi, kompleksin birim hücre başına dört molekül ile ortorombik Pnma uzay grubunda kristallendiğini ortaya koymuştur. Kompleksin asimetrik birimi iki farklı Fe(III) (Fe1 ve Fe2), bir Ca(II), üç piridin-2,6-dikarboksilat (PDA), üç koordine akua ligantı, bir klor ligantı ve koordine olmayan iki su molekülü içermektedir (Şekil 2.11). Fe atomu (+3), toprak alkali metaller (+2) oksidasyon durumundadır. Her bir toprak alkali metal, iki $[\text{Fe}(\text{PDA})_2]^-$ ve iki $[\text{Fe}(\text{PDA})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2]$ ve dört su molekülü ile koordine olmuştur. Tüm komplekslerin *E.coli* (ATCC 25922), *K.pneumonia* (ATCC 13883), *P.aeroginosa* (ATCC 27853), *S.aureus* (ATCC 25923), *S.mutans* (MTCC 890), *A.niger* (ATCC 16404) ve *C.albicans* (ATCC 10231) mikroorganizmalarına karşı düşük antimikrobiyal aktivite gösterdiği belirlenmiştir [21].

2.2.10. $[\text{HgCl}(\text{2,6-pydc})(\text{H}_2\text{O})](4\text{-ampyH})$ kompleksi



Şekil 2.12 $[\text{HgCl}(\text{2,6-pydc})(\text{H}_2\text{O})](4\text{-ampyH})$ kompleksinin atom etiketli moleküler yapısı

Birim hücresinde dört molekül içeren $[\text{HgCl}(\text{2,6-pydc})(\text{H}_2\text{O})](4\text{-ampyH})$ bileşiği, monoklinik $P2_1/c$ uzay grubunda kristallenmiştir (Şekil 2.12). Beş koordinasyonlu

bileşimin moleküler yapısı, $[\text{HgCl}(\text{pydc})(\text{H}_2\text{O})]^-$ anyonik kompleksi ve 4-ampyH^+ (4-aminopiridin) katyonunun oluşmaktadır. Pydc^{2-} (2,6-piridin dikarboksilik asit) anyonu, iki oksijen atomu ve bir azot atomu aracılığıyla Hg(II) 'nin merkezine koordine olurken, bir klor atomu ve bir akua ligantının koordinasyon küresinde yer aldığı belirtilmiştir. Kompleksin kare piramit geometriye sahip olduğu $\tau=0,21$ değeri ile tespit edilmiştir. Kompleks; elementel analiz, TGA analizi, FT-IR, UV-Vis ve $^1\text{HNMR}$ spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Ayrıca, kompleksin antibakteriyel aktivitesi üç Gram-pozitif bakteri olan *S.aureus*, *S.pyogenes* ve *S.epidermidis* ve üç Gram-negatif bakteri olan *E.coli*, *P.aeruginosa* ve *P.vulgaris*'e karşı değerlendirilmiştir. Kompleksin sitotoksitesi, insan kolon adenokarsinomu (HT29), insan meme kanseri (MCF7), insan lenfosit (HL60) dahil olmak üzere üç kanser hücre hattına karşı MTT deneyi ile *in vitro* olarak incelenmiştir. Kompleksin en güçlü etkisinin, MCF7 hücre hattına sergilediği bulunmuştur [11].

2.3. Hidrojel

Üç boyutlu gözenekli ağ yapısına sahip fiziksel ya da kimyasal çapraz bağlı esnek zincirlerden oluşan; suda çözünmeyip yapısında önemli miktarlarda su tutabilen doğal veya sentetik polimer sınıfından elde edilebilen jeller hidrojel olarak tanımlanmaktadır [36]. Hidrojellerin yapılarına ağırlıklarının en az % 20'si kadar su alarak şişebildiği bilinmektedir [37]. Hidrojin üç boyutlu çapraz bağ yapısı kovalent ya da iyonik bağlardan kaynaklanmaktadır. Bir hidrojin çapraz bağlı ağ yapısı Şekil 2.13'de verilmiştir [38].

Şekil 2.13 Çapraz bağlı hidrojelın yapısı. A; Dört fonksiyonlu, B; Çok fonksiyonlu çapraz bağları göstermektedir. C ve D; Zincir uçlarıdır. E; Dolaşmış ve birbirine karışmış zincirleri göstermektedir. F; İki zincir takılmasını göstermektedir. G; Çapraz bağlanmamış küçük zincirleri gösterir. Mc; İki çapraz bağ merkezi arasındaki zincirin molekül kütlesidir. H; difüzyon için uygun olan çapraz bağlar arasındaki boşluk. ●; Çapraz bağlar arasındaki boşluklara difüzyon yapan çözünmüş

Polimerlerin ana zincirinde veya yan dallarında karboksil, hidroksil, karbonil, amin, ve amit gibi hidrojen bağı yapabilme yeteneğine sahip suyu seven grupların bulunması hidrojel özelliği göstermesine neden olmaktadır. Bu gruplara bağlanan su nedeniyle çapraz bağlı hidrojel, kütle ve hacim artışıyla şişmeye başlar. Çapraz bağlı hidrojeldeki bu susever grupların çok sayıda olması daha fazla şişmeye neden olurken, hidrojin çözünmeye karşı göstermiş olduğu direnç ana zincir ve yan dallardaki çapraz bağlardan kaynaklanmaktadır [38].

2.3.1. Hidrojellerin sınıflandırılması

2.3.1.1. Kaynağına göre sınıflandırma

Kaynağına göre hidrojeller, doğal veya sentetik olarak iki gruba ayrılır (Tablo 2.3). Doğal polimerlere dayalı hidrojeller genellikle zayıf mekanik özelliklere sahiptirler. Hidrojeli oluşturan doğal polimerler arasında aljinat, nişasta, ve agaroz gibi polisakkaritler, jelatin ve kolajen gibi proteinler bulunur. Hidrojeli oluşturan sentetik polimerler, kimyasal polimerizasyon yöntemleri kullanılarak hazırlanır [39].

Tablo 2.3 Hidrojel sentezinde kullanılan doğal ve sentetik polimerler

Doğal polimerler	Sentetik polimerler
Kitosan	Poli (2-hidroksipropil metakrilat) (HPMA)
Fibrin	Polihidroksi etil metakrilat (HEMA)
Aljinat	Poli(vinil pirolidon) (NVP)
Jelatin	Polivinil asetat (VAc)
Kolajen	Poli(N-izopropil akrilamid) (NIPAAm)
Hyaluronik asit	Poliakrilik asit (AA)
Dekstran	Polimetakrilik asit (MAA)
	Polietilen glikol diakrilat/dimetilakrilat (PEGDA/PEGDMA)
	Polietilen glikol akrilat/metakrilat (PEGA/PEGMA)

2.3.1.2. Polimerik bileşime göre sınıflandırma

Polimerik bileşime göre sınıflandırmada hazırlama yöntemi, bazı önemli hidrojel sınıflarının oluşumuna neden olmaktadır. Bunlar aşağıdaki gibidir:

- a) Homopolimerik hidrojeller; polimer ağını oluşturan temel yapısal birimi tek bir monomer türünden sentezlenen polimerdir. Homopolimerler, monomerin doğasına ve polimerizasyon tekniğine bağlı olarak çapraz bağlı iskelet yapıdadır.
- b) Kopolimerik hidrojeller; polimerik zincir boyunca rastgele, blok veya farklı bir konfigürasyonda düzenlenmiş en az bir tane hidrofilik gruba sahip iki veya daha fazla farklı monomerden oluşan polimer çeşididir. Her iki monomere uygun çözücünde, çapraz bağlayıcı ve başlatıcı ilave edilerek kimyasal çapraz bağlanma ile kopolimerik hidrojeller hazırlanmaktadır.
- c) Hidrojel sınıfının önemli bir formu olan iç içe geçmiş polimerik ağ yapılı hidrojeller (IPN); bir polimer ağında bulunan iki bağımsız çapraz bağlı sentetik ya da doğal polimer bileşenlerinden oluşmaktadır.

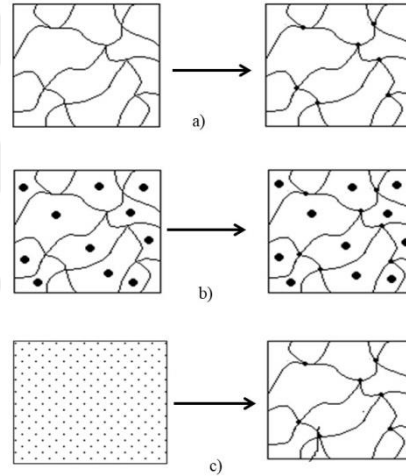
2.3.1.3. Fiziksel yapılarına göre sınıflandırma

Hidrojellerin sınıflandırılması fiziksel yapılarına bağlı olmakla birlikte kimyasal

bileşimleri; amorf, yarı kristal ve kristal olarak sınıflandırılır.

2.3.1.4. Çapraz bağ türüne göre sınıflandırma

Hidrojeller, çapraz bağın kimyasal veya fiziksel etkileşimine göre iki kategoriye ayrılabilir. Kimyasal olarak çapraz bağlı jeller kalıcı bağlantılara sahip; pH, sıcaklık veya çözücü bileşimi değişimi ile tekrar çözünmediklerinden tersinmezdirler. Fiziksel ağlar; koordinasyon, iyonik ve hidrojen bağları gibi hidrofobik etkileşimler ile polimer zinciri arasında fiziksel dolaşıklıklarla oluşan, pH, sıcaklık veya çözücü bileşimi değişimi ile homojen bir çözelti oluşturarak başlangıç koşullarında yeniden jelleştirilebilirler. [39].



Şekil 2.14 Çapraz bağlı polimerlerin sentezinde görülebilen durumlar: a) Katı bir polimerin çapraz bağlanması. b) Çözelti halindeki bir polimerin çapraz bağlanması. c) İki monomerin birlikte kopolimerleşmesi ve aynı zamanda da çapraz bağlanması. (Monomerlerden birisi çapraz bağlayıcı olarak davranabilmektedir) [38]

Hidrojeller; çapraz bağlı, şişebilen ve çözünmeyen polimerik ağ sistemleridir. Hidrojellerin çözünmemeleri yapılarındaki çapraz bağlı karboksil, alkol ve sülfonik asit gibi fonksiyonel gruplarından kaynaklanmaktadır. Ağ yapıdaki çapraz bağlanma arttıkça çözünmezlik artarken su tutma kapasitesi azalmaktadır [40].

2.3.2. Hidrojellerin kullanım alanları

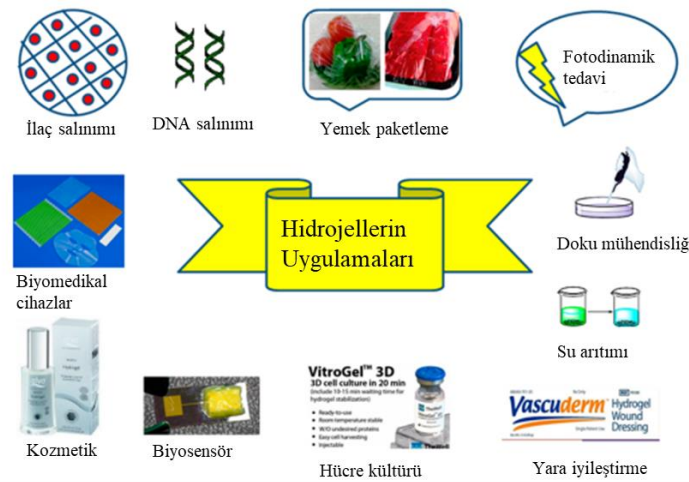
Hidrojeller; elektromanyetik ısıma, iyonik şiddet, sıcaklık ve pH gibi dış uyaranlara

cevap verebilmeleri nedeniyle biyomühendislik, biyoteknoloji, biyomedikal bilimler, gıda endüstrisi, atık su arıtma teknolojisi, tarım, veterinerlik gibi alanlarda yoğun olarak kullanılmaktadır [41].

Biyomateryal hidrojel; eczacılık, veterinerlik ve biyotıp gibi alanlarda; kontrollü ilaç salınım sistemlerinde, enzim tutuklama sistemlerinde, kontakt lens ve yapay organ yapımında; yapay kornea, sentetik kıkırdak, yemek borusu ve safra kesesi vb., kemik hastalığı tedavisinde, yara örtüsü, ameliyat ipliği ve bunun gibi pek çok uygulamalarda etkin olarak kullanılmaktadır [34, 42].

Hidrojel su tutma yeteneklerinden dolayı adsorpsiyon için uygundur. Bu nedenle; ağır metal/boyar madde uzaklaştırılması, su saflaştırma, gübre ve tarım ilaçlarının denetimli salınımı, kromatografik uygulamalar, iyon değişim uygulamaları, çözücü ekstraksiyon işlemleri gibi alanlarda adsorban olarak kullanılırlar [43].

Hidrojellerin; gözenekli yapıda olması, hidrofilik-hidrofobik miktarlarının kontrol edilebiliyor olması, isteğe bağlı; kırılabilir, elastik, şeffaf ve mukavemeti yüksek yapılar olması ve biyo-uyumlu olmaları nedeniyle son 20 yıldır yoğun ilgi görmektedir [37]. Bu nedenle günümüzde hidrojellerin farklı endüstriyel alanda uygulanıyor olması gelecekteki araştırmalarda sıkça yer alacağının göstergesidir (Şekil 2.15).



Şekil 2.15. Hidrojellerin farklı uygulama alanları [44]

2.4. Metal İçeren Hidrojeller

Yumuşak ve zayıf malzeme olan geleneksel hidrojeller genellikle su emici ve ilaç salınımı gibi mekanik özelliklerin çok önemli olmadığı sınırlı bir alanda kullanılmaktadır. Hidrojellerin uygulanabilirliğini arttırmak için, enerji yayma mekanizmasının ve ağ yapısının kontrolü ile hidrojelleri, hidrofobik etkileşimler, iyonik bağlar ve hidrojen bağları gibi kovalent olmayan etkileşimler ile sertleştirmek gerekmektedir. Kovalent olmayan bu etkileşimler arasındaki metal-koordinasyon bağı, hidrojelleri sertleştirmek için bağlanma gücünün çeşitliliği, yüksek verimlilik ve geniş spektrum nedeniyle avantajlıdır [45].

Metal içeren koordinasyon bileşiklerinin, biyolojik malzemelerin elastiklik, sertlik ve diğer mekanik özelliklerini belirlemede önemli bir rol oynadığı bilinmektedir. Metal koordinasyonunun sağladığı bu özellikler yüksek uzayabilirlik ve yüksek sertliktir ve bu da yüksek tokluk ile sonuçlanmaktadır. Sentetik hidrojel malzemelerde, bu özellikler arasında bir denge söz konusudur. Bu dengede; çapraz bağ sayısının artması ile sertlik artar, fakat aynı zamanda uzayabilirlik azalacağı için hidrojin tokluğu azalır. Ters durumda, biyolojik malzemelerdeki, metal-koordinasyon bağları ek çapraz bağlanma noktası olarak hareket edeceğinden sertliğe katkı sağlarken, enerji dağılımı ve uzayabilirliği sağlamak için zamanla kırılır ve yeniden şekillendirilebilir. Ligantların elektron çiftini metal atomuna sunmasıyla, termodinamik olarak daha az kararlı ve kovalent bağlara göre kinetik kabiliyetleri daha yüksek olan metal-koordinasyon bağları oluşur. Termodinamik olarak daha az kararlı olması bu bağların değişkenliğini ve bağın kopma olasılığını göstermektedir. Metal-ligant bağlarının yeniden birleşme özelliğine sahip olması polimer ağlarının kendi kendini onarabilmesine neden olmaktadır. Metal-koordinasyon bağları, geçici bağlar gibi ayarlanabilen ayrışma hızı, bağın kuvveti gibi parametreleri değiştirebilmektedir. Bir polimer malzemenin mukavemetini ve polimer ağ dinamiğini değiştirmek için geleneksel kovalent çapraz bağlı bir malzemenin moleküler ağırlığı veya mimarisi değiştirilirken, hidrojen bağları ve dinamik kovalent bağlar gibi geçici donör veya alıcısı, pH veya güçlü uyaranlar ile ayarlanabilmektedir. Ancak metal-koordinasyon bağı, metal oksidasyon durumu,

metal iyonunun koordinasyon durumu veya karşı iyonun değışikliğı ile daha kolay ayarlanabilmektedir. Bu durum, metal-koordinasyon bağına, kovalent veya hidrojen bağlarından daha çok ayarlanabilirlik imkanı sağlamaktadır [46].

Metal iyonu yüklü hidrojeller, geniş spektrumlu antibakteriyel etkileri nedeniyle ideal antibakteriyel malzemeler olarak kullanılmaktadır. Metal iyonlarının toksisitesi ve maliyeti çözülmesi gereken problemler arasında yer almaktadır. Metal iyonlarının dağıtımında taşıyıcı olarak kullanılan hidrojeller iyi bir biyouyumluluğa sahiptirler [47].

Piridin grubundaki azot atomu, geçiş metal iyonlarıyla etkili bir koordinasyon bölgesi görevi görmektedir. Bu sebeple, basit hazırlama yöntemleri kullanarak moleküler tasarımda piridin türevleriyle geçiş metal iyonlarının koordine olması, geçiş metal iyonu içeren metalosupramoleküler hidrojellerin geliştirilmesinde kullanılmaktadır. Metalosupramoleküler hidrojeller, metal-ligant koordinasyonunun benzersiz bir birleşimidir. Bu metal-ligant koordinasyonu, supramoleküler jellere yumuşaklık, düzenlilik ve uyarlanabilirlik kazandırır. Supramoleküler düzeyde hidrojellerin potansiyel teknolojik uygulamaları ve farklı işlevleri nedeniyle, küçük molekül jelleştiriciler büyük ilgi görmektedir. Bu malzemeler, π - π istifleme, moleküller arası hidrojen bağları, van der Waals etkileşimleri, yük transferi ve kovalent olmayan etkileşimler aracılığıyla supramoleküler düzeyde jellerin sentezinde kullanılmaktadır [48].

2.5. Literatürdeki Metal İçeren Hidrojeller

Literatürde; hidrojellerle ilgili pek çok çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalarda hidrojellerin özellikleri ve kullanılabilirliği araştırılmıştır.

Wang ve arkadaşlarının çalışmasında; kiral inorganik nanomalzemelerin yüksek biyouyumlulukları, yüzey modifikasyonu ve optik özellikleri nedeniyle bakterilerle mücadelesi için umut veren potansiyel bir araç olarak kullanılabileceğı bulunmuştur. Co^{2+} ve L/D-Tartarikasit (Tar) ligantları kullanılarak kiral inorganik nanomalzemeler

hazırlanmıştır. Farklı ligant oranlarıyla farklı morfolojilere sahip kiral kobalt üstyapılar (Co SS) elde edilmiştir. Kiral altı köşeli yıldız yapılarının geniş bir dalga boyu aralığında kiral optik aktivite sergilediği ve süperparamanyetik özelliklere sahip olduğu bulunmuştur. Kiral altı köşeli yıldız Co SS, *S.aureus* bakterisine karşı aktivite gösterdiği bulunmuştur. D-Co SS, L-Co SS'ye göre daha fazla antibakteriyel özelliklere sahip olduğu belirlenmiştir. Bu çalışma, antibakteriyel özellikli kiral nanomalzemelerin geliştirilmesi için önemli bulgular sunmuştur [49].

Gwon ve arkadaşlarının çalışmasında; glutarat ve 1,2-bis(4-piridil)etilen ligantları içeren üç MOF hidrojenlerin terapötik potansiyeli araştırılmıştır. Biyoaktif MOF-gömülü hidrojenler (hidrojen@Cu-MOF 1, hidrojen@Co-MOF 2 ve hidrojen@Zn-MOF 3), diakrilatlı polietilen glikol (PEG), 4-kollu-tiyolatlı PEG ve MOF'lar kullanılarak UV fotopolimerizasyonu ile hazırlanmıştır. MOF-gömülü bu hidrojenlerin aktiviteleri Gram-negatif ve Gram-pozitif bakteri *E.coli* ve *S.aureus*'a karşı test edilmiştir. MOF-gömülü hidrojenlerin, M(II) iyonlarının salınım testinde çok kararlı olduğu gözlenmiş ve hem hidrojen@Cu-MOF 1 hem de hidrojen@Co-MOF 2 mükemmel antibakteriyel aktivite gösterdiği bulunmuştur. İnsan dermal fibroblastlarında hidrojen@Cu-MOF 1 sitotoksik etki göstermemiş ancak, minimum bakteriyel konsantrasyonda % 99,9 antibakteriyel etki sergilemiştir. Merkezi metalleri farklı MOF'ların boyut ve yüzey alanı gibi fiziksel özelliklerinin, ligantların kimyasal özelliklerinden daha önemli olduğu bakteriler üzerinde yapılan çalışmada belirlenmiştir. Çalışmada, MOF-gömülü hidrojenlerin, düşük sitotoksikite ve yüksek bakterisidal aktivite sayesinde cilt hastalıklarının tedavisi, kozmetik ve ilaç dağıtım sistemleri gibi antibakteriyel uygulamalarda faydalı olduğu söylenmiştir [50].

Wahid ve arkadaşlarının çalışmasında; metal iyonları ile çapraz bağlanmış karboksimetil kitosan supramoleküler hidrojenlerinin sentezlenip, karakterize edildiği belirtilmiştir. Hidrojenler, uygun bir pH'da metalik tuz çözeltisi ile karıştırılıp hızlı bir şekilde oluşturulmuştur. XRD, FT-IR, SEM ile hidrojenler karakterize edilmiştir. FT-IR ölçümleri ile metal iyonlarının CMCh (karboksimetil kitosan) zincirleriyle birleştiği rapor edilmiştir. SEM görüntüleri ile, hidrojenlerin çapraz bağlı bir yapıda

olduğu ortaya konulmuştur. Hidrojellerin dikkate değer kalıplanabilirlik sergilediği belirtilmiştir. Supramoleküler hidrojellerin *E.coli* ve *S.aureus*'a karşı mükemmel antibakteriyel aktiviteye sahip olduğu agar kuyucuk difüzyon yöntemiyle belirtilmiştir. Bu sebeple, sentezlenen CMCh supramoleküler hidrojellerin biyomedikal alanda etkin bir şekilde kullanılabileceği raporlanmıştır [51].

Mohammadhashemi ve arkadaşlarının çalışmasında; antimikrobiyal aktiviteye sahip olmayan ticari süper emici polimer (SAP) hidrojellerin, biyolojik uygulamalarda faydalarını artırmak için biyoaktivitesi araştırılmıştır. Çalışmada, furfural bazlı bir iminamin değiştirici ajanın kullanılmasıyla çözücüsüz ve katalizörsüz bir şekilde biyo-bazlı bir Schiff bazı maddesinin sentezi rapor edilmektedir. Schiff bazı ^1H - ^{13}C -NMR spektroskopileri ve FTIR ile tanımlanmıştır. Daha sonra ticari SAP, hidrojel ağı üzerinde Cu koordinasyon kompleksi oluşturmak üzere Cu(II) asetat ile ek modifikasyon yoluyla uygulanabilir bir şekilde yüzeye modifiye edilmiştir. Modifikasyon reaksiyonları reolojik ve morfolojik olarak doğrulanmıştır. Modifiye edilen numunelerin, tuzlu su emiciliği ve serbest şişme ölçüm testleriyle süper emiciliği koruduğu kanıtlanmıştır. *S. aureus* ve *E. Coli*'ye karşı antibakteriyel ölçümler yapılarak, metal kompleks oluşumunun antibakteriyel aktiviteyi artırdığı tespit edilmiştir. Bu çalışmada, modifiye edilmiş ürünlerin biyo-medikal uygulamalarda kullanılabileceği sonucuna varılmıştır [52].

Zang ve arkadaşlarının çalışmasında; gümüş katkılı sarımsı nikel sülfür ($\text{Ag}(\%8,5)@\text{NiS}_2\text{-x}$), kitosan (CS) ve poliakrilamid (PAM) kullanılarak çok amaçlı hidrojel pansuman geliştirilmiştir. $\text{Ag}(\%8,5)@\text{NiS}_2\text{-x}$ 'in, antibakteriyel uygulamalarda kullanılan büyük bir potansiyele sahip malzeme olduğu kanıtlanmıştır. Bu hidrojel malzeme, yakın kızılötesi lazer aracılığıyla fototermal tedavi yapılabilme özelliği ile düşük konsantrasyonlu hidrojen peroksiti katalizleyerek bakterisidal hidroksil radikaller üretebilir. Gümüş katkısı nedeniyle bakterileri yok etme özelliğine sahiptir. PAM/CS hidrojelinin ise, bakteri ve enflamatuar salgıları adsorplayıp $\text{Ag}(\%8,5)@\text{NiS}_2\text{-x}$ 'in sterilizasyon yeteneğini arttırarak doku iyileşmesini teşvik edebileceği bulunmuştur. Çalışma, etkin bir antibakteriyel yara iyileşmesi için birçok amaçlı bir hidrojel pansumanın

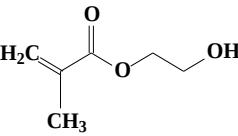
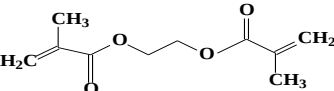
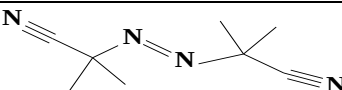
potansiyeline dikkat çekmektedir [53].

Cong ve arkadaşlarının çalışmasında; yeni bir dinükleer lantanit kompleksi sentezlenerek tek kristal ve element analiz ile karakterize edilmiştir. Sentezlenen $[\text{Ho}_2(\text{L})_2(\text{acac})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (1) kompleksi, 8-hidroksikinolin Schiff bazı türevi ve beta-diketonat ligantı kullanılarak sentezlenmiştir. Kompleks, ligant-metal yük transferi sayesinde yeşil floresan özellikler göstermektedir. Bu özelliği nedeniyle, kompleksin potansiyel olarak floresan algılamada kullanılabileceği bulunmuştur. Ayrıca, karboksimetil kitosan (CMCS) ve hyaluronik asit (HA) hidrojenleri kimyasal yöntemle sentezlenmiştir. Bu hidrojenlerin, kaptopril adlı ilaç modeli ile kullanılarak, glioma hücrelerine karşı inhibe edici aktivitesi araştırılmıştır. Ayrıca, moleküler yerleştirme simülasyonları ile Ho kompleksinde metanol grubunun bağlanma etkileşimlerine katkıda bulunabileceğini göstermektedir. Çalışma bu nedenlerle yeşil floresan malzemelerin ve kaptoprilin inhibitör aktivitesinin araştırılması açısından önemli bir katkı sağladığı rapor edilmiştir [54].

2.6. Kullanılan Başlatıcı ve Çapraz Bağlayıcılar

Tez kapsamında hazırlanan hidrojenlerin sentezinde kullanılan başlatıcı ve çapraz bağlayıcılar Tablo 2.4’de verilmiştir.

Tablo 2.4 Hidrojenlerin hazırlanmasında kullanılan başlatıcı ve çapraz bağlayıcılar

Monomer Adı	Kapalı formülü	Kimyasal Yapısı	d (g/cm ³)	M _A (g/mol)
2-Hidroksietil metakrilat (HEMA)	C ₆ H ₁₀ O ₃		1,034	130,143
Etilen glikol dimetakrilat (EGDMA)	C ₁₀ H ₁₄ O ₄		1,05	198,22
2,2’-azobisisobutironitril (AIBN)	C ₈ H ₁₂ N ₄		1,1	164,21

2.7. Hidrojellerde Biyouyumluluk

Biyouyumlu malzemeler, biyomalzeme olarak adlandırılmıştır. Biyomalzemeler, herhangi bir sebeple kaybolan-yaralanan doku veya organ işlevlerini sürekli veya geçici olarak yerine getirmek için geliştirilen doğal veya sentetik malzemelerdir. Biyouyumluluk ‘vücutla uyuşabilirlik’; uygulama esnasında biyomalzemenin vücut sistemine uygun bir şekilde cevap verebilme yeteneği olarak tanımlanmaktadır. Bundan dolayı, biyolojik uygulamalarda kullanılmak üzere üretilen malzemeler, sözü edilen kaybı karşılayacak fiziksel, kimyasal, mekanik, vb. özelliklere sahip biyouyumlu malzemeler olmalıdırlar [55]. Wintermantel ve arkadaşları biyomalzeme terimini genişleterek biyomalzemenin yapısal ve yüzey uyumluluğunu ayrı ayrı tanımlamışlardır. Yüzey uyumluluğu, biyomalzemenin vücut dokularına kimyasal, fiziksel, ve biyolojik olarak uygun olmasıdır. Yapısal uyumluluk ise, biyomalzemenin vücut dokularının mekanik davranışına sağladığı uyumdur [56]. Bu malzemelerin sahip olması gereken bazı özellikleri: Biyolojik yönden uyumlu olması, kimyasal açıdan inert ve kararlı olması, toksik ve karsinogenik olmaması, fabrikasyon kolaylığı göstermesi, ekonomik olması ve büyük miktarlarda işlenebilmesi, uygun ağırlık ve yoğunlukta olması, yeterli mekanik kuvvete sahip olması [55].

Hidrojellerin doku onarımında kullanılıp doğru sonuca ulaşılabilmesi için tasarımı sırasında bazı kriterlerin göz önüne alınması gerekir. Bu kriterlerin, hem biyolojik (örneğin; hücre yapışması gibi) hem de fiziksel (örneğin; bozunma ve mekanik) parametreleri içermesi gerekmektedir. Hidrojellerin biyomedikal uygulamalardaki üstünlükleri aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Dokuların ve hidrojellerin yüzey serbest enerjileri yaklaşık olarak aynı olduğundan hidrojel ile protein veya hücre arasındaki etkileşimler en az seviyededir. Bu nedenle hidrojeller vücutta yabancı madde olarak algılanmazlar ve immün reaksiyon gözlenmez.
- Yaşam için gerekli olan oksijen ve minerallere, vücut sıvılarına karşı geçirgenlik gösterirler, vücutta emilmezler.

- Yumuşak ve bozunmaya dirençli olup, biyolojik reaksiyonlarda inerttirler,
- Vücut sıvısını absorblayarak şişer, bu nedenle su plastikleştirici olarak kullanılır ve implantların yerleştirilmesinde kullanılır.
- Gözenekli yapılar olmasından dolayı büyük moleküler maddeler (özellikle ilaçlar) için difüzyonu sağlar, vücutta çok miktarda sıvı birikmesi durumunda vücuttaki sıvının atılmasında kullanılır.
- Değişik şekil ve formlarda hazırlanarak kolay şekillendirilebilir, ısıyla sterilize edilebilirler ve çevresindeki dokularla çok az sürtünürler.
- Polimerik yapıda olduğu için, hücreler, bakteriler ve büyük moleküller için bariyer gibi davranırlar [55].

2.8. Hidrojellik Biyomalzemelerin Avantajları ve Dezavantajları

2.8.1. Hidrojellerin avantajları

- Besin ve ilaçların zamanında salınmasını sağlamaktadırlar.
- Önemli miktarda su içerdiklerinden dolayı, doğal dokuya benzer bir esneklikliğe sahiptir.
- Biyouyumluluk gösterirler, biyolojik olarak enjekte edilebilir ve parçalanabilirler, iyi taşıma ve kolay modifikasyon özelliklerine sahiptir.
- Hidrojeller; metabolit konsantrasyonundaki değişiklikleri algılama veya sıcaklık, pH gibi değişikliklerin bir sonucu olarak yüklerini serbest bırakma yeteneğine sahiptir.

2.8.2. Hidrojellerin dezavantajları

- Yüksek maliyetli olduğunda işlenmesi zor olabilir.
- Hidrojeller yapışkan olmadıklarından ikincil bir sargı ile sabitlenmeleri gerekebilir.
- Düşük mekanik dayanımdadırlar.
- İlaçlar/besinler ile yüklenmesi zordur [57].

BÖLÜM 3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Komplekslerin sentezinde Sigma Aldrich marka *isopht*, *dipic*, *4-apy*, *2-pyet*, $MnCO_3$, $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$, $Cu_{(k)}$, $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ve $Zn_{(k)}$ kullanılmıştır. Antimikrobiyal aktivite için Mueller Hinton Agar (MHA) (Neogen), Nutrient Agar (NA) (Merck), Sabouraud Dextrose Agar (SDA) (Biolife), Tryptic Soy Agar (TSA) (Biolife), besiyerleri kullanılmıştır. Kompleks çözücüsü olarak Carlo Erba marka dimetilsülfoksit (DMSO) kullanıldı. Hidrojel sentezinde çözücü olarak toluen (Merck), reaksiyon başlatıcısı olarak 2,2'-azobisisobutyronitril (AIBN) (Acros), çapraz bağlayıcı olarak etilenglikoldimetakrilat (EGDMA) (Fluka) ve monomer olarak 2-hidroksietilmetakrilat (HEMA) (Acros) kullanılmıştır.

3.2. Kullanılan Cihazlar ve Programlar

1. Elementel analiz ölçümleri Ordu Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında Elementar cihazı Vario Micro Cube modeli ile Sulfanilamid (C=% 41,850 N=% 16,260 H=% 4,680 S=% 18,620) standardı kullanılarak 1150 °C'de kaydedildi.

2. Manyetik ölçümler Giresun Üniversitesi Kimya Bölümü'nde Sherwood Scientific Cambridge, UK manyetik duyarlılık terazisiyle, Gouy yönteminin daha geliştirilmiş bir şekli olan Evans yöntemine göre yapıldı. Numuneler homojen olarak 1,5-2 cm yükseklikte özel tüpüne doldurularak aşağıdaki denklemler kullanılarak manyetik moment (μ) ve tek elektron sayısı (n) hesaplandı.

$$X_g = \frac{C_{ter} l (R - R_0)}{10^9} \quad (3.1)$$

X_g : gram duyarlık (C.G.S.)

l : numunenin uzunluğu (cm)

m : numunenin ağırlığı (g)

R_o : boş tüp için okunan değer

R : numune doldurulduktan sonra okunan değer

C_{ter} : terazinin kalibrasyon sabiti ($C_{ter}=0,924$)

$$X_m = X_g M_A \quad (3.2)$$

M_A : numunenin molekül ağırlığı

X_M : molar duyarlık

$$\mu_s = 2,828 \sqrt{X_m T} \quad (3.3)$$

μ : manyetik moment (Bohr Magnetonu)

T : mutlak sıcaklık (K)

Spin manyetik moment hesaplamaları aşağıda verilen formülle yapılarak tek elektron sayısına geçildi.

$$\mu = \sqrt{n(n+2)} \quad (3.3)$$

n : tek elektron sayısı

Referans madde olarak $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ($\mu = 4,95$ BM) ve $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ($\mu = 2,89$ BM) kullanıldı.

3. Komplekslerin UV-Vis spektrumları Giresun Üniversitesi Kimya Bölümü'nde Thermo Scientific Genesys 180 UV-Vis Spektrofotometre cihazı ile 10^{-3} M DMSO içinde hazırlanan çözeltileri 200-900 nm dalga boyu aralığında kaydedildi. Molar absorpsiyon katsayısının hesaplanmasında Beer-Lambert eşitliği kullanıldı.

$A = \epsilon \cdot b \cdot C$ A : absorpsiyon,

ϵ : molar absorpsiyon katsayısı ($Lmol^{-1}cm^{-1}$),

b : küvetin kenar uzunluğu (1 cm),

C : konsantrasyon (mol/L)

4. Komplekslerin FT-IR spektrumları Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında Tensor 27 spektrometresiyle ve Ondokuz Mayıs Üniversitesi Karadeniz İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde Bruker Tensor 27 spektrometresiyle 4000-650 cm⁻¹ ve 4000-400 cm⁻¹ aralığında kaydedildi.

5. Hidrojellerin FT-IR spektrumları Bingöl Üniversitesi Merkezi Laboratuvar Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde Perkin Elmer Spektrum 100 FT-IR spektrometresiyle 4000-650 cm⁻¹ aralığında kaydedildi.

6. Komplekslerin ve hidrojellerin termik analiz çalışmaları Giresun Üniversitesi Kimya Bölümü'nde, SII-EXSTAR-6000 TG/DTA marka termik analiz cihazı kullanılarak, TG ve DTA eğrileri aşağıda belirtilen şartlarda eş zamanlı olarak kaydedilmiştir.

Referans : Sinterleşmiş α -Al₂O₃
Isıtma hızı : 10 °C/dak.
Kroze : Platin kroze
Atmosfer : Azot atmosferi
Sıcaklık aralığı : 30-900 °C

7. X-ışınları tek kristal verileri Giresun Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında Agilent SuperNova difraktometresi ile MOK_q (λ) = 0,71073 Å ışınması kullanılarak CrysAlisPro bilgisayar programı vasıtası ile toplandı ve arıtıldı. Yapılar direk metot ile SHELXL97 kullanılarak çözüldü ve SHELXL97 programı ile en küçük kareler yöntemine (F²) göre arıtıldı [58]. Moleküler grafikler Olex 1.2-3 grafik programı kullanılarak çizildi. Supramoleküler analizler ise PLATON ile yapıldı ve grafikleri çizildi [59].

8. Hidrojellerin SEM-EDX mikrografikleri Ondokuz Mayıs Üniversitesi Karadeniz İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde Jeol JSM- 7001F serili cihaz ile görüntülenmiştir.

9. Kompleks ve hidrojellerin sentezinde Sartorius Stedim 611 UV marka saf su, Adventurer Pro AV264C marka terazi ve SHPM-10 marka manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.

3.3. Komplekslerin Sentezi

3.3.1. (4-apyH)₂[Mn(dipic)₂]·3H₂O kompleksinin sentezi

1 mmol (0,115 g) MnCO₃ 10 mL saf suda çözüldükten sonra 30-35 °C’de manyetik karıştırıcı üzerinde 20 dk ısıtılarak karıştırıldı. 10 mL suda 1 mmol (0,167 g) *dipic* ve 1 mmol (0,094 g) *4-apy* çözünene kadar karıştırıldı. *Dipic* ve *4-apy* karışımı MnCO₃ sulu karışımına ilave edilip 1 saat karıştırıldıktan sonra süzüldü ve kristallenmeye bırakıldı. 4 hafta sonra açık sarı kristaller elde edildi.

3.3.2. (4-apyH)₂[Cu(dipic)₂]·5H₂O kompleksinin sentezi

1 mmol (0,063 g) Cu_(k) tozuna 10 mL saf su eklendikten sonra 30-35 °C’de 20 dk manyetik karıştırıcı üzerinde ısıtılarak karıştırıldı. 10 mL saf suda 1 mmol (0,167 g) *dipic* ve 1 mmol (0,094 g) *4-apy* çözünene kadar karıştırıldı. *Dipic* ve *4-apy* karışımı bakır-su karışımına ilave edilip 1 saat karıştırıldı. Daha sonra kompleks çözeltisine 10 mL metanol eklendi ve 2 gün boyunca karışmaya bırakıldı. 4 hafta sonra mavi kristaller elde edildi.

3.3.3. (4-apyH)₂[Zn(dipic)₂]·3H₂O kompleksinin sentezi

10 mL saf suda çözülen 1 mmol (0,246 g) Zn(CH₃COO)₂·2H₂O 20 dk boyunca 30-35 °C’de manyetik karıştırıcı üzerinde ısıtılarak karıştırıldı. 10 mL saf suda 1 mmol (0,167g) *dipic* ve 1 mmol (0,094 g) *4-apy* çözünene kadar karıştırıldı. *Dipic* ve *4-apy* karışımı metal çözeltisine ilave edildikten sonra 1 saat karıştırıldı. 4 hafta sonra renksiz kristaller elde edildi.

3.3.4. [Mn(Isophth)(2-pyret)(H₂O)]_n·H₂O kompleksinin sentezi

5 mmol (0,57 g) MnCO₃ 20 mL saf suda 60-65 °C’de manyetik karıştırıcı üzerinde çözüldükten sonra 5 dk karıştırıldı. 1 mmol (1,126 mL) 2-pyret ve 5 mmol (0,830 g) *isophth* ard arda MnCO₃ sulu karışımına ilave edilerek karıştırılmaya devam edildi. Isıtıcı 40 °C’ye ayarlanarak 2 saat karıştırıldı. Kompleks çözeltisi süzüldükten sonra kristallenmeye bırakıldı ve 4 hafta sonra açık sarı kristaller elde edildi.

3.3.5. [Cu(dipic)(2-pyret)(H₂O)] kompleksinin sentezi

1 mmol (0,199 g) Cu(CH₃COO)₂·H₂O 20 mL saf suda 60-65 °C’de manyetik karıştırıcı üzerinde 5 dk ısıtılarak çözüldükten sonra 2 mmol (2,252 mL) 2-pyret ilave edilip bir süre daha karıştırılmaya devam edildi. Daha sonra bu karışımın üzerine 1 mmol (0,167 g) *dipic* ilave edildi ve 40 °C’de 4 saat süreyle karıştırıldı. Kompleks çözeltisi süzüldükten sonra kristallenmeye bırakıldı ve bundan 4 hafta sonra mavi kristaller elde edildi.

3.3.6. [Zn(Isophth)(2-pyret)]_n kompleksinin sentezi

1 mmol (0,065 g) Zn_(k) tozu 20 mL saf suda 60-65 °C’de manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra üzerine 2 mmol (2,252 mL) 2-pyret ilave edildi ve ısıtılarak karıştırılmaya devam etti. Daha sonra bu karışımın üzerine 1 mmol (0,167 g) *isophth* ilave edilip ısıtıcı 40 °C’ye ayarlandıktan sonra 4 saat daha karıştırılmaya bırakıldı. Süzülen kompleks çözeltisinden 4 hafta sonra renksiz kristaller elde edildi.

3.4. Hidrojellerin Sentezi

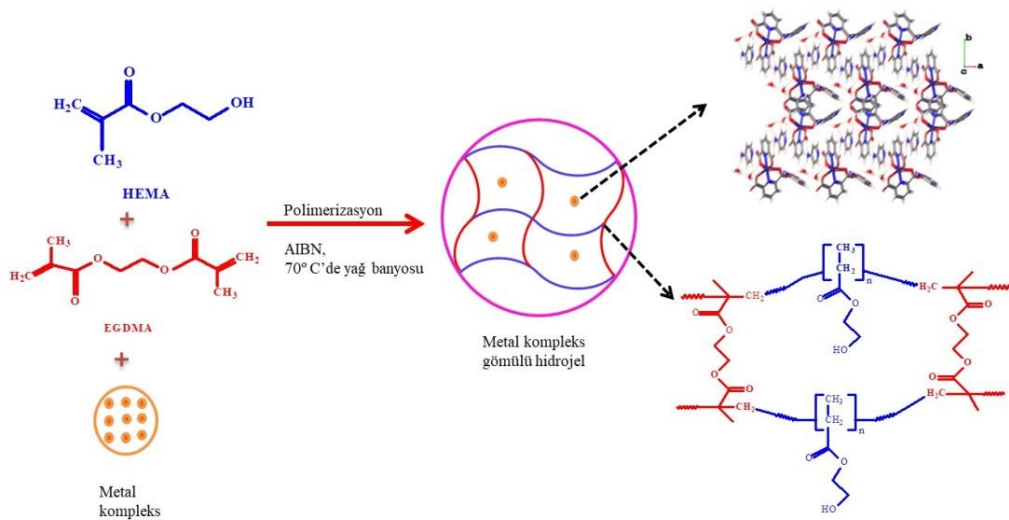
3.4.1. Kontrol hidrojel sentezi

Altı düz cam tüp içerisine 10 mL DMSO/ saf su karışımı (1:1, v/v) eklendi.

Karışımın üzerine 1,84 mL HEMA ve 50 μ L EGDMA ilave edildi. Cam tüpün ağzı septumla kapatılarak karışımın içinden 15 dk boyunca azot gazı geçirildikten sonra 70 °C'deki yağ banyosunda 15 dk boyunca bekletildi. Son aşama olarak 100 μ L toluende çözülen 50 mg AIBN şırıngayla monomer karışımına eklendi ve 70 °C'de 1 saat bekletildi. Sıcaklık kapalı olarak 12 saat boyunca yağ banyosunda polimerleşme tamamlanana kadar bekletildikten sonra cam tüp kırılarak kontrol hidrojel elde edildi.

3.4.2. Metal kompleks gömülü hidrojel sentezi

Altı düz cam tüp içerisine 10 mL DMSO/ saf su karışımı (1:1, v/v) eklendi. Çözücü karışımına 1,84 mL HEMA ve 50 μ L EGDMA ilave edildikten sonra (1), (2), (3), (5) ve (6) komplekslerinden 50 mg, (4) kompleksinden ise 9,2 mg alınarak 1000 μ L DMSO'da çözünüp ayrı ayrı ilave edildi. Cam tüpün ağzı septumla kapatılarak karışımdan 15 dk azot gazı geçirildikten sonra 70 °C'deki yağ banyosunda 15 dk boyunca bekletildi. Son aşamada monomer karışımına 100 μ L toluende çözülen 50 mg AIBN eklendi ve 70 °C'de 1 saat bekletildi. Sıcaklık kapalı olarak 12 saat yağ banyosunda bekletilerek polimerleşmenin tamamlanmasından sonra cam tüp kırılarak metal kompleks gömülü hidrojeller elde edildi (Şekil 3.1).



Şekil 3.1 Metal kompleks gömülü hidrojel sentezi

3.5. Kompleks ve Hidrojellerin Biyolojik Alandaki Uygulamaları

3.5.1. Komplekslerin antimikrobiyal aktivitesi

Sentezlenen komplekslerin *in vitro* antimikrobiyal tarama testi antibakteriyel ve antifungal aktivite için agar kuyu difüzyon testi ile gerçekleştirilmiştir. Antimikrobiyal aktivite, üç bakteri: iki gram pozitif [*Bacillus cereus* (ATCC 10876), *Staphylococcus aureus* (ATCC 29213)] ve bir gram negatif [*Escherichia coli* (ATCC 25922)] ve üç mantar: [*Aspergillus brasiliensis* (ATCC 16404), *Saccharomyces cerevisiae* (NTCC 10716), ve *Candida albicans* (ATCC 10231)] suşuna karşı test edilmiştir. Agar besiyeri otoklavda 121 °C’de 15 dakika sterilize edilmiş ve ardından steril petri kaplarına aktarılmıştır. Daha sonra katılaştıran agar besiyerine steril bir metal aplikatör ile 8 mm çapında kuyucuklar açılmıştır. Test edilen mikroorganizmalar için 10⁶ cfu/mL’ye ayarlanmış taze bir hücre süspansiyonu (50 µL) agar petri kabı yüzeyine ekilmiştir. DMSO’da hazırlanan 1000 ppm, 2000 ppm, 4000 ppm konsantrasyonlardaki numunelerden 20 µL olacak şekilde kuyucuklara ilave edilmiştir. Negatif kontrol olarak DMSO, pozitif kontrol olarak ise bakteriler için Ampisilin (10 µg/mL, Bioanalyse), mantarlar için ise Flukonazol (25 µg/mL, Bioanalyse) antibiyotikleri kullanılmıştır. Plakalar aerobik olarak 37 °C’de 24 saat inkübe edilmiştir. İnhibisyon zon çapları mm olarak ölçülmüştür. İnhibisyon bölgesinin değerlendirilmesi, üç test sonucunun ortalaması alınarak yapılmıştır.

3.5.2. Hidrojellerin antimikrobiyal aktivitesi

Sentezlenen metal kompleks gömülü hidrojellerin antimikrobiyal aktivitesi için agar disk difüzyon testi yapılmıştır. Antibakteriyel aktivite, iki bakteri suşuna karşı test edilmiştir: bir gram pozitif bakteri [*Bacillus cereus* (ATCC 10876)], bir gram negatif bakteri [*Escherichia coli* (ATCC 25922)] ve fungal aktivite için üç mantar türüne [*Candida albicans* (ATCC10231), *Saccharomyces cerevisiae* (NTCC 10716), *Aspergillus brasiliensis* (ATCC 16404)] karşı test edilmiştir. Agar besiyeri otoklavda 121 °C’de 15 dakika sterilize edildikten sonra steril petri

kaplarına aktarılmıştır. Test edilen mikroorganizma için 10^6 cfu/mL'ye ayarlanmış taze bir hücre süspansiyonu (50 µL) agar petri kabı yüzeyine ekilmiştir. Hidrojeller 2 mm kalınlığında kesilerek doğrudan katılaşmış besiyeri üzerine ekilmiştir. Flukonazol (25 µg/mL, Bioanalyse) ve Ampisilin (10 µg/mL, Bioanalyse) sırasıyla mantarlar ve bakteriler için pozitif kontrol olarak kullanılırken; negatif kontrol olarak kontrol hidrojel kullanılmıştır. Plakalar aerobik olarak 37 °C'de 24 saat inkübe edildikten sonra inhibisyon zon çapları milimetre olarak ölçülmüştür. İnhibisyon bölgesinin değerlendirilmesi, üç test sonucunun ortalaması alınarak yapılmıştır.



BÖLÜM 4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Elementel Analiz Çalışmaları

Sentezlenen komplekslerin kapalı formülü, molekül ağırlığı, C, N ve H atomlarının yüzde ağırlığını içeren elementel analiz sonuçları Tablo 4.1.'de verilmiştir. Komplekslerin deneysel ve hesaplanan değerlerinin birbiri ile uyum içinde olduğu görülmektedir. Elementel analiz sonuçlarına göre komplekslerde metal:karboksilat:ligant oranı sırasıyla kompleks (1), (2) ve (3) için 1:1:1; kompleks (4), (5) ve (6) için 1:2:1 olarak önerilmiştir.

Tablo 4.1 Komplekslerin kapalı formülü, M_A ve elementel analiz verileri

Kompleks	Kapalı Formül	M_A (g/mol)	% C		% N		% H	
			Den.	Hesap	Den.	Hesap	Den.	Hesap
(1)	$C_{24}H_{26}MnN_6O_{11}$	629,45	46,446	45,796	13,386	13,351	4,102	4,163
(2)	$C_{24}H_{30}CuN_6O_{13}$	674,084	46,095	42,763	13,046	12,521	3,689	4,489
(3)	$C_{24}H_{26}N_6O_{11}Zn$	639,88	45,347	45,049	12,819	13,134	3,826	4,095
(4)	$C_{15}H_{17}MnNO_7$	(378,23) _n	52,448	47,633	4,018	3,703	3,728	4,529
(5)	$C_{14}H_{14}CuN_2O_6$	369,823	45,269	45,467	7,372	7,754	3,608	3,815
(6)	$C_{15}H_{13}NO_5Zn$	(352,63) _n	50,684	51,084	4,054	3,972	3,716	3,715

4.2. Komplekslerin Çözünürlük Çalışması

Komplekslerin su, etanol ve DMSO içindeki çözünürlükleri incelenmiştir. Kompleks (1) ve (5) su ve etanolde tamamen çözünürken, kompleks (2), (3), (4) kısmen çözünmüş, kompleks (6) ise çözünmemiştir. Tüm kompleksler DMSO içinde tamamen çözünmüştür.

4.3. Manyetik Moment ve UV-Vis Çalışmaları

Komplekslerin Bohr Magnetonu (BM) cinsinden değerlendirilen manyetik moment ölçüm verileri Tablo 4.2’de özetlenmiştir.

Tablo 4.2 Komplekslerin manyetik moment verileri

Kompleks	d elektron sayısı	n-tek elektron sayısı	μ_s , hesaplanan (BM)	μ , deneysel (BM)
(1)	d ⁵	5	5,92	4,92
(2)	d ⁹	1	1,73	0,64
(3)	d ¹⁰	0	dia	dia
(4)	d ⁵	5	5,92	1,11
(5)	d ⁹	1	1,73	1,53
(6)	d ¹⁰	0	dia	dia

dia:diyamanyetik

Manyetik moment çalışmaları sonucunda hesaplanan değerler sadece spin esaslı olup orbital katkısını içermemektedir. Bundan dolayı hesaplanan ve bulunan manyetik moment değerleri arasında farklılıklar gözlenmektedir. Komplekslerin manyetik moment değerini, merkezi metal iyonundaki tek elektron sayısı belirler. Manyetik moment ölçüm çalışmaları sonucunda d⁵ elektron dizilimine sahip (1) ve (4) komplekslerinde Mn(II) iyonu sırasıyla, zayıf alan oktahedral geometride ve beşgen çift piramit geometride beş ortaklaşmamış elektrona sahip olduğundan paramanyetik özellik göstermektedir. (1) kompleksinde, deneysel değerlerin hesaplanan değerlerle uyumlu olduğu bulunup literatürle uyumluluk göstermiştir [60]. (4) Kompleksinin ölçülen manyetik moment değerinin hesaplanan değerden düşük olması, düzgün şekilde bağlanmış 1D zincirde antiferromanyetik etkinin bir parmak izidir [61]. d⁹ elektron dizilimine sahip (2) ve (5) komplekslerinde merkez Cu(II) iyonu sırasıyla, bozulmuş oktahedral ve bozulmuş kare piramit alanda birer tane ortaklaşmamış elektrona sahip olduğundan paramanyetik özellik göstermektedir. Bu kompleksler için bulunan deneysel değerlerin hesaplanan değerlerden düşük olması Cu-karboksilat komplekslerinin yapısal faktörlerine bağlı olup literatürle uyumlu olduğunu gösterir, ayrıca (2) kompleksinin μ değerindeki fazlaca düşüş muhtemelen moleküller arası antiferromanyetik etkileşimden kaynaklanmaktadır [62-65]. d¹⁰ Elektron dizilimine sahip (3) ve (6)

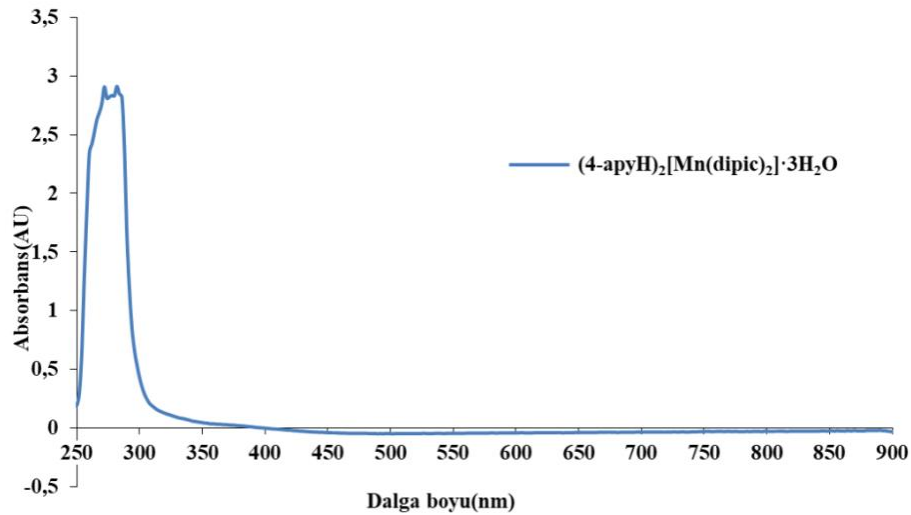
kompleksinde ise zayıf alan oktahedral ve bozulmuş kare piramit alanda Zn(II) iyonunun beklenildiği gibi diyamanyetik olduğu belirlenmiştir.

Sentezlenen komplekslerin UV-Vis spektrumları DMSO içinde 10^{-3} M çözeltileri hazırlanarak kaydedildi. Komplekslerin elektronik geçişleri ve bu geçişlere karşılık gelen $\lambda_{\max}$ değerleri Tablo 4.3’de, UV-Vis spektrumları ise Şekil 4.1-4.6’da verilmektedir. Komplekslerin UV-Vis spektrumları incelendiğinde, 264-284 nm aralığında ligantlarının yüksek şiddetli $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait pikler ve 794 nm’de Cu(II) komplekslerinin d-d geçişine ait pikler görülmektedir.

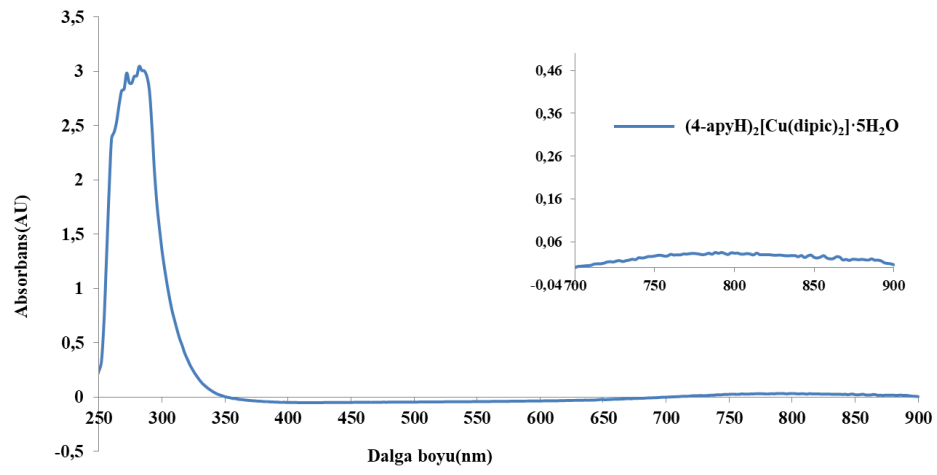
Tablo 4.3 Komplekslerin UV-Vis verileri

Kompleks	Renk	$\lambda_{\max}$ (nm); ($Lmol^{-1}cm^{-1}$)		
		($\pi \rightarrow \pi^*$)	($n \rightarrow \pi^*$)	(d $\rightarrow$ d)
(1)	Açık sarı	272(2908,4)	282(2911,8)	-
(2)	Mavi	280(2959,9)	284(3008,3)	794(34,2)
(3)	Renksiz	272(2939,6)	278(2808,8)	-
(4)	Açık sarı	268(2506,1)	282(669)	-
(5)	Mavi	272(2996,1)	278(2965,9)	794(97,6)
(6)	Renksiz	264(2140,2)	274(1397,8)	-
			282(1218,1)	

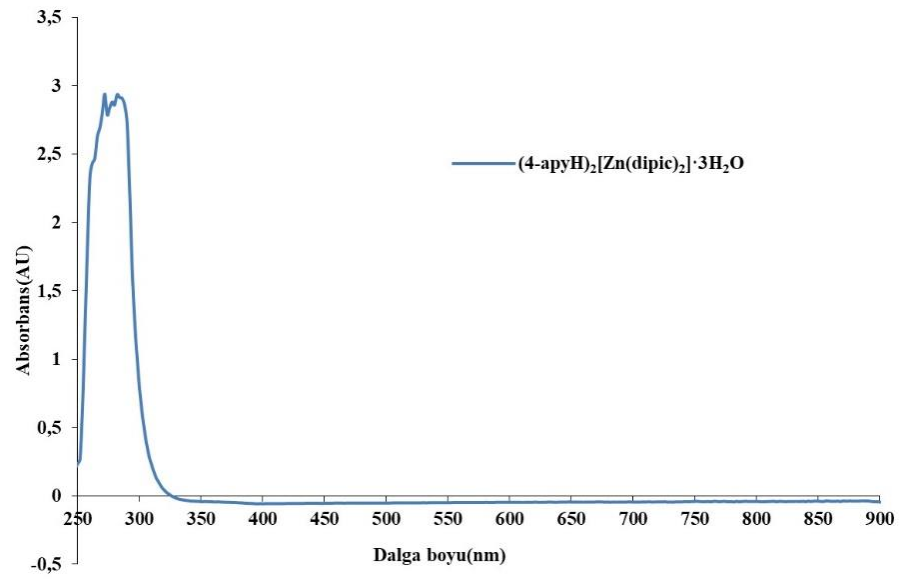
^ae değerleri parantez içinde verilmiştir.



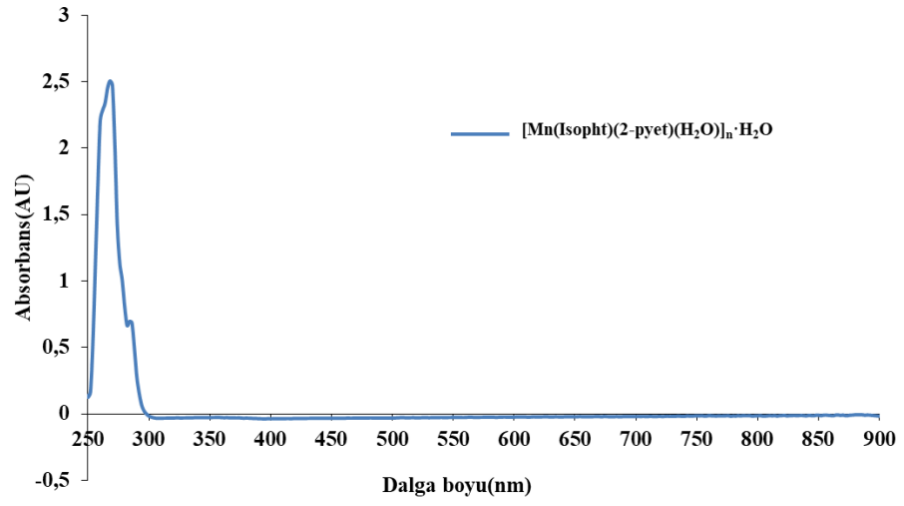
Şekil 4.1 (4-apyH)₂[Mn(dipic)₂]·3H₂O kompleksinin UV-Vis spektrumu



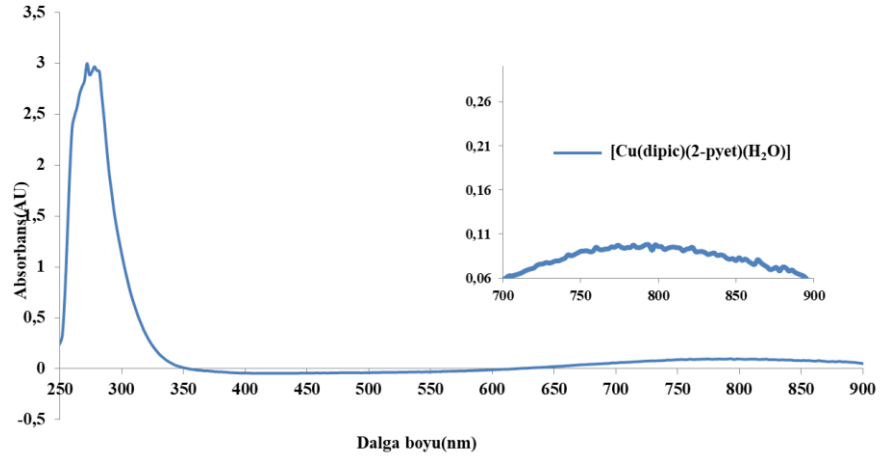
Şekil 4.2 (4-apyH)₂[Cu(dipic)₂]·5H₂O kompleksinin UV-Vis spektrumu



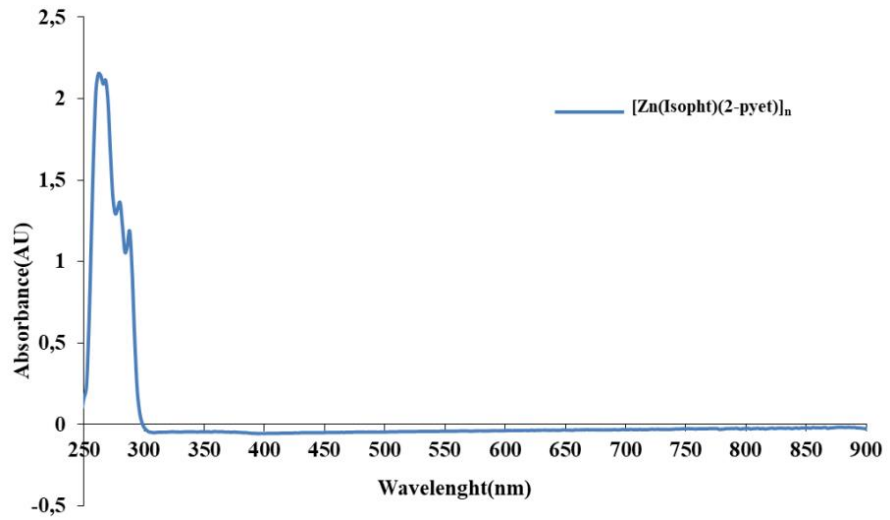
Şekil 4.3 (4-apyH)₂[Zn(dipic)₂]·3H₂O kompleksinin UV-Vis spektrumu



Şekil 4.4 $[\text{Mn}(\text{Isophth})(2\text{-pyet})(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin UV-Vis spektrumu



Şekil 4.5 $[\text{Cu}(\text{dipic})(2\text{-pyet})(\text{H}_2\text{O})]$ kompleksinin UV-Vis spektrumu



Şekil 4.6 $[\text{Zn}(\text{Isophth})(2\text{-pyet})]_n$ kompleksinin UV-Vis spektrumu

d^5 yapılı yüksek spinli komplekslerde $d-d$ geçişleri hem Laporte hem de spin yasaklı olduğundan çok zayıf ve çok düşük ϵ değerlidir. Komplekslerin elektronik spektrumu ve Tablo 4.3.'deki değerleri incelendiğinde; liganta ait geçişler oldukça şiddetli gözlemlendiğinden metal iyonundan çok zayıf şiddette kaynaklanabilecek olası geçişler gözlenmemiştir. Bu nedenle $(4\text{-apyH})_2[\text{Mn}(\text{dipic})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1) ve $[\text{Mn}(\text{Isopht})(2\text{-pyet})(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ (4) kompleksleri çok soluk sarı renklidir. Spektrumlara bakıldığında sırasıyla, 272 ve 268 nm'de en yüksek şiddetteki ve enerjideki iki bant $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklanırken, 282 nm'deki daha düşük enerjili iki bant ise $n \rightarrow \pi^*$ geçişinden kaynaklanan ligant içi geçişlere atfedilir (Şekil 4.1- Şekil 4.4).

$(4\text{-apyH})_2[\text{Cu}(\text{dipic})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (2) ve $[\text{Cu}(\text{dipic})(2\text{-pyet})(\text{H}_2\text{O})]$ (5) komplekslerinin UV-Vis spektrumlarında beklenen $d-d$ elektronik geçişi 794 nm'de ($\epsilon=34,2 \text{ L. mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$; $\epsilon=97,6 \text{ L. mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) görülmektedir. Komplekslerin X-ışınları tek kristal kırınımıyla belirlenen yapısında Cu(II) atomunun koordinasyon geometrisi bozulmuş oktahedral ve bozulmuş kare piramit olduğundan gözlenen $d-d$ geçişleri sırasıyla, ${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ ve $dz^2 \rightarrow dx^2-y^2$ geçişlerini içermektedir. Oktahedral geometrili (2) kompleksindeki metal-ligant bağ titreşiminin i simetri merkezini geçici olarak ortadan kaldırarak geometriyi bozduğu ve Laporte yasaklılığı kısmen ihlal ettiğinden düşük ϵ ($34,2 \text{ L.mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) değerli $d-d$ geçişi gözlenmektedir. Kare piramit geometrili (5) kompleksinde ise i simetri merkezi yoktur, d ve p orbitalleri bir dereceye kadar birbirine karıştığından orbitaller arası geçiş saf $d-d$ geçişi olmaktan çıkarak kısmen Laporte izinli geçişe dönüşürler bu nedenle daha büyük ϵ ($97,6 \text{ L. mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) değerli $d-d$ geçişi gözlenmektedir. Şekil 4.2 ve Şekil 4.5'deki Cu(II) komplekslerinin UV-Vis spektrumunda $d-d$ geçişlerine ait tek pik değerleri literatürle uyum içerisindedir [66-67]. 272-284 nm arasındaki yüksek şiddetli pikler ligantlara ait $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden ileri gelmektedir.

d^{10} yapılı metal atomu içeren komplekslerde $d-d$ geçişi olamayacağından renklilik gözlenmez. $(4\text{-apyH})_2[\text{Zn}(\text{dipic})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (3) ve $[\text{Zn}(\text{Isopht})(2\text{-pyet})]_n$ (6) komplekslerine ait UV-Vis spektrumu incelendiğinde; 264-282 nm arasındaki

pikler ligantlara ait $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden ileri gelmektedir (Şekil.4.3-Şekil 4.6).

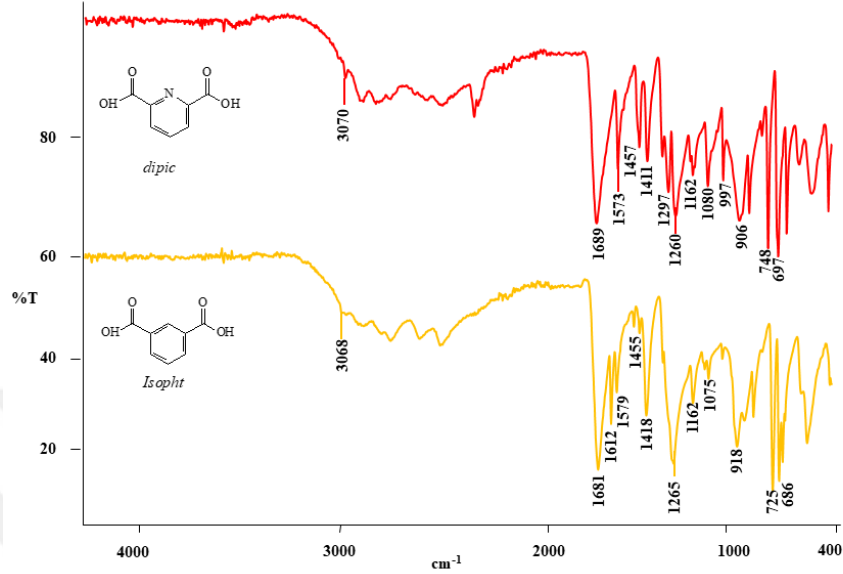
4.4. IR Spektroskopisi Çalışmaları

Komplekslerin ve komplekslerin sentezinde kullanılan anyonik ve nötral ligantların FT-IR spektrum karakteristik titreşim pikleri belirlenerek, yapılarıyla ilişkileri incelenmiştir. Tüm komplekslerin ve ligantların IR spektrumları Şekil 4.7-4.14’de verilmiştir. IR spektrumlarından elde edilen gerilme titreşimlerine ait frekans (cm^{-1}) değerleri Tablo 4.4 ve Tablo 4.5’de özetlenmiştir.

Karboksilli asitler derişik çözeltilde veya saf halde monomerleri şeklinde değil dimerleri şeklinde bulunurlar. Bu sebeple karboksilli asitlerin FT-IR spektrumları dimerlerinin spektrumları şeklindedir. Dimerleşmede güçlü H-bağları, C=O bağı ve O—H bağlarını zayıflattığı için titreşimler daha düşük frekansa kaymaktadır. O—H gerilme soğurması H bağından dolayı geniş ve şiddetlidir. Soğurma 3300 cm^{-1} ’de başlayıp, alifatik C—H soğurma bölgesine kadar devam etmektedir. Karbonil gerilmesi $1700\text{-}1725 \text{ cm}^{-1}$ arasında ve orta şiddette gözlemlenir. C=O bağı dipol momente sahip olmasından dolayı IR spektrumundaki en güçlü ve keskin pik olarak gözlenir. Konjugasyon varsa soğurma düşük frekanslara ($1680\text{-}1700 \text{ cm}^{-1}$) kadar devam eder [68].

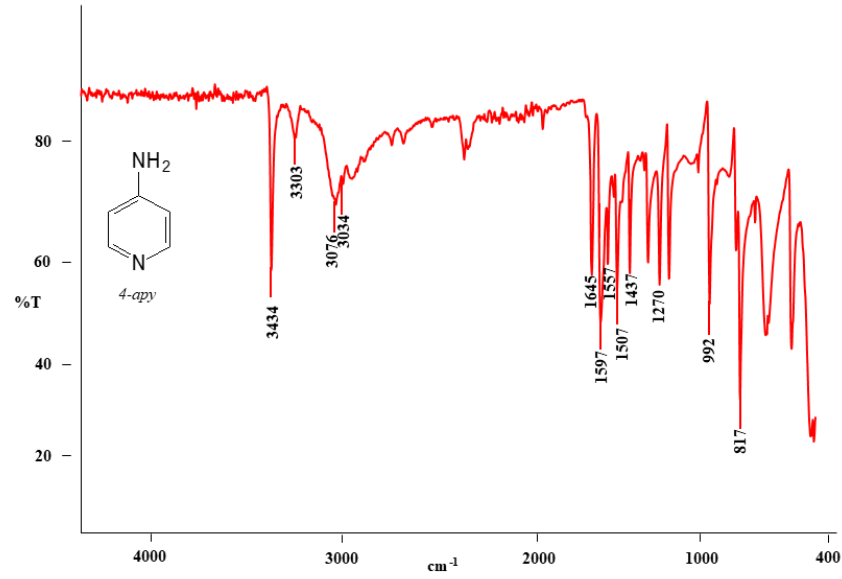
Dipic ve *isopht*’nin IR spektrumu (Şekil 4.7) incelendiğinde COOH grubundaki —OH grubunun gerilme titreşimleri $3500\text{-}2821 \text{ cm}^{-1}$ aralığında yayvan pik aralığında ortaya çıkmıştır. *Dipic* ve *isopht* ligantı için aromatik C—H gerilme titreşimi sırasıyla $3070\text{-}3068 \text{ cm}^{-1}$ ’de görülmektedir. C=O gerilme titreşimi *dipic* ve *isopht* için sırasıyla 1689 cm^{-1} ve 1681 cm^{-1} ’de görülmüştür. C=O gerilme titreşimlerine ait piklerin, komplekslerde daha düşük enerjiye kayması, *dipic* ve *isopht* ligantlarının metal atomuna karboksil oksijeninden koordine olduğunu göstermektedir. *Dipic*’in 1573 cm^{-1} ve *isopht*’nin 1612 ve 1579 cm^{-1} ’de gözlenen pikleri aromatik halka karbon-karbon gerilme titreşimlerine aittir. C=C bağına ait pikler *dipic* için 1457 cm^{-1} ve *isopht* için 1455 cm^{-1} ’de kaydedilmiştir.

1260-1080 cm^{-1} ve 1265-1075 cm^{-1} aralığındaki pikler sırasıyla, *dipic* ve *isopht* ligantlarına ait C—O gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır [22, 69].



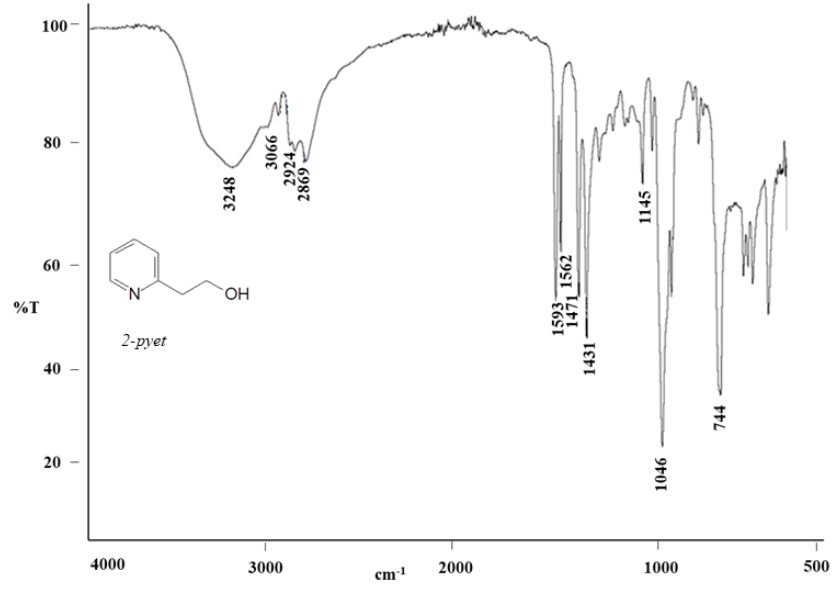
Şekil 4.7 *Dipic* ve *Isopht*'nin IR spektrumu

Aminlerin FT-IR soğurmasını veren karakteristik pikleri N—H ve C—N bağlarıdır. 3434 cm^{-1} 'deki keskin pik asimetrik, 3303 cm^{-1} 'deki pik simetrik N—H gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. 1645 cm^{-1} 'deki pik ise N—H düzlem içi eğilme titreşimine atfedilir. 3076-3034 cm^{-1} 'deki pikler ise aromatik C—H bağ gerilmesinden ileri gelmektedir. 1507-1437 cm^{-1} 'deki pikler aromatik C=C bağı, 1597 cm^{-1} 'deki karakteristik pik piridin halkasının C=N bağı gerilme titreşimlerine atanmıştır. 1557 cm^{-1} 'deki pik piridin halka sallanmasından kaynaklanmaktadır. 1270 cm^{-1} 'deki pik ise C—N gerilmesine atfedilir [70].



Şekil 4.8 4-apy'nin IR spektrumu

Şekil 4.9'da 2-pyet'in IR spektrumu incelendiğinde, 3248 cm⁻¹'deki yayvan pikin O—H gerilme titreşiminden, 3066-3011 cm⁻¹'deki piklerin aromatik ve 2924-2869 cm⁻¹'deki piklerin ise alifatik C—H gerilme titreşimlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. 1593 ve 1562 cm⁻¹'deki pikler piridin grubunun halka sallanmasına 1471 ve 1431 cm⁻¹'deki pikler de C=N ve C=C bağı gerilme titreşimine atfedilir. 1145 cm⁻¹'deki pikin ν (C—N), 1046 cm⁻¹'deki pikin ise C—O bağı titreşimlerinden kaynaklanmaktadır [19, 71].



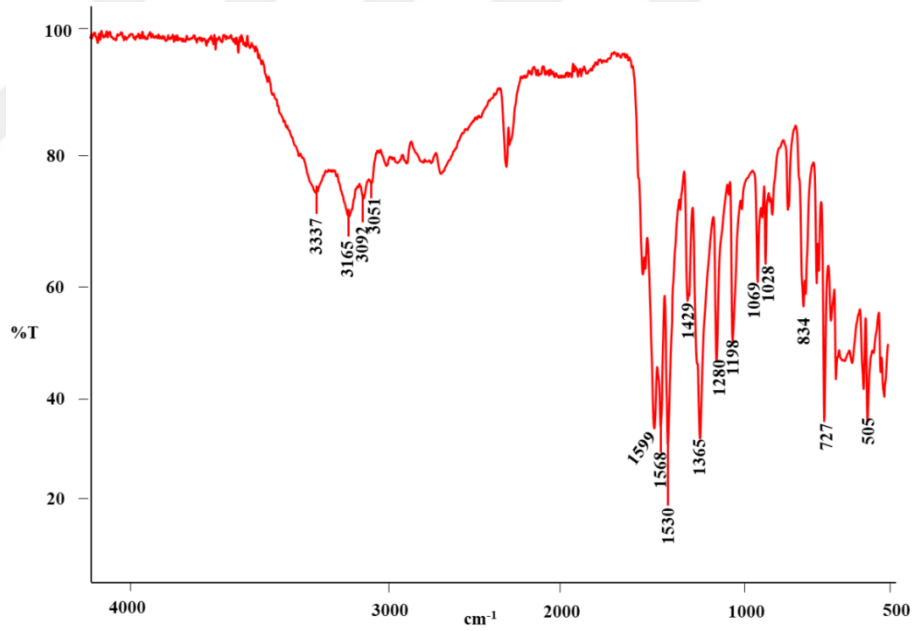
Şekil 4.9 2-piridinetanol'ün IR spektrumu [71]

Tablo 4.4 Ligantların FT-IR spektrum verileri (cm⁻¹)

Fonksiyonel gruplar	<i>Dipic</i>	<i>Isophth</i>	<i>2-pyret</i> [71]	<i>4-apy</i>
N—H	-	-	-	3434 _(asym) , 3303 _(sym)
OH	-	-	3248	-
$\nu_{\text{arom}}(\text{CH})$	3070-	3068	3066-3011	3076-3034
$\nu_{\text{alifa}}(\text{CH})$	-	-	2924-2869	-
$\nu_{\text{asym}}(\text{COO}^-)$	1689	1681	-	-
$\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$	-	-	-	-
C=C	1457	1455	1431	1507-1437
Piridin/benzen grubu halka sallanması	1573	1612-1579	1593-1562	1557
$\nu(\text{C}=\text{N})$	-	-	1471	1597
$\nu(\text{C}—\text{N})$	-	-	1145	1270
C—O	1260-1080	1265-1075	1046	-

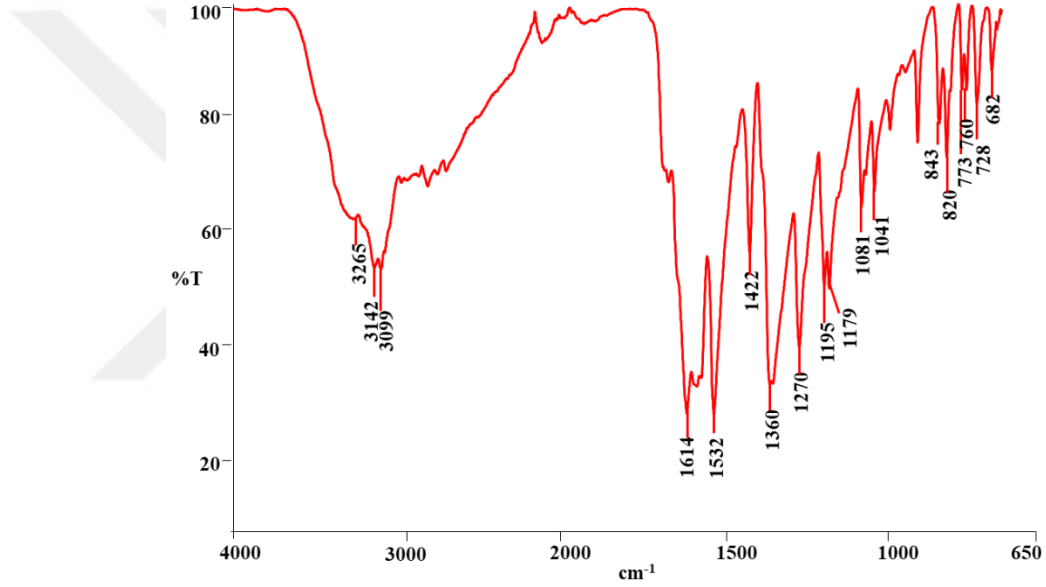
Tablo 4.5 Komplekslerin FT-IR spektrum verileri (cm⁻¹)

Fonksiyonel gruplar	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
N—H	3337	3265	3333	-	-	-
OH	-	-	-	3449-3202	3491-3341	3235
$\nu_{\text{arom}}(\text{CH})$	3165-3051	3142-3099	3167-3092	2940-2933	3190-3080	2939
$\nu_{\text{alifa}}(\text{CH})$	-	-	-	2895-2844	2936	2891
$\nu_{\text{asym}}(\text{COO}^-)$	1599	1614	1604	1607	1614	1604
$\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$	1365	1360	1370	1395	1368	1369
C=C	1429	1422	1426	1446	1430	1435
C=N	-	-	-	1476	1489	1488
Piridin/benzen grubu halka sallanması	1568-1530	1532	1570-1531	1538	1595-1489	1562
(N—H) bükülme	1280-1198	1270-1179	1283-1196	-	-	-
$\nu(\text{C—N})$	1069-1028	1081-1041	1074-1035	1083-1079	1271-1146	1159-1094
C—O	-	-	-	1076-1072	1083-910	1064
M—N	834-727	843-760	834-727	725	862-785	771
M—O	505	728-682	690-674	447	769-684	745

Şekil 4.10 (4-apyH)₂[Mn(dipic)₂]·3H₂O kompleksinin IR spektrumu

Serbest haldeki 4-apy molekülüne ait N—H gerilme titreşimi 3434 cm⁻¹'de gözlenirken, şekil 4.10'daki kompleks (1)'e ait olan IR spektrumunda (4-apyH)⁺ katyonunun N—H gerilme titreşimi 3337 cm⁻¹'de gözlenmiştir. 3165-3051 cm⁻¹ aralığında aromatik C—H gerilme titreşimine ait pikler gözlenmektedir. IR

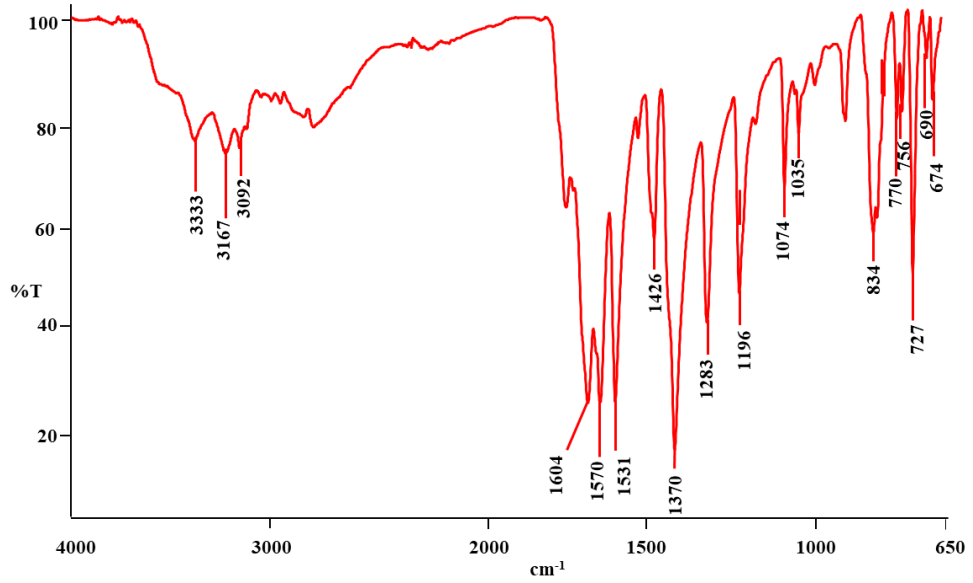
spektrumundaki 1599 ve 1365 cm^{-1} 'daki pikler C=O asimetrik ve simetrik gerilme titreşimlerine aittir. Piridin halkasından kaynaklanan titreşimlerin 1568-1530 cm^{-1} 'de gelen pikler olduğu söylenebilir. 1429 cm^{-1} 'deki pikin C=C bağ gerilme titreşimine ait olduğu düşünülmektedir. 1280-1198 cm^{-1} 'deki titreşimleri (N—H) bükülmesine atfedilir. 1069-1028 cm^{-1} 'deki pikin piridin halkasının $\nu(\text{C—N})$ titreşiminden kaynaklandığı düşünülmektedir. 834-727 cm^{-1} aralığındaki piklerin Mn—N , 505 cm^{-1} 'deki pikin ise Mn—O gerilme titreşimlerine atfedilir [72].



Şekil 4.11 (4-apyH)₂[Cu(dipic)₂]·5H₂O kompleksinin IR spektrumu

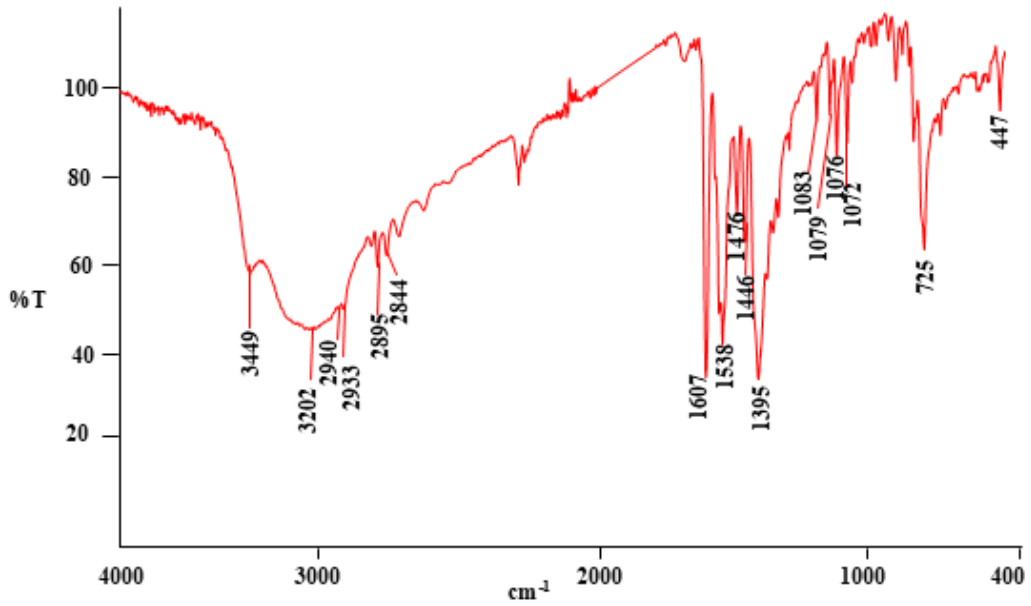
Kompleks (2)'nin Şekil 4.11'deki IR spektrumu incelendiğinde; serbest haldeki 4-apy N—H gerilme titreşimi 3434 cm^{-1} 'de gözlenirken, sentezlenen kompleks (2)'nin (4-apyH)⁺ katyonunun karakteristik N—H gerilme titreşimi 3265 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. 3142 cm^{-1} ve 3099 cm^{-1} 'deki pikler aromatik (C—H) gerilme titreşimine atfedilir. 1614 cm^{-1} ve 1360 cm^{-1} 'deki pikler ise (COO⁻) asimetrik ve (COO⁻) simetrik titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 1532 cm^{-1} 'deki pik piridin halka titreşiminden ileri gelmektedir. 1422 cm^{-1} 'deki pikin C=C bağ gerilme titreşimine ait olduğu düşünülmektedir. 1270-1179 cm^{-1} aralığındaki tepe noktalarının (N—H) bükülme titreşimlerine ait olduğu söylenebilir.

1081-1041 cm^{-1} aralığındaki piklerin piridin halkalarının $\nu(\text{C—N})$ titreşiminden kaynaklandığı düşünülmektedir. 843-760 cm^{-1} aralığındaki piklerin Cu—N gerilme, 728-682 cm^{-1} aralığındaki piklerin ise Cu—O gerilme titreşimlerine atfedilir [66].



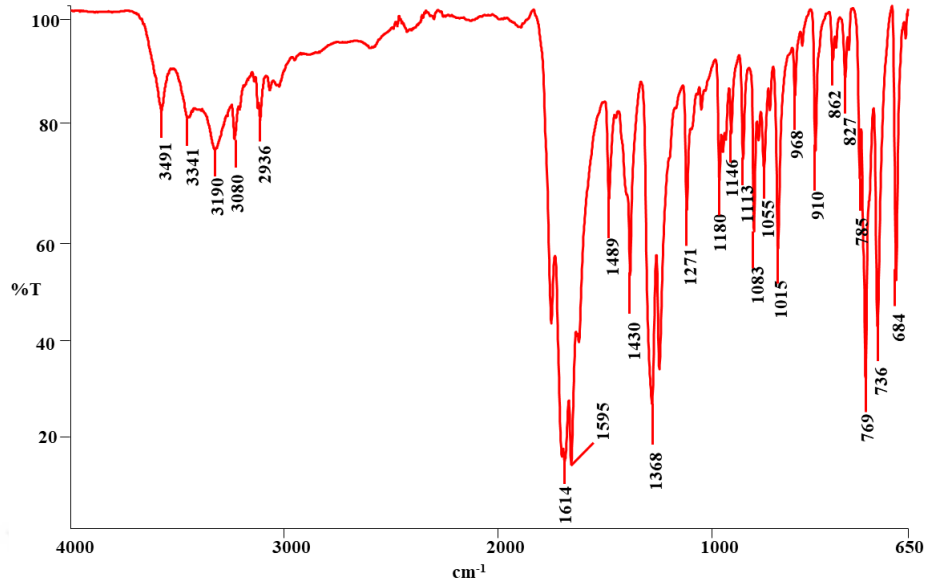
Şekil 4.12 (4-apyH)₂[Zn(dipic)₂]·3H₂O kompleksinin IR spektrumu

Kompleks (3)'ün Şekil 4.12'deki verilen FT-IR spektrumunda; 3333 cm^{-1} 'de, görülen titreşimin (4-apyH)⁺ katyonunun amin gruplarının (N—H bağları) gerilme titreşiminden kaynaklandığı söylenebilir. 3167-3092 cm^{-1} aralığında görülen titreşimin aromatik (C—H) gerilme titreşimlerine ait olduğu düşünülmektedir. 1570-1531 cm^{-1} 'deki pikler piridin halkasına atfedilir. Serbest dipic ligantının 1689 cm^{-1} 'deki karbonil pikinin metal atomuna koordine olmasıyla daha düşük dalga boyuna kaydığı, spektrumdaki 1604 ve 1370 cm^{-1} 'de keskin asimetric ve simetric (COO) pikleri olarak belirlenmiştir. 1426 cm^{-1} 'deki pikin C=C bağ gerilme titreşimine ait olduğu düşünülmektedir. 1283-1196 cm^{-1} aralığındaki tepe noktaları (N—H) bükülme titreşimlerine atfedilir. 1074-1035 cm^{-1} aralığında piridin halkasının $\nu(\text{C—N})$ titreşiminden, 834-727 cm^{-1} aralığındaki pikler Zn—N, 690-674 cm^{-1} aralığındaki piklerin ise Zn—O bağ germe titreşimleri olabilir [11, 22].



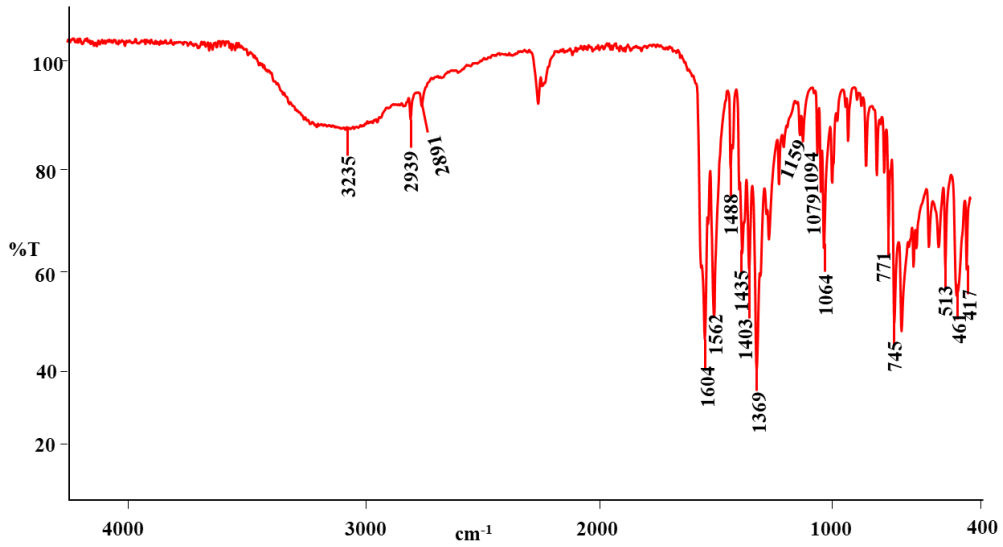
Şekil 4.13 $[\text{Mn}(\text{Isophth})(2\text{-pyet})(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR spektrumu

Kompleks (4)'ün şekil 4.13.'deki IR spektrumunda; 3449 cm^{-1} 'deki tek pik kristal suyunun, 3202 cm^{-1} 'deki geniş yayvan pik de 2-pyridyl ligantının O—H gerilmesinden kaynaklanmaktadır. Aromatik ve alifatik (C—H) gerilme titreşimlerine ait pikler sırasıyla $2940\text{-}2844 \text{ cm}^{-1}$ aralığında gelmektedir. Spektrumda asimetrik ve simetrik C=O gerilme titreşimleri sırasıyla 1607 cm^{-1} ve 1395 cm^{-1} 'de görülmektedir. 1538 cm^{-1} 'de gözlenen titreşimin halka titreşiminden kaynaklanmaktadır. C=N bağına ait titreşim 1476 cm^{-1} 'de, C=C bağına ait titreşim 1446 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. $1083\text{-}1079 \text{ cm}^{-1}$ 'deki gelen piklerin $\nu(\text{C—N})$ bükülme titreşimine ait olduğu düşünülmektedir. 1076 ve 1072 cm^{-1} 'de gelen titreşimlerin C—O bağı, 725 cm^{-1} 'deki titreşimin Mn—N bağı ve 447 cm^{-1} 'deki titreşimin ise Mn—O bağı ile ilişkili olabileceği düşünülmektedir [74].



Şekil 4.14 [Cu(dipic)(2-pyridyl)(H₂O)] kompleksinin IR spektrumu

Şekil 4.14’de kompleks (5)’in FT-IR spektrumu incelendiğinde, 3491 ve 3341 cm⁻¹’de gelen piklerin sırasıyla *akua* ve 2-pyridyl ligantlarının O—H gerilmesinden kaynaklandığı görülmektedir. 3190-2936 cm⁻¹ aralığında gözlenen piklerin aromatik (C—H) ve alifatik (C—H) gerilme titreşimlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Asimetrik ve simetrik karbonil gerilme titreşimlerine ait keskin piklerin ise 1614 cm⁻¹ ve 1368 cm⁻¹’de görülmektedir. 1489 ve 1430 cm⁻¹’de görülen piklerin C=N ve C=C titreşiminden kaynaklandığı düşünülmektedir. 1595 cm⁻¹’deki pikin halka titreşimine ait olduğu söylenebilir. 1271-1146 cm⁻¹ aralığındaki tepe noktaları ν (C—N) bükülme titreşimlerine ait olduğu düşünülmektedir. 1083-910 cm⁻¹’deki pikin C—O gerilmesine atfedilir. 862-785 cm⁻¹ aralığındaki piklerin Cu—N germe, 769-684 cm⁻¹ aralığındaki piklerin ise Cu—O germe titreşimlerine ait olduğu düşünülmektedir [66].



Şekil 4.15 [Zn(Isopht)(2-pyridyl)]_n kompleksinin IR spektrumu

Kompleks (6)'nın IR spektrumunda; 3235 cm⁻¹'de görülen yayvan pik 2-pyridyl ligantının O—H gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. 2939 cm⁻¹ ve 2891 cm⁻¹'de gözlenen titreşimlerin aromatik ve alifatik C—H gerilmesinden ileri geldiği söylenebilir. Spektrumda C=O asimetrik gerilme titreşimi 1604 cm⁻¹'de, simetrik gerilme titreşiminin ise 1369 cm⁻¹'de geldiği düşünülmektedir. 1562 cm⁻¹'de görülen titreşimin halka kaynaklı, 1488 ve 1435 cm⁻¹'de gelen titreşimlerin ise C=N ve C=C bağı gerilmesinden kaynaklı olduğu düşünülmektedir. 1159 ve 1094 cm⁻¹'de gelen piklerin piridin halkasının ν(C—N) titreşiminden kaynaklandığı düşünülmektedir. 1064 cm⁻¹ gelen titreşimin C—O bağı, 771 cm⁻¹'deki titreşim Zn—N bağı, 745 cm⁻¹'deki titreşimin ise Zn—O bağı gerilme titreşimlerinden kaynaklandığı söylenebilir [75].

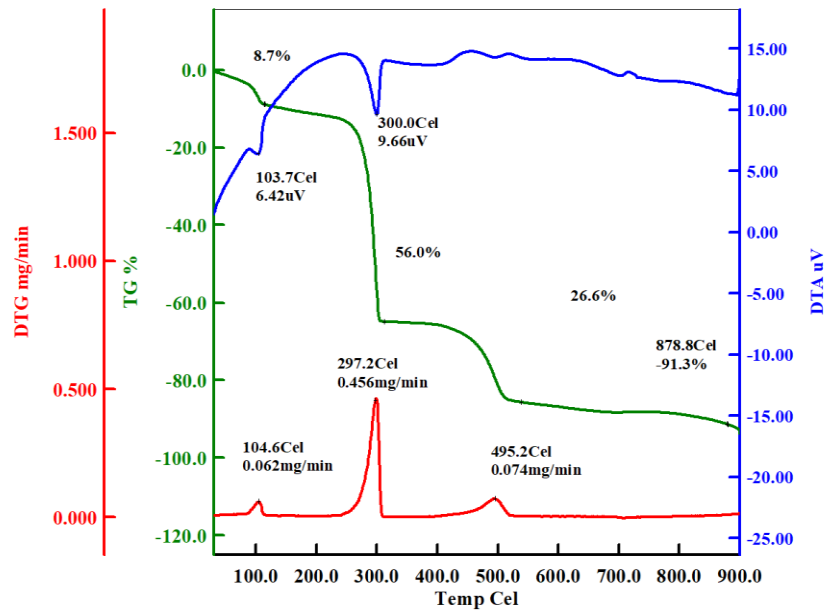
4.5. Termik Analiz Çalışmaları

Sentezlenen metal-*Isopht* ve metal-*dipic* komplekslerinin eş zamanlı TG, DTG ve DTA eğrileri Bölüm 3.2.'deki şartlarda kaydedildi. Komplekslerin termik analizinden elde edilen termoanalitik sonuçlar Tablo 4.6'da verilmiştir. Sentezlenen komplekslerin termik analiz eğrileri ise sırasıyla Şekil 4.16-4.21'de verilmiştir. Komplekslerin DTA eğrileri incelendiğinde, tamamlayıcı iyonlar, nötralligantlar ve anyonik ligantların (izoftalat ve 2,6-piridin dikarboksilat)

ayrılışı aynı basamakta olduğu gibi farklı basamaklarda da gerçekleşmektedir. Termik bozunmayla ilgili önerilen ürünler kütle hesabına dayandırılır. Deneysel ve hesaplanan kütle kaybı değerleri uyumluluk göstermektedir.

4.5.1.(4-apyH)₂[Mn(dipic)₂].3H₂O kompleksi

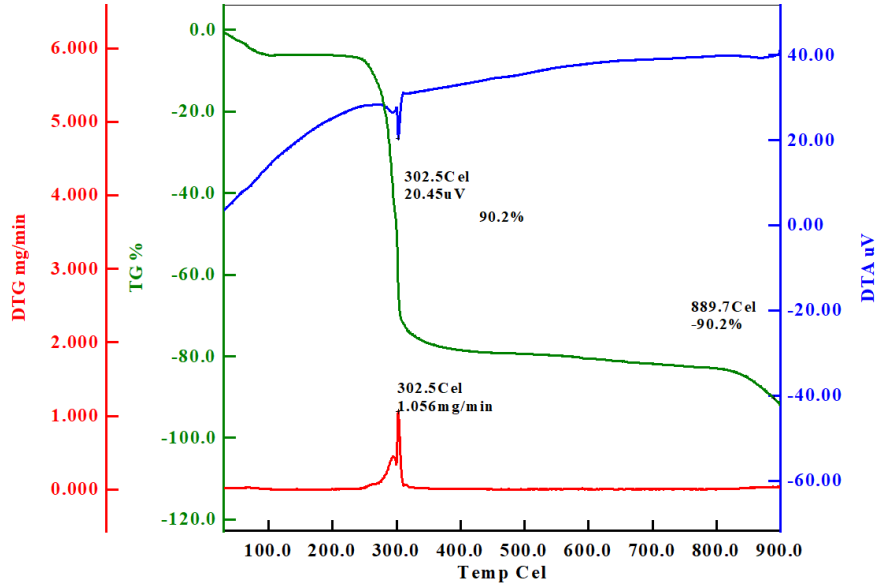
Kompleks (1)'in Şekil 4.16'da gösterilen termogramına göre, bozunma üç endotermik adımda gerçekleşmektedir. DTG_{max} değeri 104,6 °C olan ilk bozunma adımında % 8,7'lik (hesaplanan= % 8,6) kütle kaybı koordine olmayan su moleküllerinin yapıdan ayrılmasına karşılık gelmektedir. 114,5-310,2 °C aralığındaki ikinci bozunma adımında iki (4-apyH)⁺ iyonu ve bir dipic ligantının yapıdan ayrılması % 56'lık bir ağırlık kaybıyla gözlemlenir (hesaplanan= % 56,5). DTA eğrisinde bu endotermik adım 300 °C'ye karşılık gelmektedir. Üçüncü bozunma adımının (310,2-878,8 °C) maksimum bozunduğu sıcaklık değeri 495,2 °C olup, geriye kalan bir dipic ligantının % 26,6'lık (hesaplanan= % 26,2) ağırlık kaybıyla yapıdan uzaklaşmasıyla sonuçlanmıştır. Toplam kütle kaybı değeri olan % 91,3 hesaplanan değer olan % 91,3'e karşılık gelmektedir. Termogramdan deneysel olarak elde edilen % 8,7'lik kalan değer son bozunma ürünü olan MnO olduğu düşünülmektedir (hesaplanan= % 8,7, deneysel= % 8,7).



Şekil 4.16 (4-apyH)₂[Mn(dipic)₂].3H₂O kompleksinin termik analiz eğrileri

4.5.2. (4-apyH)₂[Cu(dipic)₂]₂·5H₂O kompleksi

Şekil 4.17’de gösterilen kompleks (2)’nin termik analiz bozunması tek bir adımda gerçekleşmiştir. 18,9-889,7 °C arasında değişen sıcaklıklarda, kristal suyu, *dipic* ligantı ve (4-apyH)⁺ iyonunun yapıdan uzaklaşmasıyla toplam kütleinin % 90,2’si bozunmuştur. Bu endotermik aşama DTA eğrisinde 302,5 °C’ye karşılık gelmektedir. Termogramdan elde edilen sonuçlar doğrultusunda hesaplanan= % 90,6; deneysel= % 90,2 değerlerinin birbiriyle uyumlu olduğu görülmektedir. Son bozunma ürünü olarak Cu metali kaldığı düşünülmektedir (hesaplanan= % 9,4, deneysel= % 9,8).

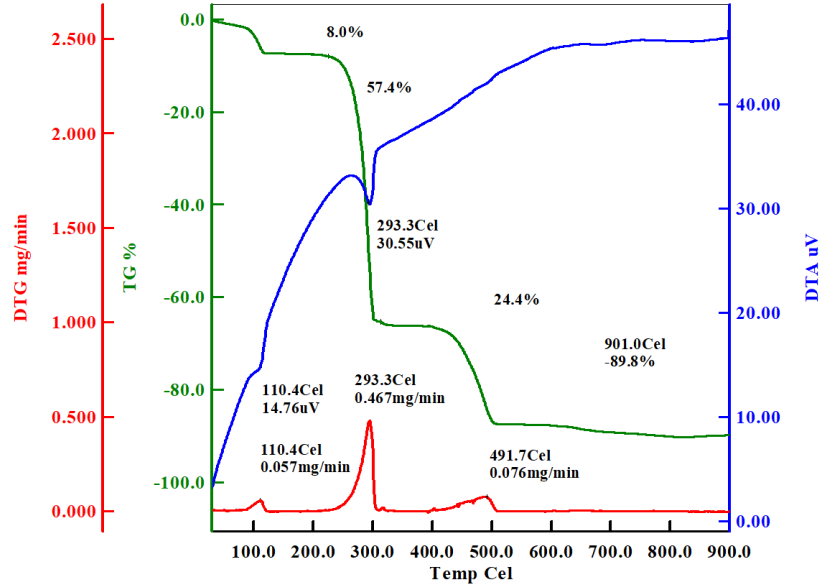


Şekil 4.17 (4-apyH)₂[Cu(dipic)₂]₂·5H₂O kompleksinin termik analiz eğrileri

4.5.3. (4-apyH)₂[Zn(dipic)₂]₂·3H₂O kompleksi

Şekil 4.18’deki termik analiz eğrilerinden kompleks (3)’ün üç aşamada bozunmaya uğradığı belirlenmiştir. 21,4-224,8 °C sıcaklık aralığındaki ilk aşamadaki % 8,0’lik (hesaplanan= % 8,5) ağırlık kaybı koordine olmayan su moleküllerinin yapıdan uzaklaşmasına atfedilebilir. 224,8-313,5 °C aralığındaki ikinci aşamada ise iki (4-apyH)⁺ iyonu ve bir *dipic* ligantının uzaklaştığı söylenebilir (hesaplanan= % 55,6, deneysel= % 57,4). Kalan bir *dipic* ligantının

ise 313,5- 901 °C sıcaklık aralığındaki üçüncü aşamada yapıdan uzaklaştığı tahmin edilmektedir (hesaplanan= % 25,8, deneysel= % 24,4). Toplam kütle kaybı değeri % 89,8 olup, hesaplanan % 89,9 değeri ile uyumluluk göstermektedir. Kalan ürünün ZnO olduğu düşünülmektedir (hesaplanan= % 10,1, deneysel= % 10,2).

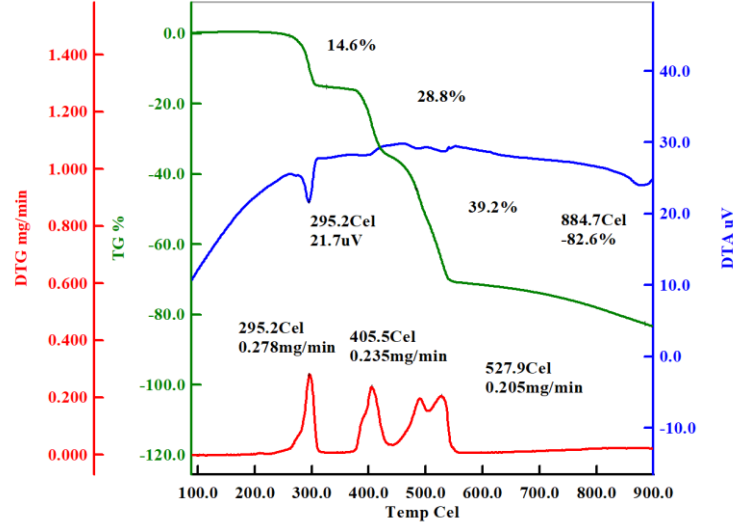


Şekil 4.18 (4-apyH)₂[Zn(dipic)₂]·3H₂O kompleksinin termik analiz eğrileri

4.5.4. [Mn(Isopht)(2-pyet)(H₂O)]_n·H₂O kompleksi

Şekil 4.19’da kompleks (4)’ün termik analiz eğrileri gösterilmektedir. Kompleksin bozunması üç endotermik basamakta gerçekleşmektedir. DTG_{max} değeri 295,2 °C’ye karşılık gelen birinci bozunma basamağında yapıdan koordine olmayan su molekülü, *akua* ligantı ve 2-pyet ligantının bir kısmı uzaklaşmaktadır (deneysel= % 14,6, hesaplanan= % 9,5). Endotermik olarak gerçekleşen bu olay DTA eğrisinde 295,2 °C’ye karşılık gelmektedir. 325,3–483,7 °C sıcaklık aralığındaki ikinci bozunma basamağında kalan 2-pyet ligantı yapıdan uzaklaşmıştır (hesaplanan= % 27,2, deneysel=% 28,8,). 483,7-884,7 °C sıcaklık aralığındaki üçüncü basamakta ise *isopht* ligantı yapıdan uzaklaşmaktadır (hesaplanan= % 39,1, deneysel=% 39,2). 884,7 °C’de deneysel olarak gözlenen toplam kütle kaybı değeri ise % 82,6 olup hesaplanan (% 80,1) değerle uyum

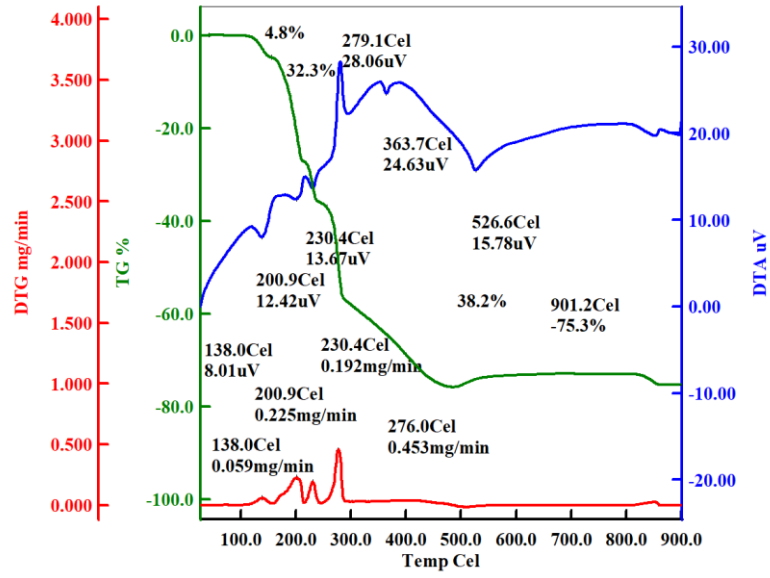
içinde olup kalan ürünün MnO olduğu tahmin edilmektedir (hesaplanan= % 19,9, deneysel= %17,4).



Şekil 4.19 [Mn(Isopht)(2-pyet)(H₂O)]_n · H₂O kompleksinin termik analiz eğrileri

4.5.5. [Cu(dipic)(2-pyet)(H₂O)] kompleksi

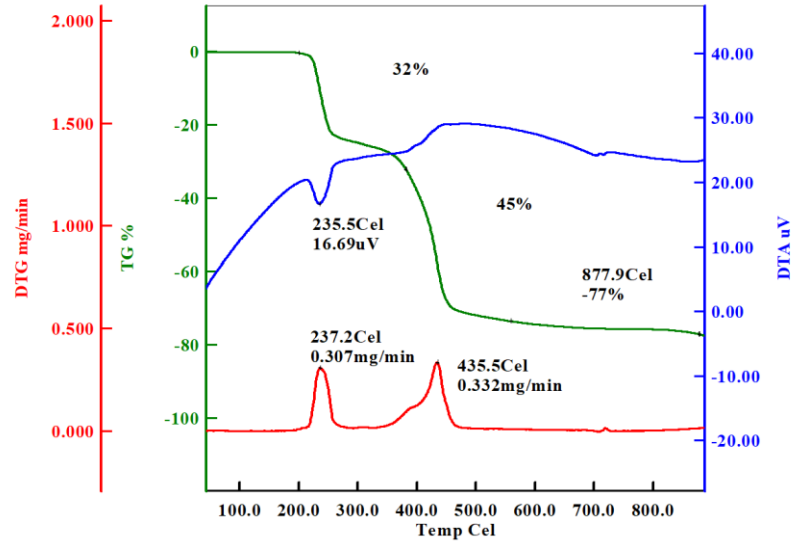
Kompleks (5)'in üç ana basamaktaki bozunmasına ilişkin termik analiz eğrileri Şekil 4.20'de verilmektedir. Birinci basamakta 26,4-156,7 °C aralığında yapıdan *akua* ligantı uzaklaşmaktadır (hesaplanan= % 4,9, deneysel= % 4,8). İkinci basamakta 156,7-256,5 °C sıcaklık aralığında 2-*pyet* ligantı (hesaplanan= % 33,0, deneysel= % 32,3), üçüncü basamakta ise 256,5-901,2 °C sıcaklık aralığında yapıdan *dipic* ligantı uzaklaşmıştır (hesaplanan= % 40,3, deneysel= % 38,2). Son bozunma ürününün CuO olduğu tahmin edilmektedir (hesaplanan= % 21,8, deneysel= % 24,7). 901,2 °C'de deneysel olarak gözlenen toplam kütle kaybı değeri ise % 75,3 olup hesaplanan değerle (% 78,2) uyum içindedir.



Şekil 4.20 [Cu(dipic)(2-pyret)(H₂O)] kompleksinin termik analiz eğrileri

4.5.6. [Zn(Isophth)(2-pyret)]_n kompleksi

Kompleks (6)'nın iki basamaklı bozunmasına ilişkin termik analiz eğrileri Şekil 4.21'de gösterilmektedir. Kompleks 200 °C'ye kadar kararlıdır. İlk basamakta 200-380,5 °C aralığında yapıdan 2-pyret ligantı endotermik olarak uzaklaşmaktadır. Bu olaya DTA eğrisinde 235,5 °C'e karşılık gelmektedir (hesaplanan= % 34,6, deneysel=% 32). Bozunmanın ikinci basamağı ise 380,5-582,6 °C sıcaklık aralığında *isophth* ligantının yapıdan uzaklaşmasına karşılık gelmektedir (hesaplanan= % 42 deneysel= % 45,0). 877,9 °C'de deneysel olarak gözlenen toplam kütle kaybı değeri ise % 77 olup % 76,6 hesaplanan değerle uyum içindedir. Son bozunma ürünü ZnO olduğu tahmin edilmektedir (hesaplanan= % 23,4, deneysel= % 23).



Şekil 4.21 $[\text{Zn}(\text{Isopht})(2\text{-pyet})]_n$ kompleksinin termik analiz eğrileri

Tablo 4.6 Komplekslerin TG ve DTA eğrilerinden elde edilen termoanalitik veriler

Kompleks	Boz. Bas.	Sıcaklık Aralığı (°C)	DTG _{max} / DTA _{max} (°C)	Kütle Kaybı(%)		Toplam Kütle Kaybı(%)		Kalan Ürün
				DeneySEL	Hesaplanan	DeneySEL	Hesaplanan	
Kompleks (1)	1	104,6	297,2 300	8,7	8,6	91,3	91,3	MnO
	2	114,5-310,2		56	56,5			
	3	310,2-878,8		26,6	26,2			
Kompleks (2)	1	18,9-889,7	302,5	90,2	90,6	90,2	90,6	Cu
Kompleks (3)	1	21,4-224,8	110,4	8,0	8,5	89,8	89,8	ZnO
	2	224,8-313,5	293,3	57,4	55,6			
	3	313,5-901	491,7	24,4	25,8			
Kompleks (4)	1	264,1-340,1	405,5 295	14,6	9,52	82,6	80,13	MnO
	2	340,1-444		28,8	27,22			
	3	444-879		39,2	43,39			
Kompleks (5)	1	26,4-156,7	137,4	4,8	4,9	75,32	78,2	CuO
	2	156,7-256,5	230,9	32,32	33,0			
	3	256,5-901,2	279,8	38,2	40,3			
Kompleks (6)	1	200-380,5	235,5	32	34,6	77	76,6	ZnO
	2	380,5-582,6	435,5	45	42			

4.6. X-Işınları Tek Kristal Çalışmaları

Komplekslerin X-ışını tek kristal çalışmalarıyla ilgili kristalografik veriler Tablo 4.7-4.8' de verilmiştir.

Tablo 4.7 Komplekslere ait kristal yapı verisi ve arıtma parametreleri

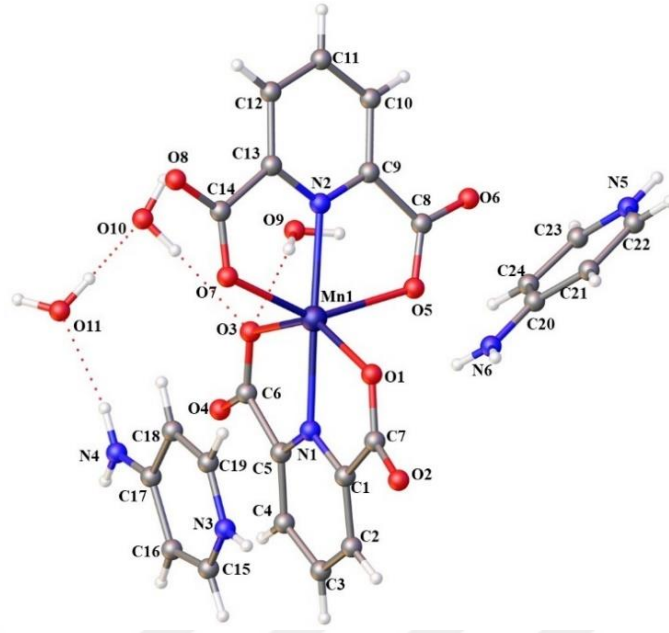
	(1)	(2)	(3)
Empirik Formül	C ₂₄ H ₂₆ MnN ₆ O ₁₁	C ₂₄ H ₃₀ CuN ₆ O ₁₃	C ₂₄ H ₂₆ N ₆ O ₁₁ Zn
Molekül Ağırlığı(g/mol)	629,45	674,084	638,895
Kristal Sistemi	Monoklinik	Triclinic	Monoklinik
Uzay Grubu	<i>Cc</i>	<i>P-1</i>	<i>Cc</i>
a (Å)	10,4481(3)	8,4504(5)	10,5019(5)
b (Å)	27,7306(8)	12,1050(6)	27,6154(10)
c (Å)	9,5318(2)	15,0862(6)	9,4990(4)
α (°)	90	84,856(4)	90
β (°)	91,432(2)	74,115(4)	91,527(4)
γ (°)	90	86,555(4)	90
Birim hücre hacmi (V (Å ³))	2760,81(13)	1477,27(13)	2753,9(2)
Birim Hücredeki Molekül Sayısı Z	4	2	4
Hesaplanan Yoğunluk (D _c (g cm ⁻³))	1,514	1,5153	1,543
Soğurma Katsayısı (μ (mm ⁻¹))	0,549	0,814	0,963
Veri Toplanan θ aralığı (°)	7,218 - 52,738	6,76 - 57,38	7,224 - 57,74
Ölçülen Yansıma Sayısı	9603	11690	9692
Bağımsız Yansıma Sayısı	4234	6655	4009
R _{int}	0,0239	0,0248	0,0223
Uyum Derecesi (S)	1,038	1,031	1,044
R1/wR2	0,0504/0,1330	0,0438/0,0946	0,0414/0,1083
En yüksek artık ve eksik elektron yoğunluğu ($\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min}$ (eÅ ⁻³))	0,81/-0,38	0,52/ -0,53	1,02/-0,42

Tablo 4.8 Komplekslere ait kristal yapı verisi ve arıtma parametreleri

	(4)	(5)	(6)
Empirik Formül	C ₁₅ H ₁₇ MnNO ₇	C ₁₄ H ₁₄ CuN ₂ O ₆	C ₁₅ H ₁₃ NO ₅ Zn
Molekül Ağırlığı(g/mol)	378,23	369,823	352,63
Kristal Sistemi	Monoklinik	Monoklinik	Monoklinik
Uzay Grubu	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> (Å)	8,6663(4)	6,2884(2)	9,2843(2)
<i>b</i> (Å)	17,5506(7)	13,1721(4)	10,1052(2)
<i>c</i> (Å)	10,3072(4)	17,9152(6)	14,7591(3)
α (°)	90	90	90
β (°)	92,648(4)	96,693(3)	96,573(2)
γ (°)	90	90	90
Birim hücre hacmi (<i>V</i> (Å ³))	1566,04(11)	1473,83(8)	1375,59(5)
Birim Hücredeki Molekül Sayısı <i>Z</i>	4	4	4
Hesaplanan Yoğunluk (<i>D_c</i> (g cm ⁻³))	1,604	1,667	1,703
Soğurma Katsayısı (μ (mm ⁻¹))	0,881	1,515	1,809
Veri Toplanan θ aralığı (°)	6,612 - 52,74	6,66 - 52,74	6,7- 52,74
Ölçülen Yansıma Sayısı	20966	6257	5865
Bağımsız Yansıma Sayısı	3198	3009	2809
<i>R</i> _{int}	0,0482	0,0177	0,0183
Uyum Derecesi (<i>S</i>)	1,056	1,019	1,027
<i>R</i> 1/ <i>wR</i> 2	0,0713/0,1853	0,0805/0,1532	0,0319/0,0616
En yüksek artık ve eksik elektron yoğunluğu ($\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min}$ (eÅ ⁻³))	0,58/-0,85	3,66/-2,72	0,31/ -0,26

4.6.1. (4-apyH)₂[Mn(dipic)₂].3H₂O kompleksi

(1) Kompleksinin kristal verileri Tablo 4.7’de, seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağları Tablo 4.9’da verilmiştir. Kompleksin moleküler yapısı Şekil 4.22’de, bir boyutlu yapısı Şekil 4.23’de, hidrojen bağları ile iki boyutlu yapısı Şekil 4.24’de ve üç boyutlu supramoleküler yapısı Şekil 4.25’de gösterilmiştir.

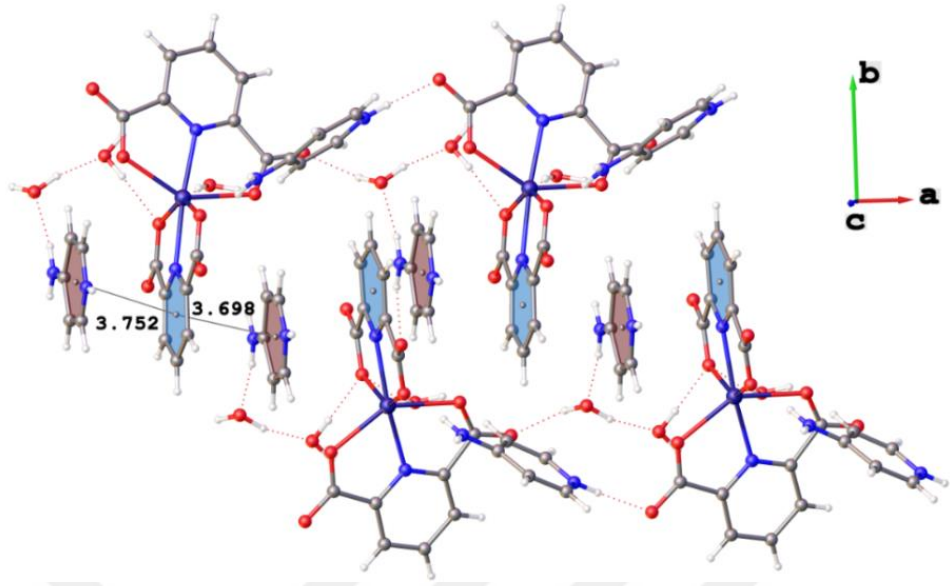


Şekil 4.22 (4-apyH)₂[Mn(dipic)₂]·3H₂O kompleksinin moleküler yapısı

Kompleks (1)'in moleküler yapısı iki dipic ligantı, tamamlayıcı iki (4-apyH)⁺ katyonu ve koordine olmamış üç su molekülü içermektedir. Kompleks monoklinik kristal sisteminde ve Cc uzay grubunda kristallenmiştir. Mn(II) merkez iyonunun bozulmuş oktahedral koordinasyon geometrisini iki dipic ligantından gelen iki azot atomu ve dört oksijen atomu oluşturmuştur. (1) Kompleksinde dipic ligantları [N1-N2] halka azotu ve [O1, O3, O5, O7] oksijen atomları üzerinden her biri üç dişli koordine olarak [Mn(dipic)₂]²⁻ kompleks birimini oluşturmaktadır (Şekil 4.22).

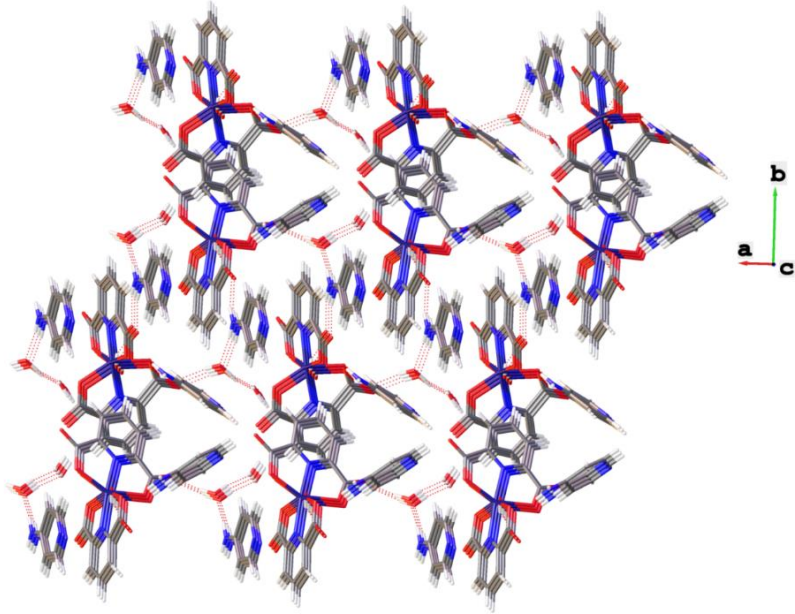
Kompleksteki Mn–N bağ uzunluğu [N1, N2] sırasıyla 2,149 (3), 2,159 (3) Å iken Mn–O bağ uzunluğu [O1, O3, O5 ve O7] sırasıyla 2,206(3), 2,227(3), 2,252(3), 2,253(3) Å'dur. Bu, daha önce yayınlanan diğer bileşikler için bildirilen değerlerle uyumluluk göstermektedir [76-78].

Kompleksin moleküler yapısında koordine olmayan su molekülleri, dipic ligantının oksijen atomu ve (4-apyH)⁺'nin amin hidrojen atomu arasında dört farklı molekül içi O–H...O ve N–H...O hidrojen bağları ve dipic ligantının (N1–C5) ve (4-apyH)⁺'nin (N3–C19) piridin halkaları arasındaki 3,752 Å uzunluğundaki molekül içi π ... π etkileşimleri meydana gelir. Bu hidrojen bağları;



Şekil 4.24 (4-apyH)₂[Mn(dipic)₂]·3H₂O kompleksinin $\pi\cdots\pi$ etkileşimi ve iki boyutlu (2D) supramoleküler yapısı

Kompleksin iki boyutlu yapısına moleküler arası van der Waals etkileşimleri eklenerek üç (3D) boyutlu supramoleküler ağ yapı oluşmuştur (Şekil 4.25).



Şekil 4.25 (4-apyH)₂[Mn(dipic)₂]·3H₂O kompleksinin üç boyutlu (3D) supramoleküler yapısı

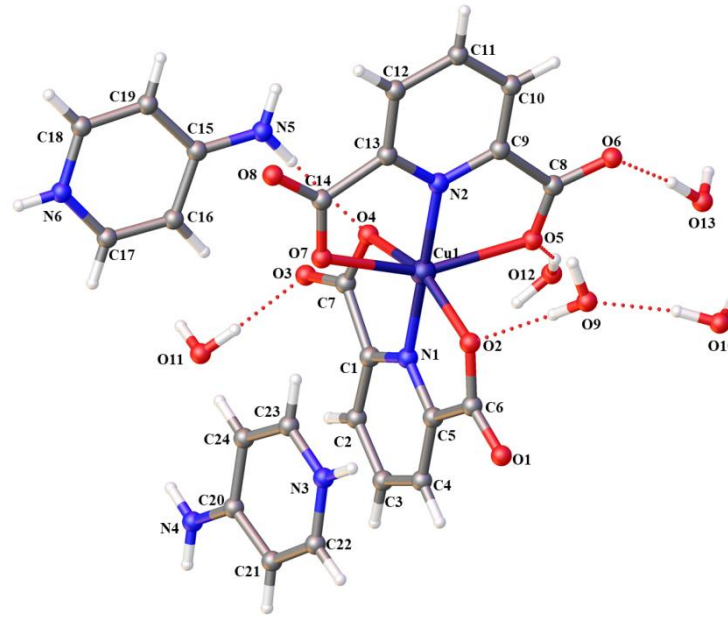
Tablo 4.9 (4-apyH)₂[Mn(dipic)₂]·3H₂O kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve açıları(°) ve hidrojen bağları

Bağ Uzunlukları (Å)					
Mn1–N1	2,151(4)	Mn1–O1	2,205(4)	Mn1–O5	2,253(4)
Mn1–N2	2,159(4)	Mn1–O3	2,253(4)	Mn1–O7	2,230(4)
Bağ Açıları (°)					
N1–Mn1–O1	72,94(13)	N2–Mn1–O5	72,05(15)	O5–Mn1–O3	93,24(17)
N1–Mn1–O3	72,31(14)	N2–Mn1–O7	72,55(15)	O5–Mn1–O1	93,97(17)
N1–Mn1–O7	116,42(14)	N2–Mn1–N1	166,54(15)	O5–Mn1–O7	143,81(14)
N2–Mn1–O1	117,54(14)	O1–Mn1–O7	95,49(15)	O5–Mn1–N1	99,75(14)
Hidrojen Bağı					
D–H···A	D–H	H···A	D···A	D–H···A	
O11–H11a···O10	0,85	2,01	2,800(10)	155,1	
O11–H11b···O6 ⁱ	0,85	1,99	2,814(8)	163,7	
O10–H10b···O3	0,85	2,09	2,934(7)	169,1	
O9–H9a···O3	0,85	2,07	2,831(9)	149,0	
N4–H4a···O2 ^{iv}	0,86	2,06	2,903(7)	168,6	
N5–H5···O8 ^v	0,86	1,90	2,758(8)	176,6	
N4–H4b···O11	0,86	2,07	2,912(9)	165,6	

ⁱ-1+X,+Y,+Z; ⁱⁱ+X,+Y,1+Z; ⁱⁱⁱ+X,1-Y,-1/2+Z; ^{iv}-1/2+X,1/2-Y,-1/2+Z; ^v1+X,+Y,+Z

4.6.2. (4-apyH)₂[Cu(dipic)₂]·5H₂O kompleksi

(2) Kompleksinin kristal verileri Tablo 4.7’de, seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağları Tablo 4.10’da verilmiştir. Kompleksin moleküler yapısı Şekil 4.26’da, bir boyutlu zincir yapısı Şekil 4.27’de, iki boyutlu yapısı Şekil 4.28’ de ve üç boyutlu yapısı Şekil 4.29’da gösterilmiştir.



Şekil 4.26 (4-apyH)₂[Cu(dipic)₂]·5H₂O kompleksinin moleküler yapısı

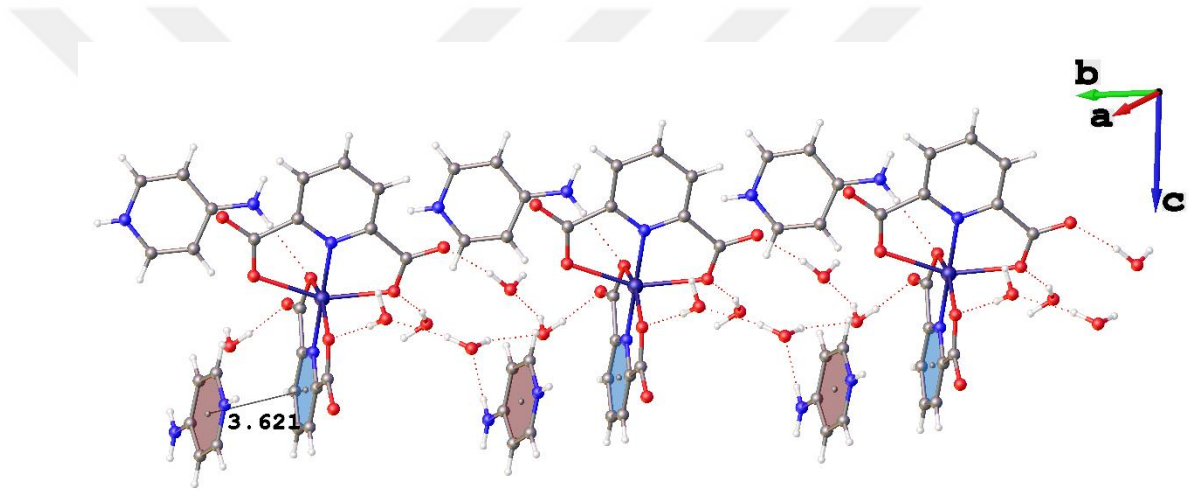
(2) Kompleksinin moleküler yapısı iki *dipic* ligantı, tamamlayıcı iki (4-apyH)⁺ katyonu ve koordine olmamış beş su molekülü içermektedir. Kompleks triklinik kristal sisteminde ve *P1* uzay grubunda kristallenmiştir. Cu(II) merkez iyonunun bozulmuş oktahedral koordinasyon geometrisini iki *dipic* ligantından gelen iki azot atomu ve dört oksijen atomu oluşturmuştur. (4-apyH)⁺ ise tamamlayıcı katyon olarak koordinasyon küresi dışında yer almaktadır. (2) Kompleksinde *dipic* ligantındaki halka azotu [N1–N2] tek dişli, oksijen atomları [O2, O4, O5, O7] ise çift dişli koordine olarak anyonik [Cu(dipic)₂]²⁻ kompleks birimlerini oluşturmaktadır (Şekil 4.33).

Komplekste Cu1–N1 ve Cu1–N2 bağ uzaklıkları sırasıyla 1,9146(18) Å ve 1,9588(17) Å iken Cu1–O2, Cu1–O4, Cu1–O5, Cu1–O7 bağ uzaklıkları 2,0794(16) Å, 2,0984(16), 2,2659(18), ve 2,3145(17) Å'dur. Bu bağ mesafeleri literatürle uyumluluk göstermektedir [79-83].

Kompleks (2)'de altı molekül içi hidrojen bağından dördü koordine olmayan su moleküllerinin hidrojen atomları [H9b, H11b, H12a, H13b] ile *dipic* ligantının oksijen atomları [O2, O3, O5, O6] arasındadır. Diğer *dipic* ligantının oksijen atomu [O4] ile (4-apyH)⁺'nin amin hidrojen atomu [H5a] arasındadır

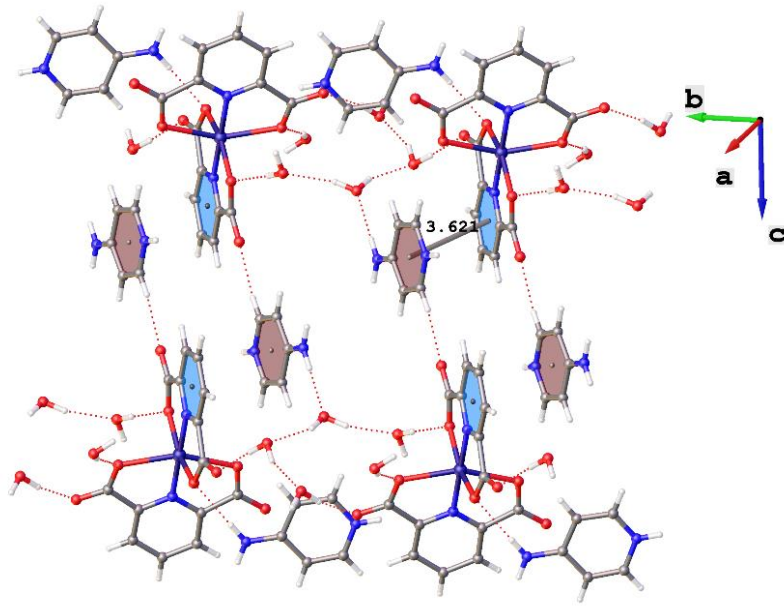
[N5–H5a···O4]. Bir diğeri ise iki koordine olmayan su molekülleri arasındadır [O10–H10a···O9] (Şekil 4.26). Kompleks (2)’nin moleküler yapısında *dipic* ligantının (N1–C5) ve (4-*apyH*)⁺’nin (N3–C24) piridin halkaları arasında 3,621 Å uzunluğundaki molekül içi $\pi\cdots\pi$ etkileşimleri bulunmaktadır.

(4-*apyH*)⁺ katyonunun amin hidrojen atomu [H4] ile kristal suyunun oksijen atomu [O10] arasında [N4–H4a···O10] ve kristal suları arasında [O10–H10b···O11] ve [O11–H11a···O13] moleküler arası hidrojen bağları ile [Cu(*dipic*)₂]²⁻ kompleks birimleri zincir şeklinde bağlanarak bir boyutlu yapı oluşmaktadır (Şekil 4.27).

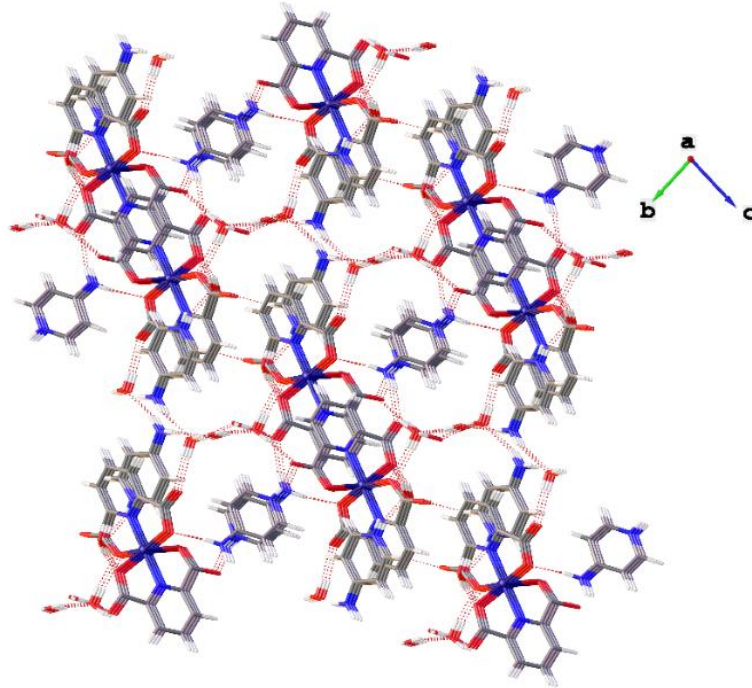


Şekil 4.27 (4-*apyH*)₂[Cu(*dipic*)₂]·5H₂O kompleksinin O–H···O, N–H···O bağları ile oluşan bir boyutlu zincir yapısı ve $\pi\cdots\pi$ etkileşimleri

Dipic ve (4-*apyH*)⁺’nin molekül içi ve moleküler arası hidrojen bağları ile [Cu(*dipic*)₂]²⁻ kompleks birimlerinin birbirine bağlanmasıyla oluşan bir boyutlu zincir yapıya, (4-*apyH*)⁺ katyonunun karbon atomu [C22] ile *dipic* ligantının oksijen atomu [O1] arasında 2,177 Å uzunluğundaki moleküller arası [C22–H22···O1] hidrojen bağının eklenmesiyle 2D supramoleküler yapı oluşur (Şekil 4.28). 2D supramoleküler yapının moleküler arası van der Waals bağlarıyla etkileşimi ile üç boyutlu (3D) supramoleküler ağ oluşturmaktadır (Şekil 4.29).



Şekil 4.28 $(4\text{-apyH})_2[\text{Cu}(\text{dipic})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin N-H $\cdots$ O ve C-H $\cdots$ O hidrojen bağları ile iki boyutlu (2D) supramoleküler yapısı



Şekil 4.29 $(4\text{-apyH})_2[\text{Cu}(\text{dipic})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin üç boyutlu (3D) supramoleküler yapısı

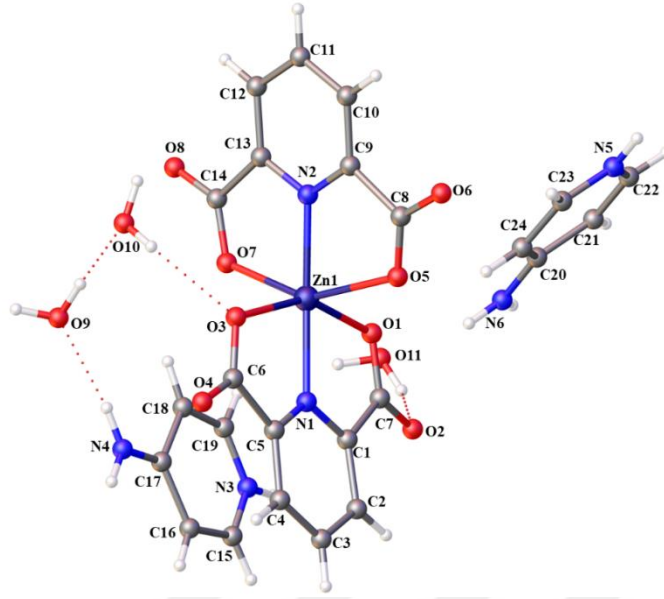
Tablo 4.10 (4-apyH)₂[Cu(dipic)₂]·5H₂O kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları(Å), açıları(°) ve hidrojen bağları

Bağ Uzunlukları (Å)					
Cu1–N1	1,9146(18)	Cu1–O2	2,0794(16)	Cu1–O4	2,0984(16)
Cu1–N2	1,9588(17)	Cu1–O7	2,3145(17)	Cu1–O5	2,2659(18)
Bağ Açıları (°)					
N1–Cu1–O2	79,76(7)	N2–Cu1–O4	99,97(7)	N2–Cu1–N1	179,19(8)
N1–Cu1–O4	79,22(7)	N2–Cu1–O7	76,42(7)	O7–Cu1–O4	88,55(7)
N1–Cu1–O7	103,61(7)	N2–Cu1–O5	76,91(7)	O7–Cu1–O5	153,28(6)
N1–Cu1–O5	103,08(7)	N2–Cu1–O2	101,05(7)	O7–Cu1–O2	95,52(7)
O2–Cu1–O4	158,96(6)	O2–Cu1–O5	88,07(7)	O5–Cu1–O4	97,53(7)
Hidrojen Bağları					
D–H···A	D–H	H···A	D···A	D–H···A	
O9–H9b···O2	0,8500	1,931(5)	2,776(3)	173(3)	
O12–H12a···O5	0,8500	1,892(11)	2,711(3)	161(3)	
N5–H5a···O4	0,8600	2,091(13)	2,941(3)	169,78(7)	
O13–H13b···O6	0,8498	1,975(9)	2,800(3)	163(3)	
O11–H11a···O13 ^{iv}	0,8497	1,917(15)	2,719(3)	157(4)	
O11–H11b···O3	0,8500	1,897(5)	2,745(3)	175(4)	
O10–H10a···O9	0,8499	2,09(2)	2,865(4)	152(4)	
O10–H10b···O11 ^{vii}	0,8501	2,054(16)	2,856(5)	157(4)	
N4–H4a···O10 ³	0,8600	1,990(4)	2,846(4)	173,61(14)	

ⁱ2-X,-Y,1-Z; ⁱⁱ1-X,-Y,1-Z; ⁱⁱⁱ-1+X,+Y,+Z; ^{iv}+X,1+Y,+Z; ^v2-X,1-Y,1-Z; ^{vi}1+X,+Y,+Z; ^{vii}+X,-1+Y,+Z; ^{viii}1-X,1-Y,2-Z

4.6.3. (4-apyH)₂[Zn(dipic)₂]·3H₂O kompleksi

(3) Kompleksinin kristal verileri Tablo 4.7’de, seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağları Tablo 4.11’de verilmiştir. Kompleksin moleküler yapısı Şekil 4.30’de, bir boyutlu zincir yapısı Şekil 4.31’de, iki boyutlu yapı Şekil 4.32.’de ve üç boyutlu yapısı Şekil 4.33’de gösterilmiştir.



Şekil 4.30 (4-apyH)₂[Zn(dipic)₂]·3H₂O kompleksinin moleküler yapısı

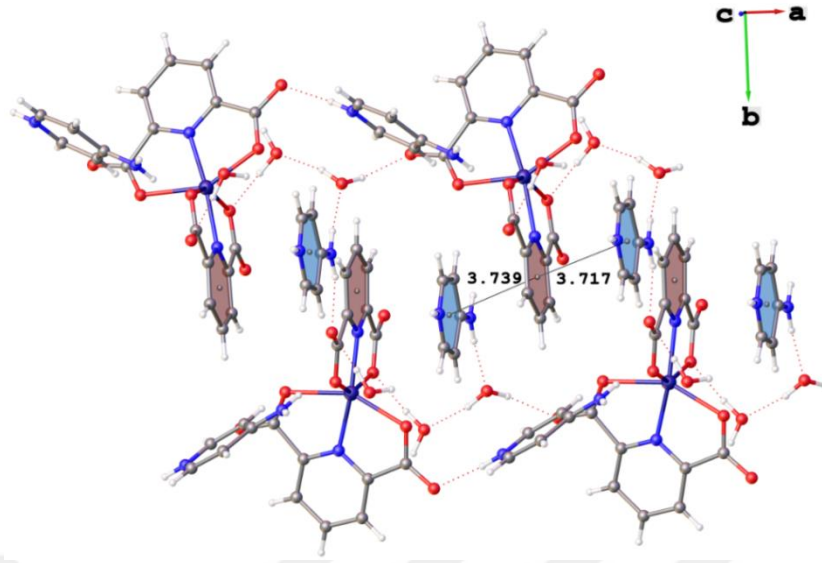
Kompleks (3)'ün moleküler yapısı iki *dipic* ligantı, tamamlayıcı iki (4-apyH)⁺ katyonu ve koordine olmamış üç su molekülü içermektedir. Kompleks monoklinik kristal sisteminde ve *Cc* uzay grubunda kristallenmiştir. Zn(II) merkez iyonunun bozulmuş oktahedral koordinasyon geometrisini iki *dipic* ligantından gelen iki azot atomu ve dört oksijen atomu oluşturmuştur. (3) Kompleksinde *dipic* ligantları [N1, O1, O3] ve [N2, O5, O7] atomları üzerinden her biri üç dişli koordine olarak [Zn(*dipic*)₂]²⁻ birimlerini oluşturmaktadır (Şekil 4.30).

(3) Kompleksinde Zn(II) iyonları etrafındaki bağ uzunlukları ve trans açı değerleri: Zn1–N1 = 2,015(3) Å, Zn1–N2 = 2,019(4) Å, Zn1–O1 = 2,133(4) Å, Zn1–O3 = 2,229(4) Å, Zn1–O5 = 2,249(4) Å, Zn1–O7 = 2,1170(4) Å ve N2–Zn1–N1 = 165,66(17)°, O3–Zn1–O1 = 152,21(15)°, O7–Zn1–O5 = 150,55(14)° dir. Bu değerler literatür ile uyumluluk göstermektedir [12, 22, 35, 78].

Kompleksin moleküler yapısında *dipic* ligantının (N1–C5) ve (4-apyH)⁺'nin (N3–C19) piridin halkaları arasındaki 3,717 Å uzunluğundaki molekül içi $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri ve koordine olmayan su molekülleri, *dipic* ligantının oksijen atomu ve (4-apyH)⁺'nin amin hidrojen atomu arasında dört farklı molekül içi O–H $\cdots$ O ve N–H $\cdots$ O hidrojen bağları meydana gelir. Bu hidrojen bağları; *dipic* ligantının

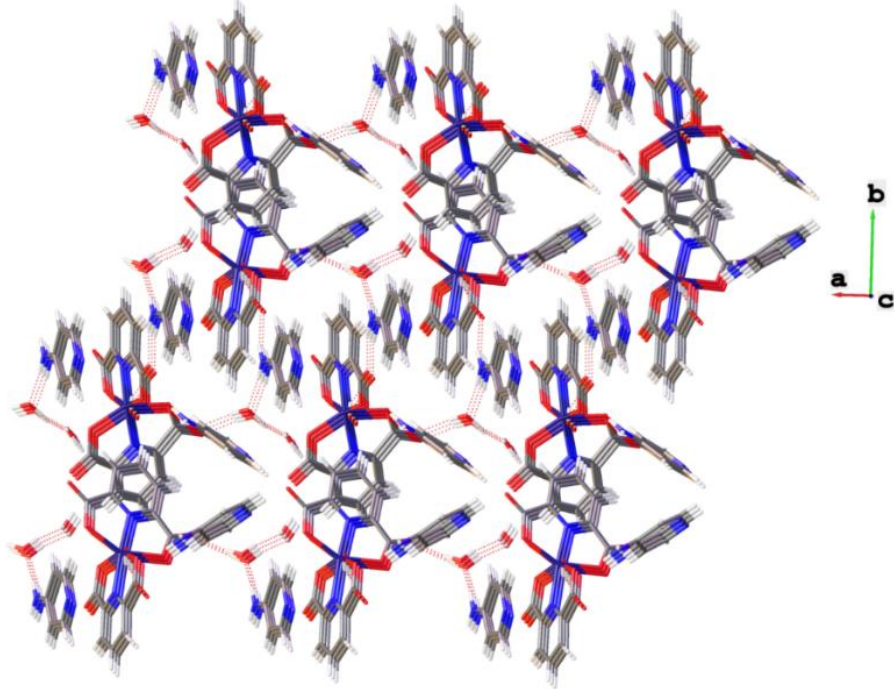
[Zn(dipic)₂]²⁻ kompleks birimindeki *dipic* ligantının karboksilat oksijen atomu [O6] ile kristal suyunun hidrojen atomu [H9] arasında [O9–H9b···O6] ve *dipic* ligantının karboksilat oksijen atomu [O8] ile (4-*apyH*)⁺'nin amin hidrojen atomu [H5] arasında [N5–H5···O8] moleküller arası hidrojen bağı ile tekrarlayan birimler bağlanarak bir boyutlu (1D) zincir yapıyı oluşturmuştur (Şekil 4.31).

(3) Kompleksinin bir boyutlu (1D) yapısına, *dipic* ligantının (N1–C5) ile (*4-apyH*)⁺'nin (N3–C19) piridin halkaları arasında 3,739 Å uzunluğundaki moleküller arası $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri ve *dipic* ligantının karboksilat oksijen atomu [O2] ile (*4-apyH*)⁺'nin amin hidrojen atomu [H4] arasındaki [N4–H4a $\cdots$ O2] moleküller arası hidrojen bağlarının eklenmesiyle 2D supramoleküler yapı oluşur (Şekil 4.32).



Şekil 4.32 (4-apyH)₂[Zn(dipic)₂]·3H₂O kompleksinin N–H···O, O–H···O bağları ve π ··· π etkileşimi ile iki boyutlu (2D) supramoleküler yapısı

Kompleksin iki boyutlu yapısına moleküler arası van der Waals etkileşimlerinin katılmasıyla 3D boyutlu supramoleküler ağ yapı oluşmaktadır (Şekil 4.33).



Şekil 4.33 (4-apyH)₂[Zn(dipic)₂]·3H₂O kompleksinin üç boyutlu (3D) supramoleküler yapısı

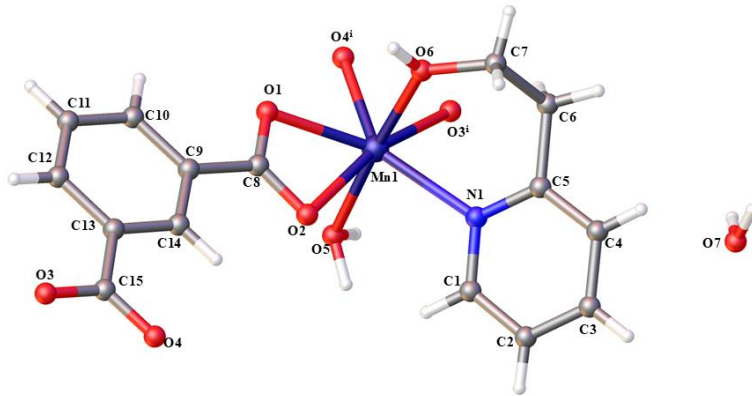
Tablo 4.11 (4-apyH)₂[Zn(dipic)₂]₂·3H₂O kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları(Å), açıları (°) ve hidrojen bağları

Bağ Uzunlukları (Å)					
Zn1–N1	2,015(4)	Zn1–O1	2,133(4)	Zn1–O5	2,249(4)
Zn1–N2	2,019(4)	Zn1–O3	2,229(4)	Zn1–O7	2,170(4)
Bağ Açıları (°)					
N2–Zn1–O1	113,28(17)	O3–Zn1–N1	74,87(16)	O1–Zn1–N1	77,41(16)
N2–Zn1–O5	75,60(16)	O3–Zn1–O1	152,21(15)	O7–Zn1–N1	113,28(15)
N2–Zn1–N1	165,66(17)	O3–Zn1–O5	92,94(18)	O7–Zn1–O1	93,20(17)
O5–Zn1–N1	96,15(14)	O3–Zn1–N2	94,38(17)	O7–Zn1–O5	150,55(14)
O5–Zn1–O1	91,94(18)	O3–Zn1–O7	95,85(18)	O7–Zn1–N2	76,73(16)
Hidrojen Bağları					
D–H···A	D–H	H···A	D···A	D–H···A	
N5–H5···O8 ⁱⁱⁱ	0,86	1,89	2,751(7)	174,4	
N4–H4a···O2 ⁱ	0,86	2,08	2,918(8)	166,5	
N4–H4b···O9	0,86	2,04	2,895(9)	170,6	
O9–H9b···O6 ^{iv}	0,85	1,96	2,794(8)	165,5	
O9–H9a···O10	0,85	2,01	2,823(10)	160,9	
O10–H10a···O3	0,85	2,23	2,830(8)	127,8	
O10–H11b···O2	0,85	2,21	2,899(11)	138,6	

ⁱ 1/2+X, 3/2-Y, 1/2+Z; ⁱⁱ +X, +Y, -1+Z; ⁱⁱⁱ -1+X, +Y, +Z; ^{iv} 1+X, +Y, +Z

4.6.4. [Mn(Isopht)(2-pyret)(H₂O)]_n·H₂O kompleksi

Kompleks (4)’e ait kristal verileri Tablo 4.8’de, seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağları Tablo 4.12’de verilmiştir. Kompleksin asimetrik yapısı Şekil 4.34’de, bir boyutlu polimerik yapısı Şekil 4.35’de, iki boyutlu polimerik yapısı Şekil 4.36’da, üç boyutlu polimerik yapısı Şekil 4.37’de gösterilmiştir.



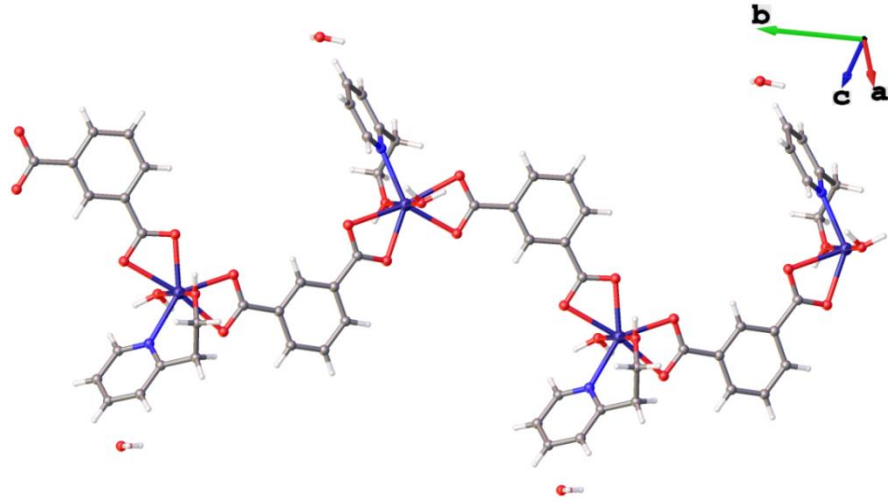
Şekil 4.34 [Mn(Isopht)(2-pyret)(H₂O)]_n·H₂O kompleksinin asimetrik yapısı

Kompleks (4)'ün asimetrik yapısı bir Mn(II) merkezi, bir *isopht* ligantı, bir *2-pyet* ligantı, bir *akua* ligantı ve koordine olmayan bir su molekülü içermektedir. Kompleks monoklinik kristal sisteminde ve $P2_1/c$ uzay grubunda kristallenmiştir (Şekil 4.34.).

Kompleks (4)'ün bozulmuş beşgen çift piramit geometrisinde; trans konumunu *2-pyet* ligantının [O6] hidroksil oksijen atomu ve *akua* ligantının [O5] oksijen atomu, düzlem beşgen konumunu da *2-pyet* ligantının [N1] azot atomu ile *isopht* ligantının [O1, O2, O3ⁱ, O4ⁱ] karboksilat oksijen atomları oluşturmaktadır (Şekil 4.35).

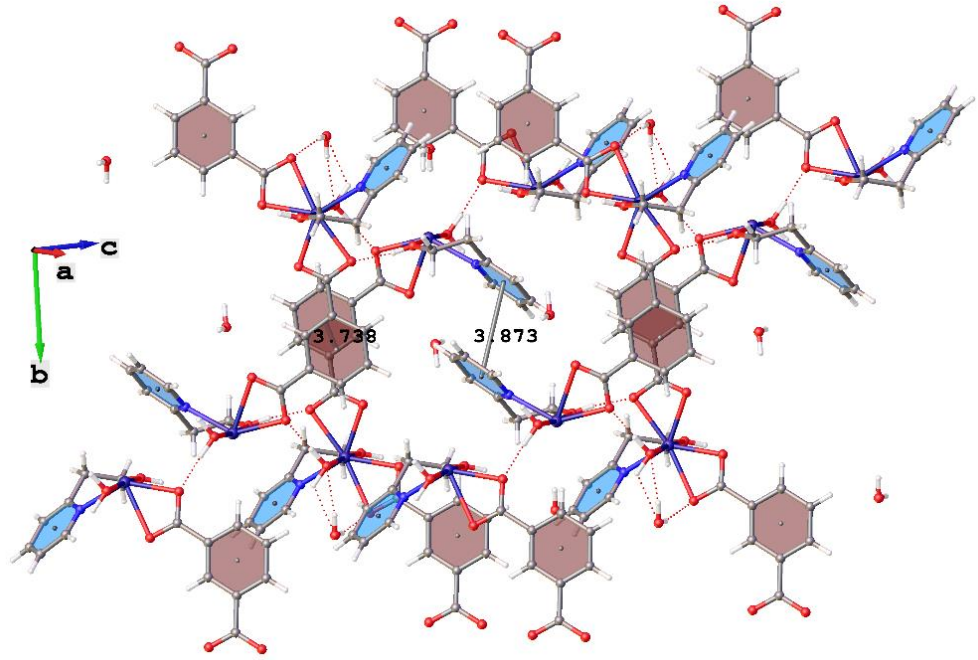
Kompleksteki Mn–N1 bağ uzunluğu 2,300(3) Å iken Mn–O bağ uzunluğu [O1, O2, O3, O4, O5 ve O6] sırasıyla 2,227(3), 2,444(3), 2,359(3), 2,294(3), 2,201(3), 2,186(3) Å; trans bağ açısı ise 174,57 ° olarak belirlenmiş olup bu değerler literatürle uyumluluk göstermiştir [73-74].

(4) Kompleksinde *2-pyet* ligantı Mn(II) iyonuna, [N1] azot atomu ve [O6] hidroksil oksijen atomu ile çift dişli, *akua* ligantı [O5] atomuyla tek dişli koordine olarak [Mn(2-pyet)(H₂O)] birimlerini oluşturmaktadır. *Isopht* ligantları [O1, O2, O3ⁱ, O4ⁱ] karboksilat oksijen atomlarından çift dişli köprü ligantı olarak [Mn(2-pyet)(H₂O)] kompleks birimlerine bağlanarak [Mn(*Isopht*)(2-pyet)(H₂O)]_n·H₂O bir boyutlu (1D) polimerik yapıyı oluşturmuştur (Şekil 4.35).



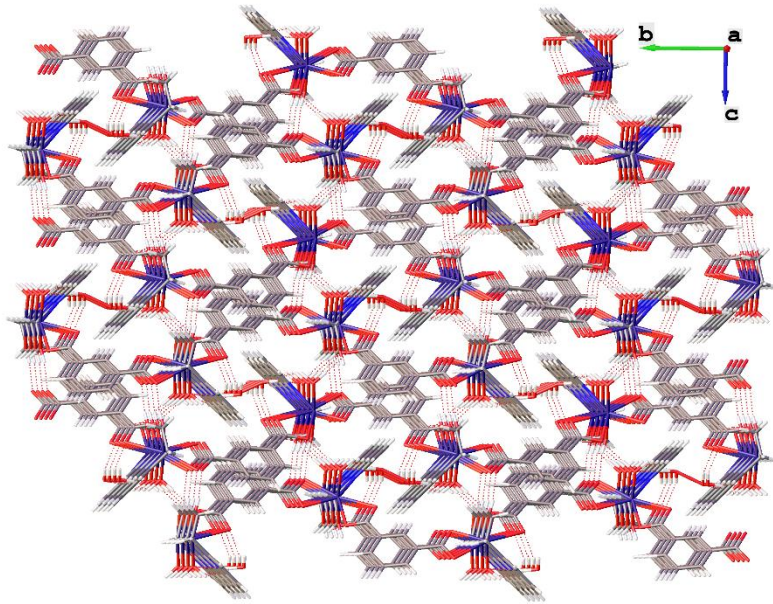
Şekil 4.35 $[\text{Mn}(\text{Isophth})(2\text{-pyet})(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin bir boyutlu(1D) zincir yapısı

Kompleksin iki boyutlu supramoleküler yapısını moleküler arası beş tane hidrojen bağı ile 2-pyret ve isophth ligantlarının kendi aralarındaki $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri oluşturmaktadır. Bunlar; koordine olmayan su molekülünün [H7] hidrojen atomu ile akua ligantının [O5] oksijen atomu arasında [O7–H7d $\cdots$ O5], koordine olmayan su molekülünün [O7] oksijen atomu ile akua ligantının [H5] hidrojen atomu arasında [O5–H5a $\cdots$ O7], isophth ligantının [O2] oksijen atomu ile koordine olmayan su molekülünün [H7] hidrojen atomu arasında [O7–H7c $\cdots$ O2], isophth ligantının [O3] oksijen atomu ile 2-pyret ligantının [H6] hidrojen atomu arasında [O6–H6 $\cdots$ O3], akua ligantının [H5] hidrojen atomuyla isophth ligantının [O1] oksijen atomu arasında [O5–H5b $\cdots$ O1] ve 2-pyret ligantının (N1–C5) piridin halkaları arasındaki 3,873 Å ve isophth ligantının (C9–C13) piridin halkaları arasındaki 3,738 Å uzunluklarındaki $\pi \cdots \pi$ etkileşimleridir (Şekil 4.36).



Şekil 4.36 $[\text{Mn}(\text{Isopht})(2\text{-pyet})(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin O-H...O bağları ve $\pi \cdots \pi$ etkileşimi ile iki boyutlu (2D) supramoleküler yapısı

Kompleksin iki boyutlu polimerik yapısına moleküler arası van der Waals etkileşimlerinin eklenmesiyle üç boyutlu (3D) yapısı supramoleküler ağ yapı oluşturmaktadır (Şekil 4.37).



Şekil 4.37 $[\text{Mn}(\text{Isopht})(2\text{-pyet})(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin üç boyutlu (3D) supramoleküler yapısı

Tablo 4.12 [Mn(Isopht)(2-pyet)(H₂O)]_n·H₂O kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları(Å), açıları(°) ve hidrojen bağları

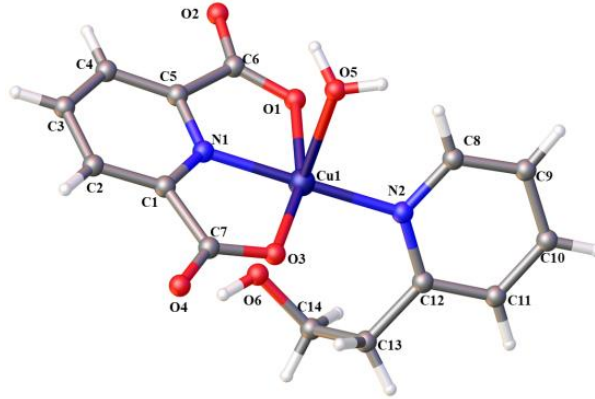
Bağ Uzunlukları (Å)					
Mn1–N1	2,300(3)	Mn1–O5	2,201(3)	Mn1–O4 ⁱ	2,294(3)
Mn1–O1	2,227(3)	Mn1–O3 ⁱ	2,359(3)		
Mn1–O2	2,444(3))	Mn1–O6	2,186(3)		
Bağ Açıları (°)					
O1–Mn1–N1	138,28(11)	O1–Mn1–O2	55,48(9)	O1–Mn1–O3 ⁱ	135,05(10)
O1–Mn1–O4 ⁱ	79,21(10)	N1–Mn1–O3 ⁱ	85,42(10)	N1–Mn1–O2	86,11(11)
O3 ⁱ –Mn1–O2	167,41(10)	O5–Mn1–O1	98,08(11)	O5–Mn1–O3 ⁱ	86,33(10)
O5–Mn1–O2	84,90(10)	O5–Mn1–N1	93,47(11)	O5–Mn1–O4 ⁱ	91,58(12)
O6–Mn1–O5	174,57(11)	O6–Mn1–O1	83,80(11)	O6–Mn1–O3 ⁱ	95,96(11)
O6–Mn1–O2	92,04(11)	O6–Mn1–N1	81,82(12)	O6–Mn1–O4 ⁱ	93,79(12)
Hidrojen Bağları					
D–H···A	D–H	H···A	D···A	D–H···A	
O5–H5a···O7 ⁱ	0,94	2,17	2,784(7)	121,9	
O5–H5b···O1 ⁱⁱ	0,94	1,81	2,728 (4)	166,8	
O7–H7c···O2 ⁱⁱⁱ	0,85	1,81	2,567(7)	147,7	
O7–H7d···O5 ^{iv}	0,85	2,04	2,784(7)	146,0	
O6–H6···O3 ^{iv}	0,853(9)	1,801(12)	2,646(4)	171(5)	

ⁱ1-X,-1/2+Y, -1+X,+Y,+Z 1/2-Z;ⁱⁱ1-X,1/2+Y,1/2-Z, +X,1/2-Y,1/2+Z; ⁱⁱⁱ3-X,1-Y,1-Z, 1+X,+Y,+Z;

^{iv}1-X,1-Y,-Z

4.6.5. [Cu(dipic)(2-pyet)(H₂O)] kompleksi

Kompleks (5)’e ait kristal verileri Tablo 4.8’de, seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağları Tablo 4.13’de verilmiştir. Kompleksin moleküler yapısı Şekil 4.38’de, bir boyutlu zincir yapısı Şekil 4.39’da, iki boyutlu yapısı Şekil 4.40’ da ve üç boyutlu yapısı Şekil 4.41’de gösterilmiştir.



Şekil 4.38 [Cu(dipic)(2-pyet)(H₂O)] kompleksinin atom etiketli moleküler yapısı

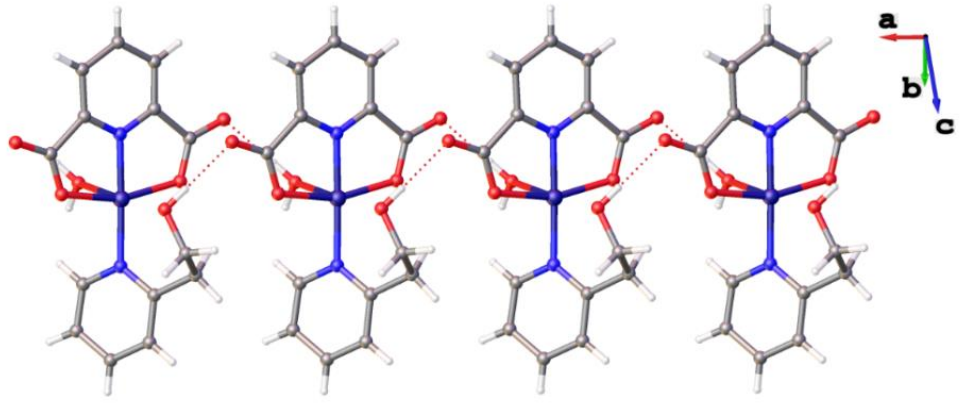
(5) Kompleksinin moleküler yapısı bir Cu(II) merkez iyonu, bir *dipic* ligantı, bir 2-pyret ligantı ve bir *akua* ligantı içermektedir. Kompleks monoklinik kristal sisteminde ve $P2_1/n$ uzay grubunda kristallenmiştir.

Kompleks (5)'de Cu(II) merkez iyonu beş koordinasyona sahiptir. Merkez atomu beş koordinasyonlu olan kompleksler kare piramit veya üçgen çift piramit geometride olabilmektedir. Bunun belirlenebilmesi için Tau (τ) büyüklüğü geliştirilmiştir. Tau değeri kompleksin en büyük iki açısı farkının, 60'a bölümünden [$\tau=(\beta-\alpha)/60$] hesaplanabilir, τ yapı faktörü 0'a yaklaştıkça yapının karepiramit, 1'e yaklaştıkça yapının üçgen çift piramit geometride olduğu rapor edilmiştir [84]. Cu(II) iyonunun beş koordinasyonlu, ($\tau=(177,21-161,52)/60=0,161$) bozulmuş kare piramit geometride olduğu bağ açıları ile belirlenmiştir.

(5) Kompleksinde, 2-pyret ligantı halka azot atomu [N2] ile tek dişli, *dipic* ligantı halka azotu [N1] ve karboksilat oksijen atomları [O1, O3] ile üç dişli, *akua* ligantı ise oksijen atomu [O5] ile tek dişli koordine olarak kompleksin moleküler yapısını oluşturmuştur (Şekil 4.38).

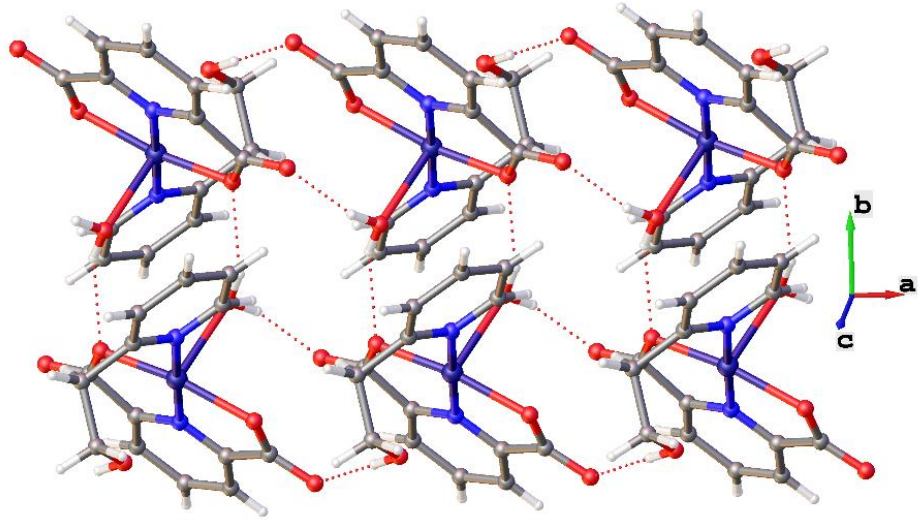
Kompleksteki Cu1–N1 bağ uzunluğu 1,904 (4) Å iken Cu–O bağ uzunlukları [O1, O3] sırasıyla 2,030 (4), 2,034(4) Å'dur. Cu–OW (O5) bağ uzunluğu ise 2,436 (5) Å olup literatürle uyumluluk göstermektedir [66, 79, 85].

Komplekste 2-pyret ligantının hidroksil grubu hidrojen atomu [H6] ile komşu birimdeki *dipic* ligantının karboksilat oksijen atomu [O2] arasında oluşan moleküller arası hidrojen bağı [O6–H6...O2] ve *dipic* ligantının karboksilat oksijen atomu [O4] ile komşu birimdeki *akua* ligantının [H5b] hidrojen atomu arasında oluşan moleküller arası [O5–H5b...O4] hidrojen bağı ile bir boyutlu (1D) yapı oluşmaktadır (Şekil 4.39).

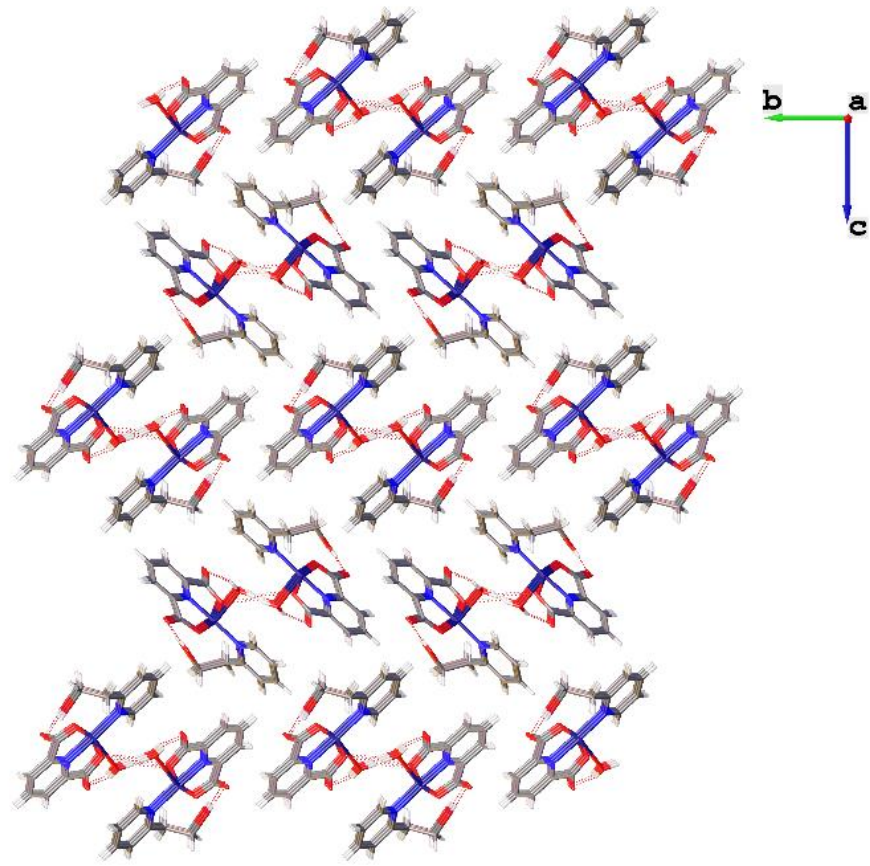


Şekil 4.39 [Cu(dipic)(2-pyret)(H₂O)] kompleksinin O–H...O bağları ile bir boyutlu(1D) zincir yapısı

Kompleksin bir boyutlu yapısına, *dipic* ligantının karboksilat oksijen atomu [O3] ile *akua* ligantının hidrojen atomu [H5a] arasında oluşan moleküller arası [O5–H5a...O3] hidrojen bağlarının eklenmesiyle iki boyutlu (2D) yapı oluşmaktadır (Şekil 4.40). 2D supramoleküler yapıya van der Waals etkileşimlerinin eklenmesi, kompleksin 3D supramoleküler yapısını a yönünde oluşturmaktadır (Şekil 4.41).



Şekil 4.40 [Cu(dipic)(2-pyret)(H₂O)] kompleksinin iki boyutlu(2D) supramoleküler yapısı



Şekil 4.41 [Cu(dipic)(2-pyot)(H₂O)] kompleksinin üç boyutlu (3D) supramoleküler yapısı

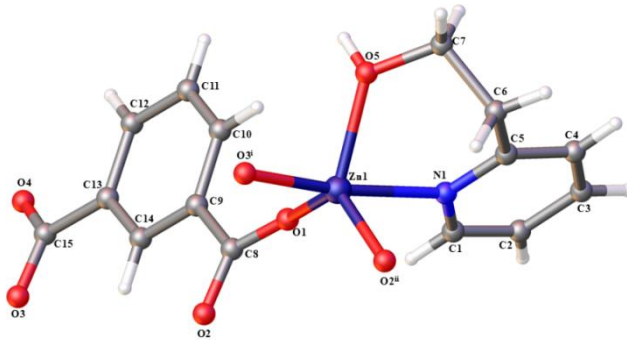
Tablo 4.13 [Cu(dipic)(2-pyet)(H₂O)] kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları(Å), açıları(°) ve hidrojen bağları

Bağ Uzunlukları (Å)					
Cu1–O1	2,030(4)	Cu1–O5	2,436(5)	O4–C7	1,234(7)
Cu1–O3	2,034(4)	O1–C6	1,267(6)	O6–C14	1,414(8)
Cu1–N1	1,904(4)	O3–C7	1,280(7)	N1–C1	1,327(7)
Cu1–N2	1,962(5)	O2–C6	1,241(7)	N1–C5	1,334(7)
Bağ Açıları (°)					
O3–Cu1–O1	161,52(16)	N2–Cu1–O3	101,69(18)	O5–Cu1–N1	86,24(18)
N1–Cu1–O1	80,78(17)	N2–Cu1–N1	177,21(19)	O5–Cu1–N2	95,14(18)
N1–Cu1–O3	80,74(17)	O5–Cu1–O1	89,56(16)		
N2–Cu1–O1	96,79(18)	O5–Cu1–O3	88,88(16)		
Hidrojen Bağları					
D–H···A	D–H	H···A	D···A	D–H···A	
O6–H6···O2 ⁱ	0,82	1,958(6)	2,778(6)	179(7)	
O5–H5a···O3 ⁱⁱ	0,8501	2,13(4)	2,889(6)	151(7)	
O5–H5b···O4 ⁱⁱⁱ	0,8501	2,02(2)	2,849(7)	163(7)	

ⁱ–1+X,+Y,+Z; ⁱⁱ–1–X,1–Y,1–Z; ⁱⁱⁱ1+X,+Y,+Z

4.6.6. [Zn(Isopht)(2-pyet)]_n kompleksi

(6) Kompleksinin kristal verileri Tablo 4.8’de, seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve hidrojen bağları Tablo 4.14’de verilmiştir. Kompleksin asimetrik yapısı Şekil 4.42’de, iki boyutlu polimerik yapısı Şekil 4.43’de, O–H···O bağları ve $\pi\cdots\pi$ etkileşimi Şekil 4.44’de, supramoleküler yapısı Şekil 4.45’de gösterilmiştir.



Şekil 4.42 [Zn(Isopht)(2-pyet)]_n kompleksinin atom etiketli asimetrik birimi

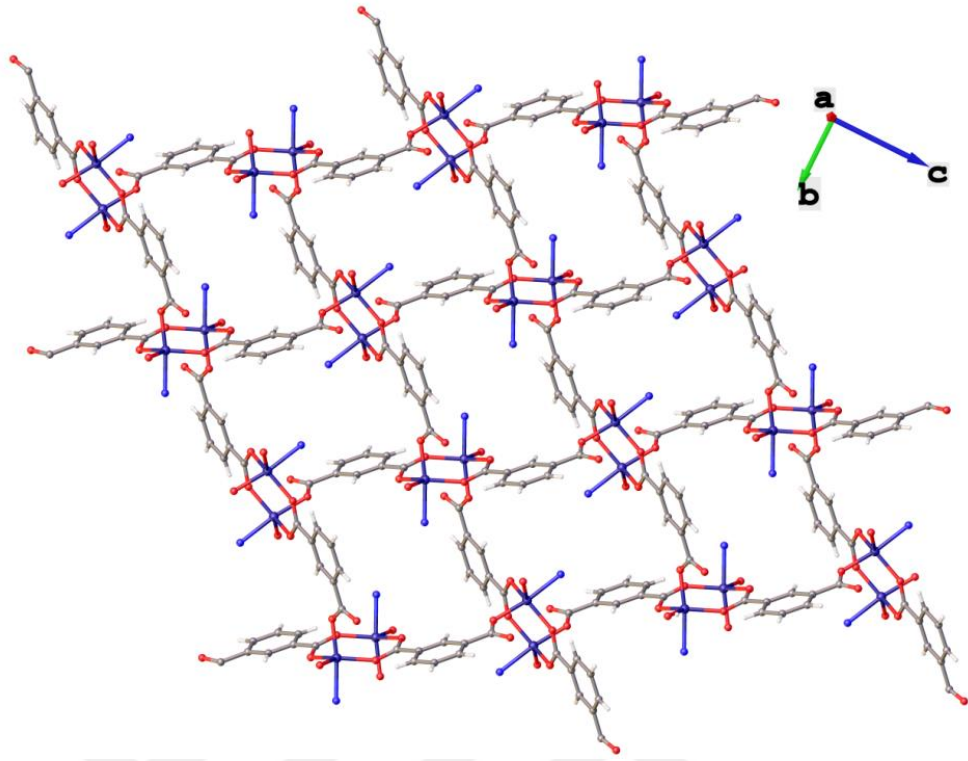
Kompleks (6)’nın asimetrik birimi bir Zn(II) merkez iyonu, bir *isopht* ligandı, bir *2-pyet* ligandı içermektedir. Kompleks monoklinik kristal sisteminde ve *P2₁/c* uzay

grubunda kristallenmiştir (Şekil 4.42).

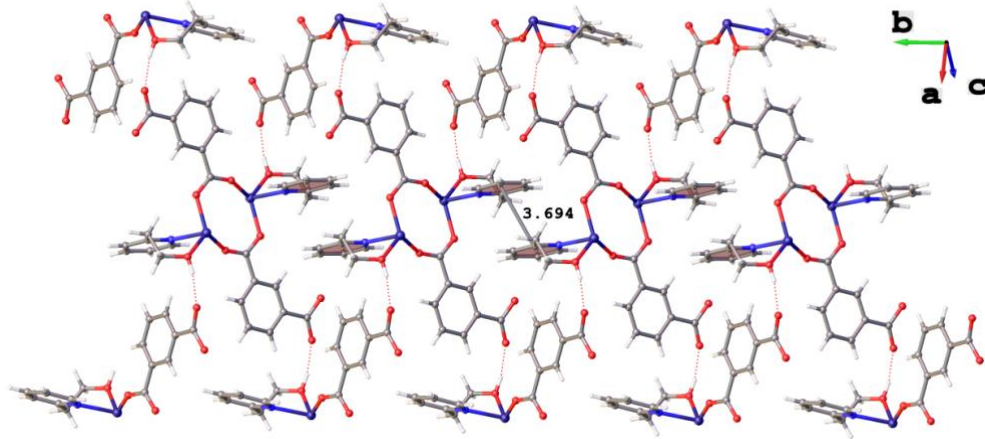
Zn(II) merkez iyonu beş koordinasyona sahiptir. Zn(II) iyonunun beş koordinasyonlu, ($\tau=(171,22-148,62)/60=0,39$) bozulmuş kare piramit geometride olduğu bağ açıları ile belirlenmiştir.

Zn(II) merkez iyonunun bozulmuş kare piramit koordinasyon geometrisini, üç farklı *isopht* ligantından gelen üç oksijen atomu [O1, O2ⁱⁱ, O3ⁱ] ve 2-*pyet* ligantından gelen bir azot atomu [N1] ve bir oksijen atomu [O5] oluşturmuştur (Şekil 4.42). Kompleksteki Zn–N bağ uzunluğu 2,1727 (17) Å iken Zn–O bağ uzunluğu [O1, O2ⁱⁱ, O3ⁱ ve O5] sırasıyla 1,9882 (14); 2,0185 (14); 2,0139 (15) ve 2,1171 (14) Å olup literatürle uyumludur [75].

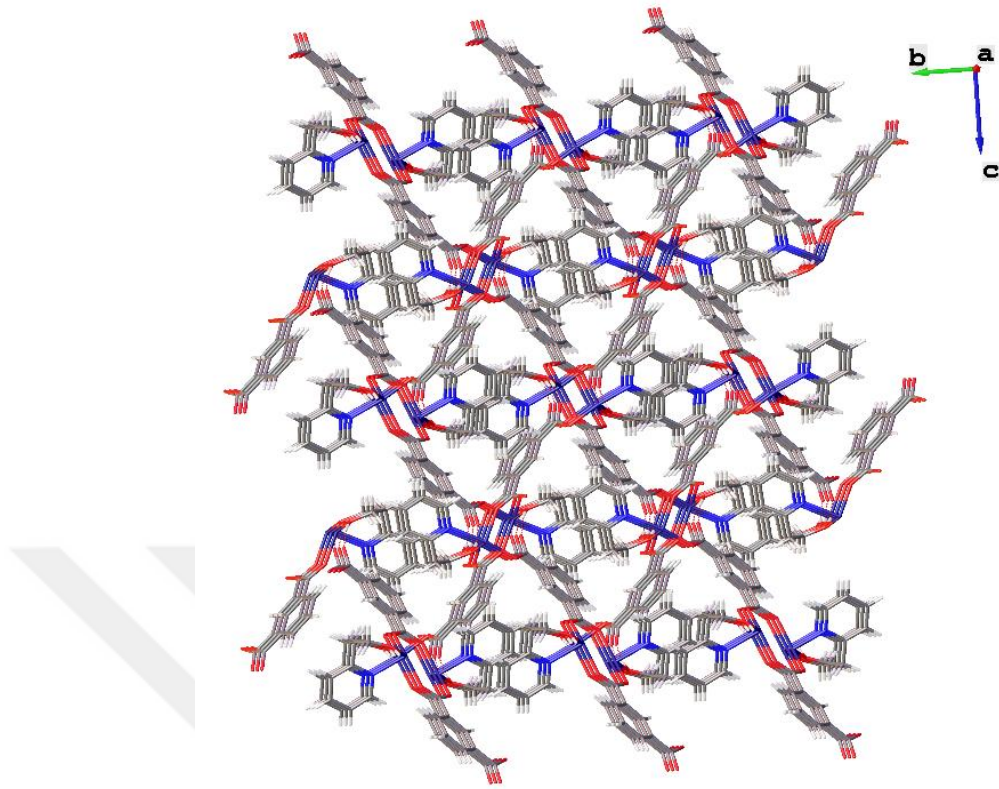
(6) Kompleksinde Zn(II) iyonuna 2-*pyet* ligantının halka azotu [N1] ve hidroksil grubunun oksijen atomu [O5] üzerinden çift dişli olarak koordine olmuştur. *Isopht* ligantı karboksil grubu [O1, O2ⁱⁱ, O3ⁱ] atomları üzerinden üç dişli köprü ligantı olarak üç farklı Zn(II) iyonunu birbirine bağlayarak iki boyutlu (2D) polimerik yapıyı oluşturmuştur (Şekil 4.43). (6) Kompleksinin iki boyutlu yapısında 2-*pyet* ligantının (N1–C5) piridin halkaları arasındaki 3,694 Å uzunluğundaki $\pi\cdots\pi$ etkileşimi görülmektedir (Şekil 4.44). Kompleks (6)'da Zn(II) iyonuna koordine olan 2-*pyet* ligantının hidroksil hidrojen atomu [H5] ile *isopht* ligantının karboksilat oksijen atomu [O4] arasında oluşan [O5–H5 $\cdots$ O4] moleküller arası hidrojen bağları (Şekil 4.44) ile komşu zincirler birbirine bağlanarak üç boyutlu supramoleküler yapı oluşmuştur (Şekil 4.45).



Şekil 4.43 $[Zn(Isophth)(2-pyridyl)]_n$ kompleksinin iki boyutlu (2D) supramoleküler yapısı



Şekil 4.44 $[Zn(Isophth)(2-pyridyl)]_n$ kompleksinin O-H...O bağları ve $\pi \cdots \pi$ etkileşimi



Şekil 4.45 [Zn(Isophth)(2-pyret)]_n kompleksinin üç boyutlu (3D) paket yapısı

Tablo 4.14 [Zn(Isophth)(2-pyret)]_n kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları(Å), açıları(°) ve hidrojen bağları

Bağ Uzunlukları (Å)					
Zn1–O1	1,9882(14)	Zn1–N1	2,1727(17)	O1–C8	1,249(2)
Zn1–O2 ⁱⁱ	2,0185(14)	O5–C7	1,432(3)	O4–C15	1,236(2)
Zn1–O3 ⁱ	2,0139(15)	O3–C15	1,269(2)	N1–C5	1,346(3)
Zn1–O5	2,1171(14)	O2–C8	1,260(2)	N1–C1	1,349(2)
Bağ Açıları (°)					
O3 ⁱ –Zn1–O5	89,43(6)	O1–Zn1–O2 ⁱⁱ	126,82(6)	C7–O5–Zn1	125,19(12)
O1–Zn1–O3 ⁱ	100,17(7)	N1–Zn1–O2 ⁱⁱ	87,97(6)	C15–O3–Zn1 ⁱⁱⁱ	118,10(13)
O2 ⁱⁱ –Zn1–O5	114,80(6)	N1–Zn1–O5	82,85(6)	C8–O1–Zn1	148,62(15)
O2 ⁱⁱ –Zn1–O3 ⁱ	91,51(6)	N1–Zn1–O3 ⁱ	171,22(6)		
O1–Zn1–O5	116,99(6)	N1–Zn1–O1	87,11(6)		
Hidrojen Bağları					
D–H···A	D–H	H···A	D···A	D–H···A	
O5–H5···O4 ⁱ	0,852(9)	1,821(11)	2,660(2)	168(2)	

ⁱ+X,1/2-Y,-1/2+Z,1-X,1/2+Y,3/2-Z; ⁱⁱ-X,1-Y,1-Z, ⁱⁱⁱ+X,1/2-Y, 1/2+Z

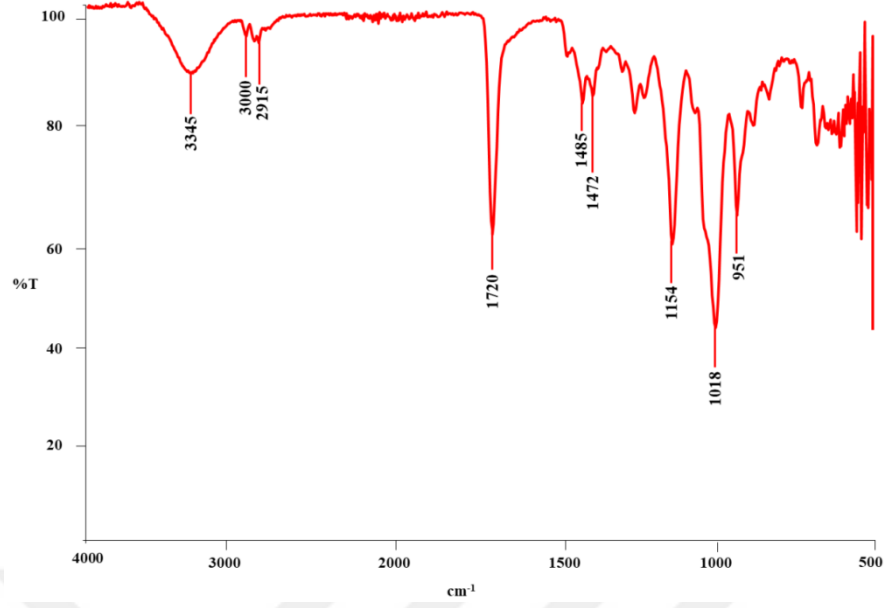
4.7. Hidrojellerin Karakterizasyonu

Bölüm 3.4.'de verilen hidrojellerin sentezleme yöntemi ile sentezlenen, kontrol hidrojel ve metal kompleks gömülü hidrojellerin yapıları FT-IR spektroskopisi, Termik Analiz, SEM görüntüleme ve EDX yöntemleri ile aydınlatılmıştır.

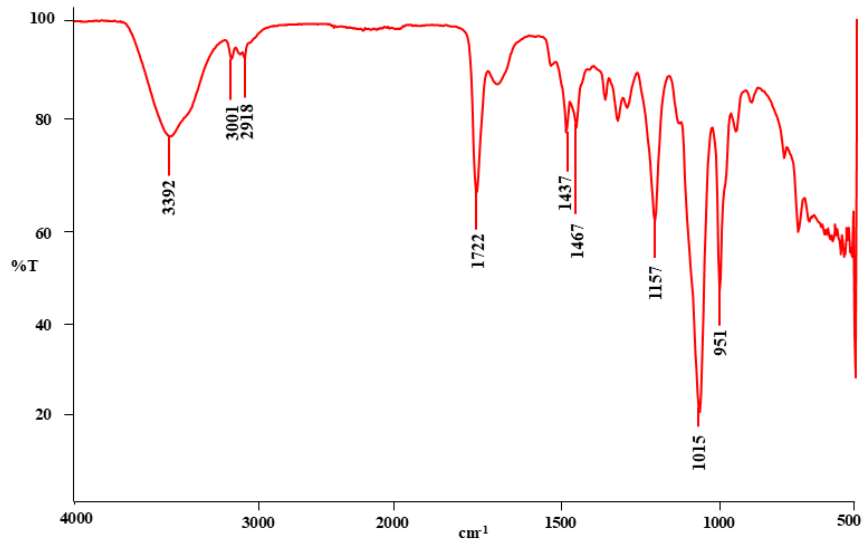
4.7.1. IR spektroskopisi çalışmaları

Kontrol hidrojel ve metal kompleks gömülü hidrojellerin FT-IR spektrumları incelendi. Kontrol hidrojel ve metal kompleks gömülü hidrojellerin yapılarının benzer olduğu gözlemlendi. Bu durum, metal kompleksinin hidrojelin ağ yapısında bozulmaya neden olmadığını göstermektedir. Tüm hidrojellerin IR spektrumları Şekil 4.46-4.52'de verilmiştir.

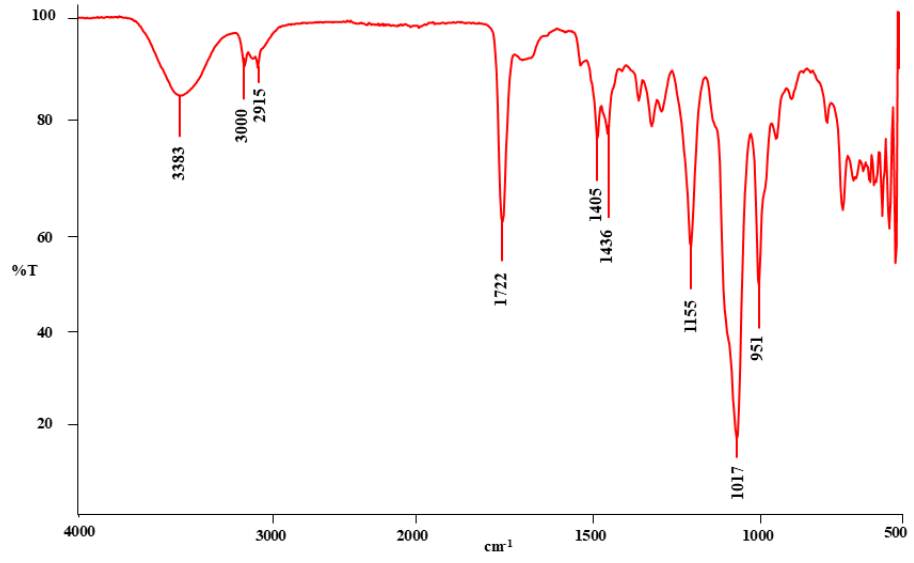
Spektrumlar incelendiğinde kontrol hidrojel ve metal kompleks gömülü hidrojel (1-6) için sırasıyla 3345 cm^{-1} , 3392 cm^{-1} , 3383 cm^{-1} , 3359 cm^{-1} , 3377 cm^{-1} , 3398 cm^{-1} , 3383 cm^{-1} 'deki titreşimlerin hidrojelin yapısındaki HEMA'ya ait O—H gerilmesinden ileri geldiği söylenebilir. Kontrol hidrojel ve metal kompleks gömülü hidrojel (1-6) için sırasıyla $1713\text{--}1722\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki pikler HEMA'ya ait ester grubu O—C=O gerilme titreşimlerine, $1405\text{--}1485\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki pikler ise C=O ikili bağ gerilme titreşimlerine atfedilir. C—O tekli bağ gerilmesine ait titreşimlerin kontrol hidrojel ve metal kompleks gömülü hidrojeller (1-6) için $1019\text{--}1012\text{ cm}^{-1}$ aralığında olduğu tahmin edilmektedir. Tüm hidrojellerde 951 cm^{-1} 'de gözlenen titreşim ise C—C tekli bağ gerilmesinden kaynaklanmaktadır.



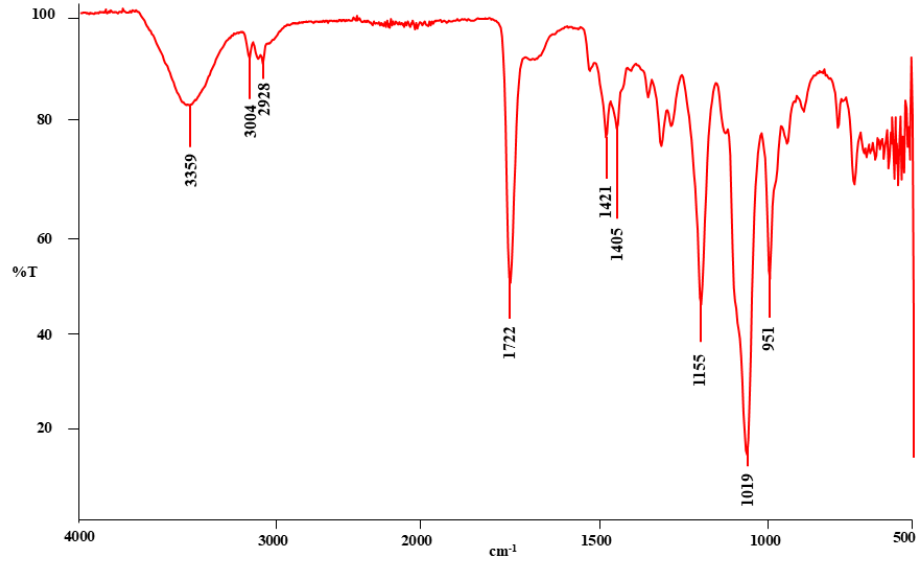
Şekil 4.46 Kontrol hidrojel'in IR spektrumu



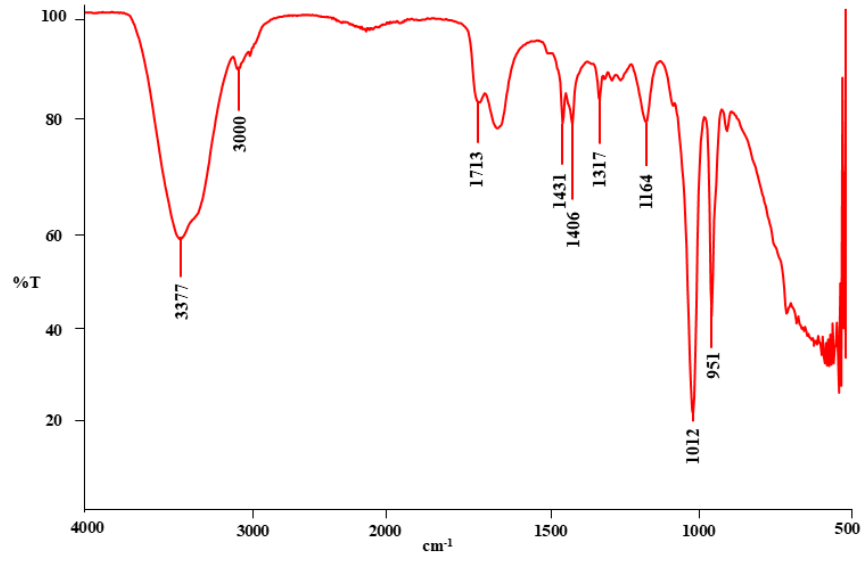
Şekil 4.47 Mn-kompleks (1) hidrojel'in IR spektrumu



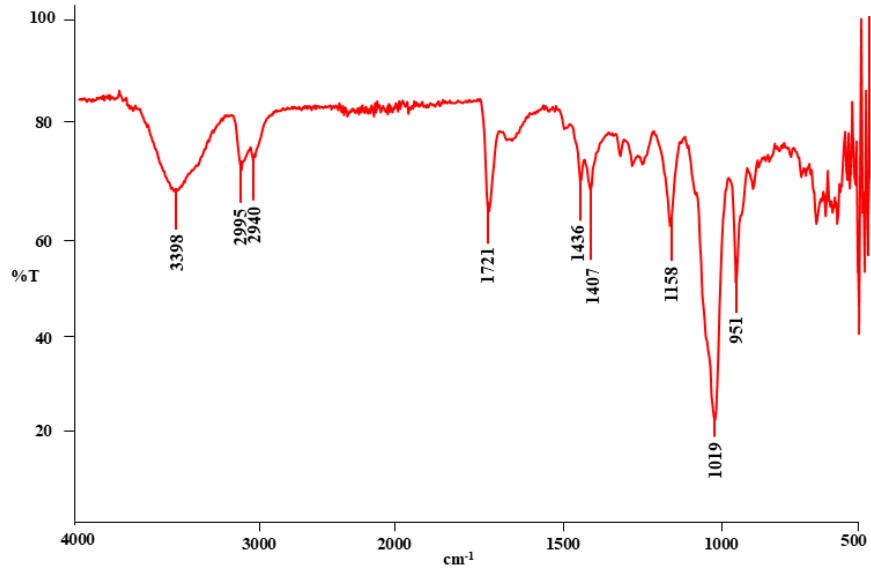
Şekil 4.48 Cu-kompleks (2) hidrojel'in IR spektrumu



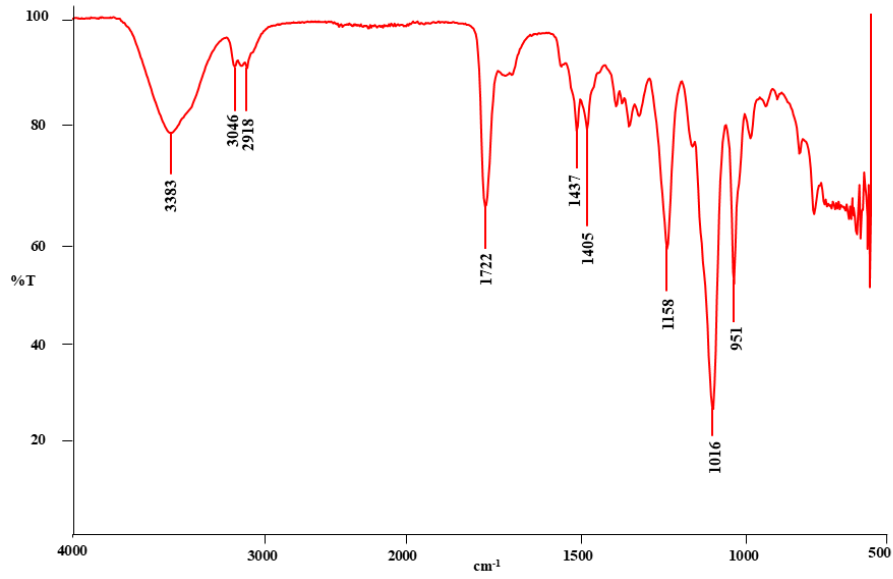
Şekil 4.49 Zn-kompleks (3) hidrojel'in IR spektrumu



Şekil 4.50 Mn-kompleks (4) hidrojel'in IR spektrumu



Şekil 4.51 Cu-kompleks (5) hidrojel'in IR spektrumu



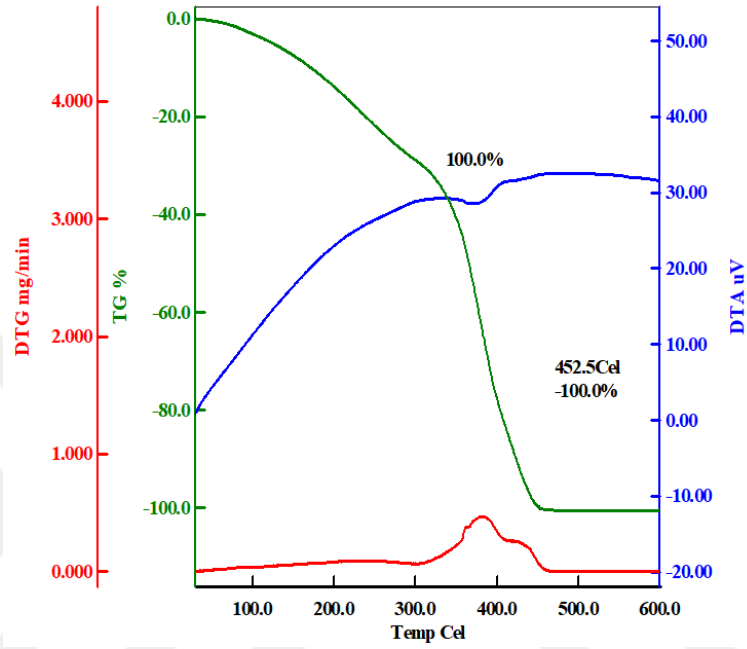
Şekil 4.52 Zn-kompleks (6) hidrojel'in IR spektrumu

4.7.2. Termik analiz çalışmaları

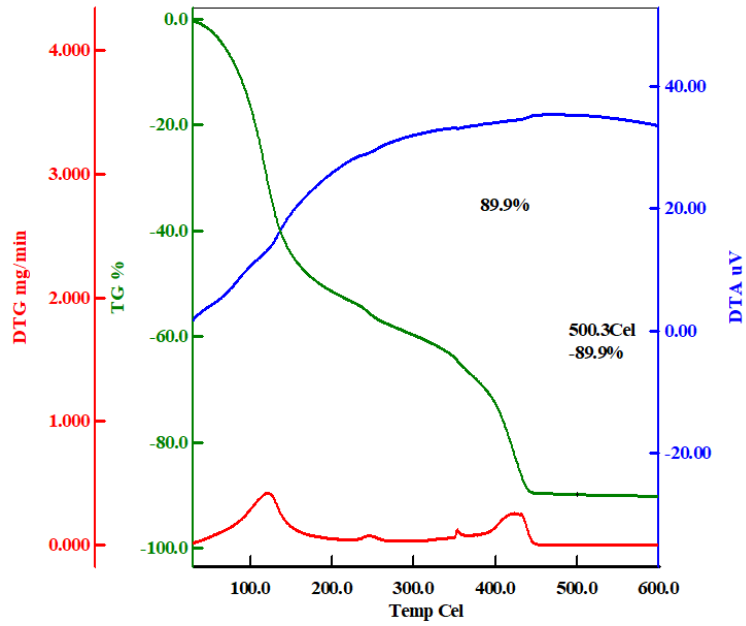
Sentezlenen kontrol hidrojin ve metal kompleks gömülü hidrojellerin eş zamanlı TG, DTG ve DTA eğrileri Bölüm 3.2.'deki şartlarda kaydedildi. Termik analiz eğrileri ise sırasıyla Şekil 4.53-4.59'da verilmiştir. Hidrojellerin DTG eğrileri incelendiğinde, bozunmanın kontrol hidrojelde tek basamakta; metal kompleks gömülü hidrojellerde ise iki basamakta gerçekleştiği tespit edilmiştir. Deneysel kütle kaybı hesaplanan değerlerle uyumludur. Termik bozunmayla ilgili önerilen ürünler kütle hesabına dayandırılır.

Şekil 4.53'deki kontrol hidrojin termal bozunması tek adımda, kompleks gömülü hidrojellerin termal bozunması Şekil 4.54-4.59'da gösterildiği gibi iki adımda gerçekleşmiştir. Termal bozunma sıcaklık aralıkları kontrol hidrojel için 29-452 °C, Mn-kompleks (1) hidrojel için 20,8-500,3 °C, Cu-kompleks (2) hidrojel için 30,5-461,4 °C, Zn-kompleks (3) hidrojel için 21,1-459,1 °C, Mn-kompleks (4) hidrojel için 26,8-450,1 °C, Cu-kompleks (5) hidrojel için 23,07-462,5 °C ve Zn-kompleks (6) hidrojel için 28,23-450,1 °C'dir. Toplam kütle kaybı Mn-kompleks (1) hidrojel için % 89,9; Cu-kompleks (2) hidrojel için % 92,7; Zn-kompleks (3) hidrojel için % 93,0; Mn-kompleks (4) hidrojel için % 86,9, Cu-

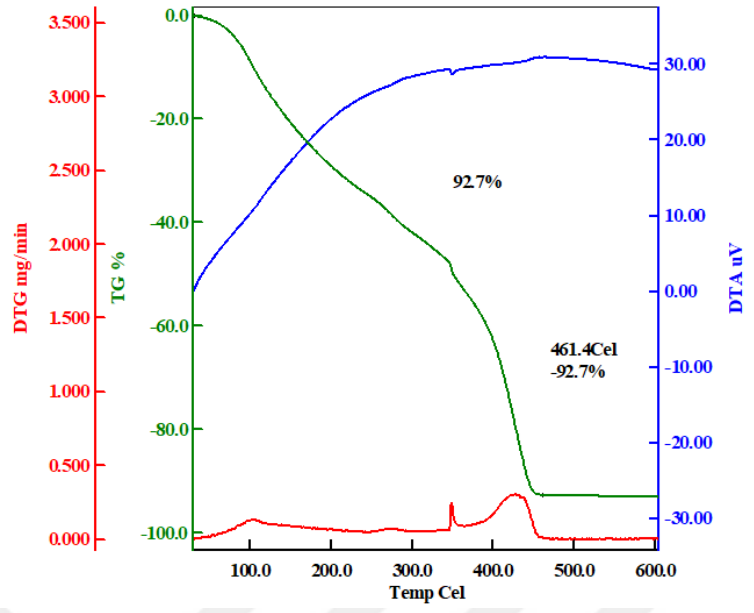
kompleks (5) hidrojel için % 95,0, Zn- kompleks (6) hidrojel için % 86,3 ve kontrol hidrojel için % 100'dür. Kontrol hidrojeli dışındaki metal kompleks gömülü hidrojellerde kalıntıların bulunması metal komplekslerin hidrojellere gömülü olduğunu göstermektedir.



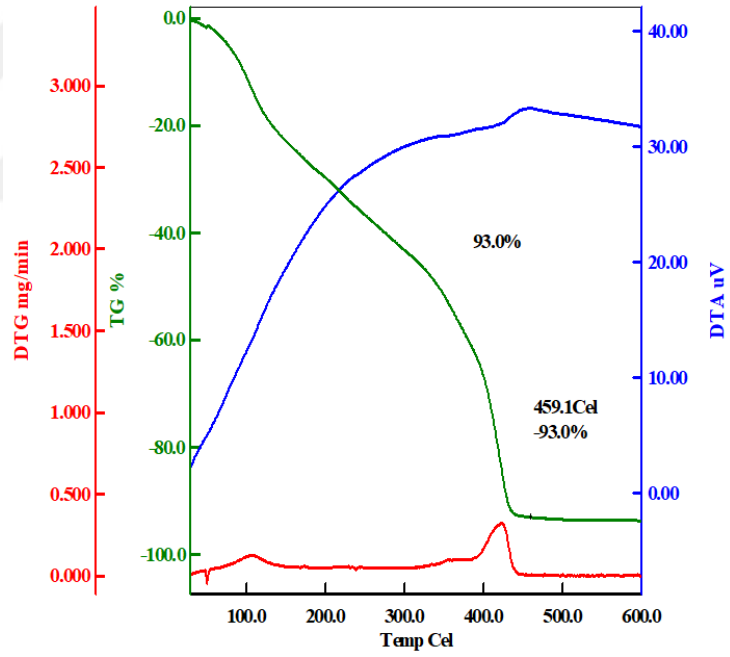
Şekil 4.53 Kontrol hidrojel'in termik analiz eğrileri



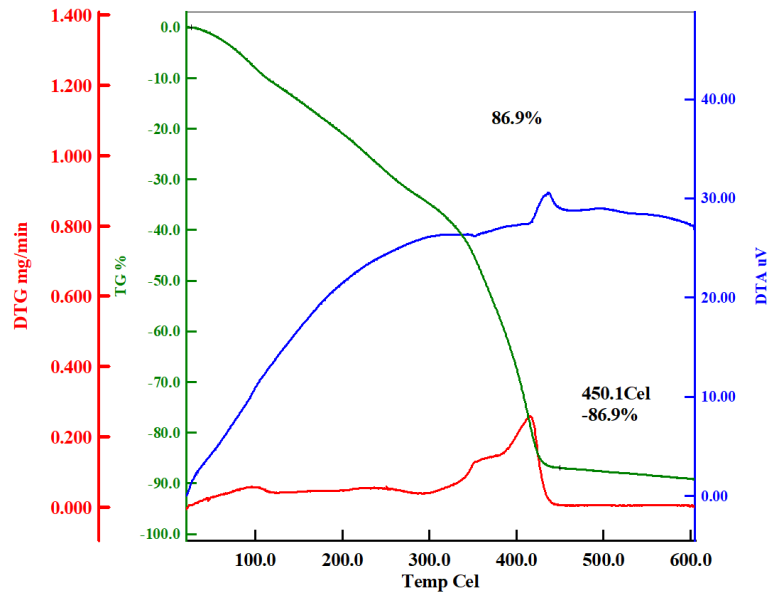
Şekil 4.54 Mn-kompleks (1) hidrojel'in termik analiz eğrileri



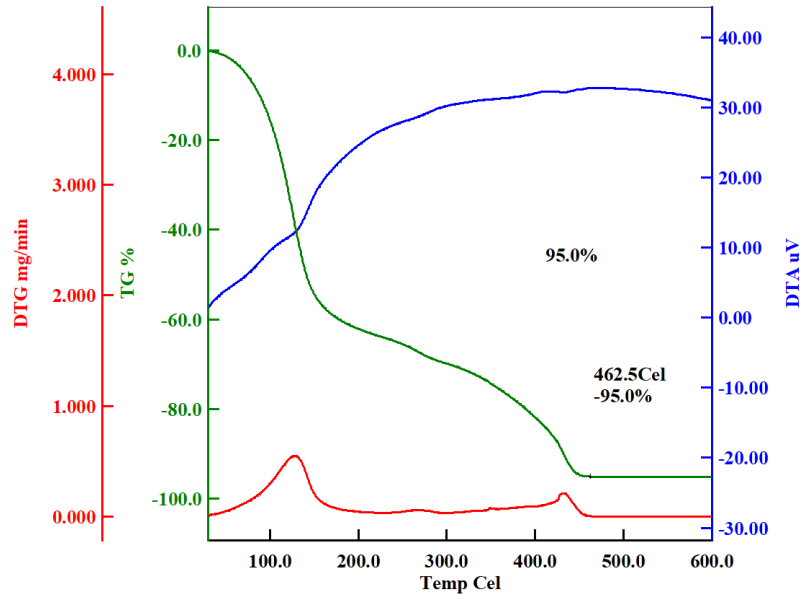
Şekil 4.55 Cu-kompleks (2) hidrojel'in termik analiz eğrileri



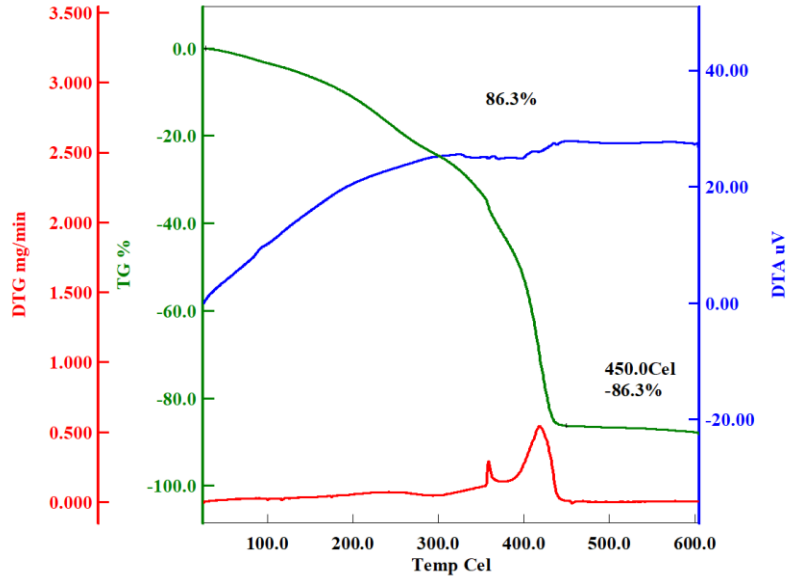
Şekil 4.56 Zn-kompleks (3) hidrojel'in termik analiz eğrileri



Şekil 4.57 Mn-kompleks (4) hidrojel'in termik analiz eğrileri



Şekil 4.58 Cu-kompleks (5) hidrojel'in termik analiz eğrileri

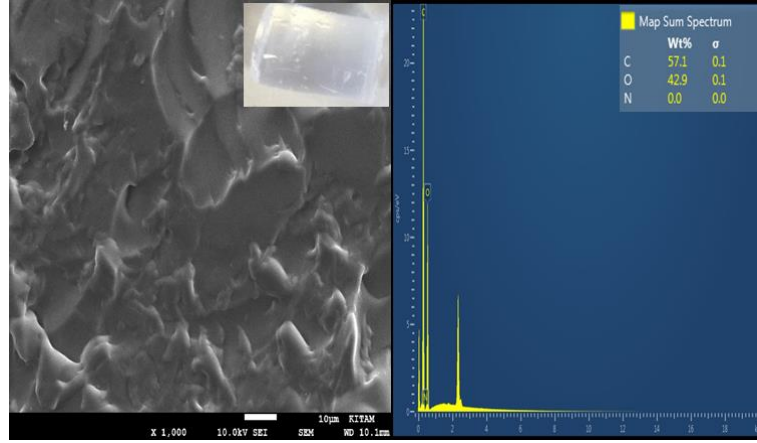


Şekil 4.59 Zn-kompleks (6) hidrojel'in termik analiz eğrileri

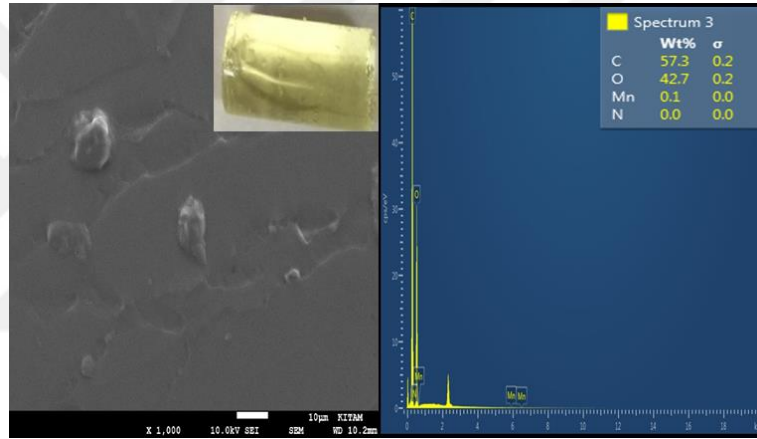
4.7.3. SEM/EDX çalışmaları

Kontrol hidrojin ve kompleks gömülü hidrojinlerin yüzey görüntüleri hakkında bilgi edinmek için taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır. Şekil 4.60-4.66'da hidrojinlere ait SEM-EDX görüntüsü 0,1kV ile 30kV voltaj çalışma aralığında incelenmiştir.

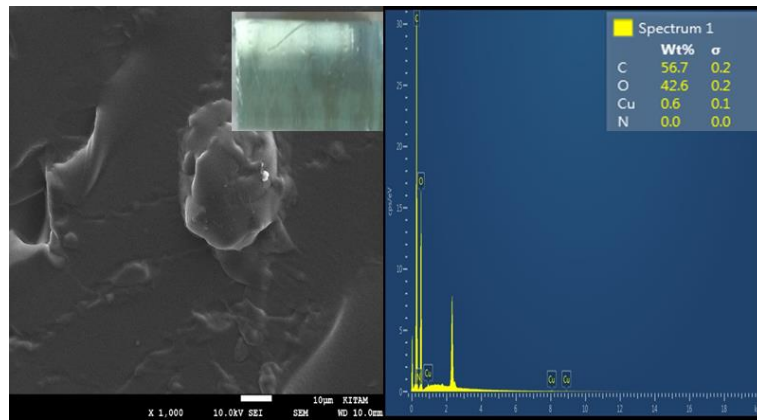
Şekil 4.60'da kontrol hidrojinin pürüzlü bir yüzeye sahip olduğu görülmektedir. C, O ve N elementlerinin tüm hidrojinlerde bulunduğu EDX analizi sonucunda belirlenmiştir. Metal kompleks gömülü hidrojinlerin kontrol hidrojinine göre daha pürüzsüz yapıda olması; komplekslerin çapraz bağlı hidrojinlerin aralarına fiziksel olarak girerek daha gözenekli bir yapı oluşturmasıyla açıklanabilir. EDX sonuçları ile; Mn elementinin (1) ve (4), Cu elementinin (2) ve (5) ve Zn elementinin (3) ve (6) hidrojinlerinde yer aldığı tespit edilmiştir. Bu veriler doğrultusunda, komplekslerin her birinin hidrojele iyi bir şekilde gömüldüğünü doğrulamaktadır.



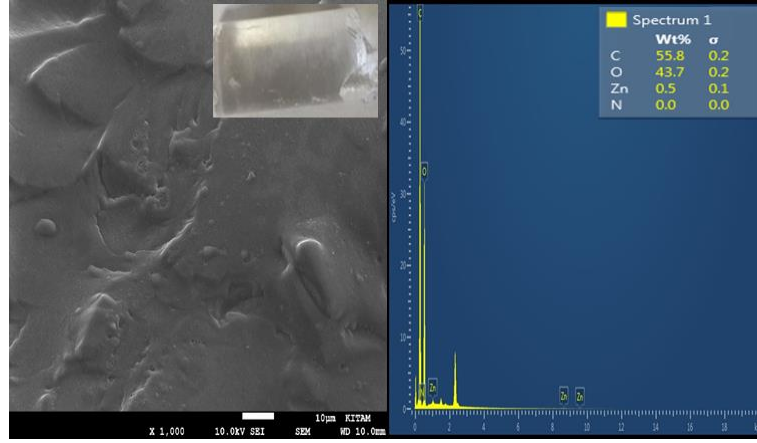
Şekil 4.60 Kontrol hidrojel'in SEM/EDX sonuçları



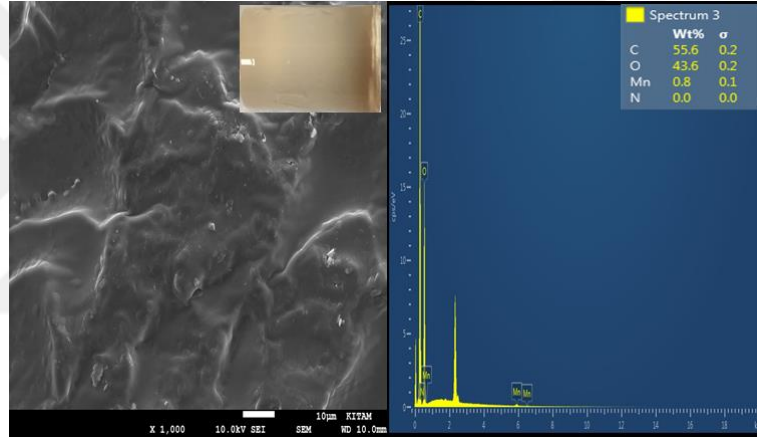
Şekil 4.61 Mn-kompleks (1) hidrojel'in SEM/EDX sonuçları



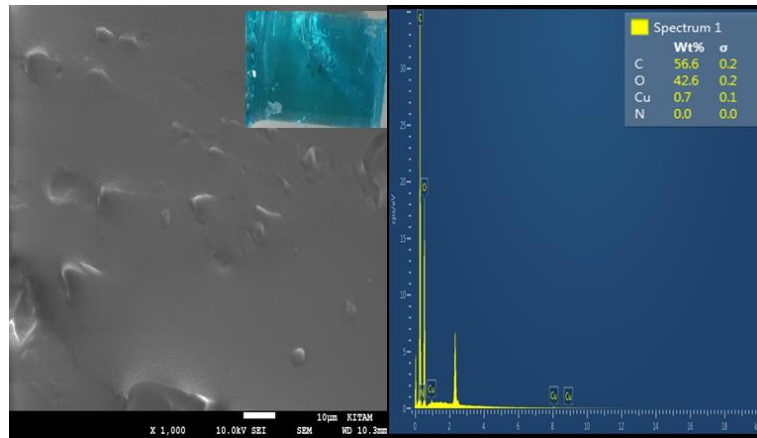
Şekil 4.62 Cu-kompleks (2) hidrojel'in SEM/EDX sonuçları



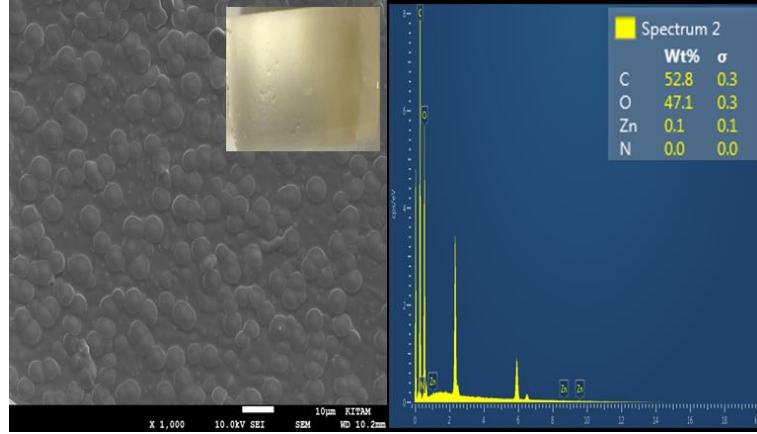
Şekil 4.63 Zn-kompleks (3) hidrojel'in SEM/EDX sonuçları



Şekil 4.64 Mn-kompleks (4) hidrojel'in SEM/EDX sonuçları



Şekil 4.65 Cu-kompleks (5) hidrojel'in SEM/EDX sonuçları



Şekil 4.66 Zn-kompleks (6) hidrojel'in SEM/EDX sonuçları

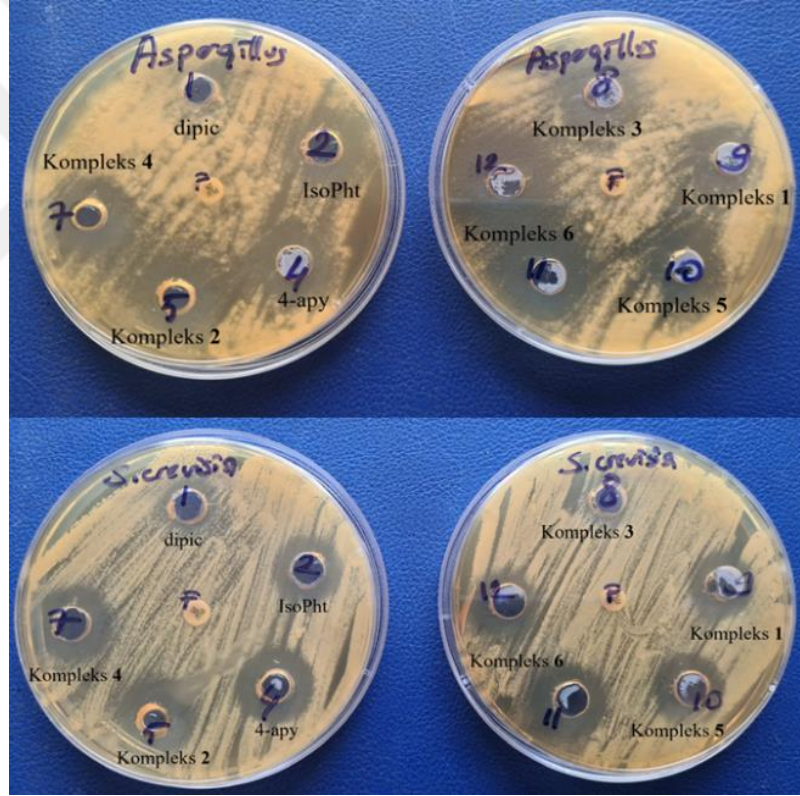
4.8. Antimikrobiyal Aktivite Testleri

Çalışmada kullanılan ligantlar, sentezlenen kompleksler ve metal kompleks gömülü hidrojellerin antimikrobiyal aktiviteleri hakkında bilgi edinmek için Bölüm 3.5.'teki antimikrobiyal agar test yöntemi kullanılmıştır. Tablo 4.15'de kompleks (1-6) ve ligantların 1000 ppm'deki antifungal aktiviteleri (Şekil 4.67), Tablo 4.16'da kompleks (4-6) ve ligantların 2000 ppm ve 4000 ppm'deki antimikrobiyal aktiviteleri (Şekil 4.68-Şekil 4.69), Tablo 4.17'de kontrol hidrojin ve metal kompleks gömülü hidrojel (1-6)'nın antimikrobiyal aktiviteleri zon çapı ölçülerek değerlendirilmiştir (Şekil 4.70-4.72).

1000 ppm konsantrasyonda kompleks ve ligantların *A.brasiliensis*, *S.crevisiae*'ye karşı antifungal aktiviteleri çalışılmış olup ölçülen inhibisyon zon çapları Tablo 4.15'de verilmiştir. *Dipic* ve *2-pyret* ligantları *A.brasiliensis* ve *S.crevisiae* mantar türlerine karşı, kompleks (3) ise *S.crevisiae* mantarına karşı antifungal aktivite göstermezken; *isopht*, *4-apy* ligantları ve diğer bütün kompleksler her iki mantar türüne karşı antifungal aktivite göstermiştir.

Tablo 4.15 Ligantlar ve komplekslerin antifungal aktivitelerinin zon çapları (mm)

Ligant/Kompleks (1000ppm)	<i>A.brasiliensis</i>	<i>S.cerevisiae</i>
<i>dipic</i>	-	-
<i>Isopht</i>	15	15
<i>2-pyet</i>	-	-
<i>4-apy</i>	17	14
Kompleks (1)	12	16
Kompleks (2)	15	18
Kompleks (3)	17	-
Kompleks (4)	15	20
Kompleks (5)	15	17
Kompleks (6)	20	19



Şekil 4.67 1000 ppm’de kompleks ve ligantların *A.brasiliensis*, *S.cerevisiae*’ye karşı antifungal aktivitesi

2-pyet ve *dipic* ligantları 2000/4000 ppm ve (4-6) kompleksleri 4000 ppm’de *B.cereus*’a karşı antibakteriyal aktivite göstermiş olup ölçülen inhibisyon zon çapları Tablo 4.16’da görülmektedir. Ayrıca; *C.albicans*’a karşı yalnızca *2-pyet* ligantının antifungal aktivitesi bulunurken, *E.coli*’ye karşı *dipic* ve kompleks

(6)'nın hafif düzeyde antibakteriyal etki gösterdiği söylenebilir. Kompleks (1-6) ve ligantların 1000 ppm konsantrasyonunda, kompleks (1-3), *isoph* ve *4-apy* ligantlarının ise 2000 ppm ve 4000 ppm konsantrasyonlarında *S.aureus*, *B.cereus*, *E.coli* ve *C.albicans*'a karşı antimikrobiyal aktivite göstermedikleri tespit edilmiştir.

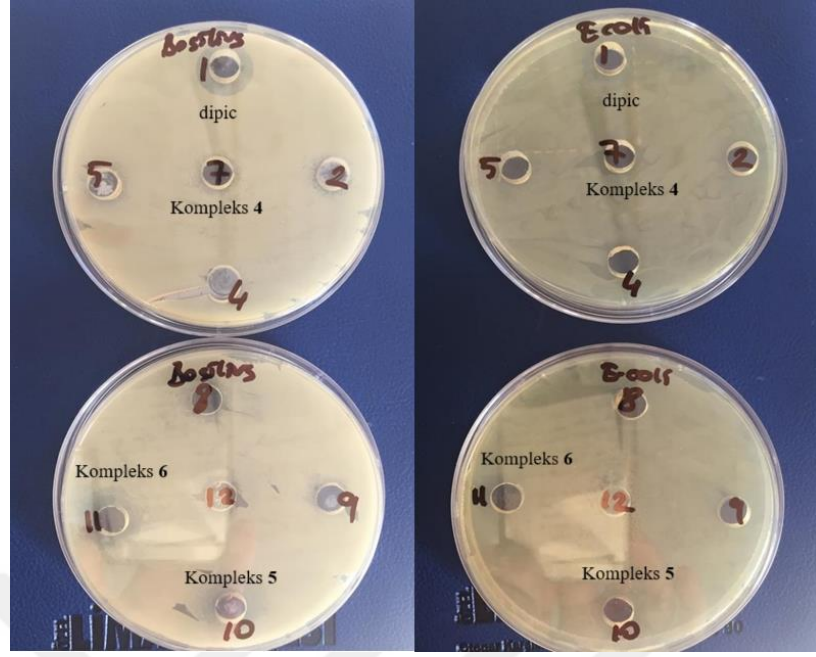
Piridin türevi ligantlardan ve Mn, Cu, Zn metallerinden oluşan, koordinasyon sayısı ve geometrisi gibi aynı yapısal özelliklere sahip (1-3) komplekslerinin *A.brasiliensis*, *S.cerevisiae*'e karşı farklı biyoaktif özellikler göstermesi, antimikrobiyal aktivitelerin belirlenmesinde spesifik biyoaktif ligantlardan ziyade metal komplekslerin kendine has özelliklerinin daha önemli olduğunu göstermektedir. Bu durum; kompleks (5)'in yapısında bulunan *dipic* ve *2-py*et ligantlarının *A.brasiliensis*, *S.cerevisiae*'ye karşı biyoaktif özellik göstermemesine karşın kompleks (5)'in biyoaktif olmasını da açıklamaktadır.

Tablo 4.16 Kompleks ve ligantların antimikrobiyal aktivitelerinin zon çapları (mm)

Ligant / Kompleks	ppm	<i>S.aureus</i>	<i>B.cereus</i>	<i>E.coli</i>	<i>C.albicans</i>
<i>2-py</i> et	2000	-	12	-	13
<i>dipic</i>	2000	-	11	-	-
<i>dipic</i>	4000	-	15	Hafif Zon	-
Kompleks (4)	4000	-	12	-	-
Kompleks (5)	4000	-	18	-	-
Kompleks (6)	4000	-	16	Hafif Zon	-



Şekil 4.68. 2000 ppm'de 1: *dipic* ve 3: *2-py*et'in *C.albicans* ve *B.cereus*'a karşı antimikrobiyal aktivitesi



Şekil 4.69 4000 ppm dipic, kompleks (4), kompleks (5), kompleks (6)'nın *B.cereus* ve *E.coli*'ye karşı antibakteriyal aktivitesi

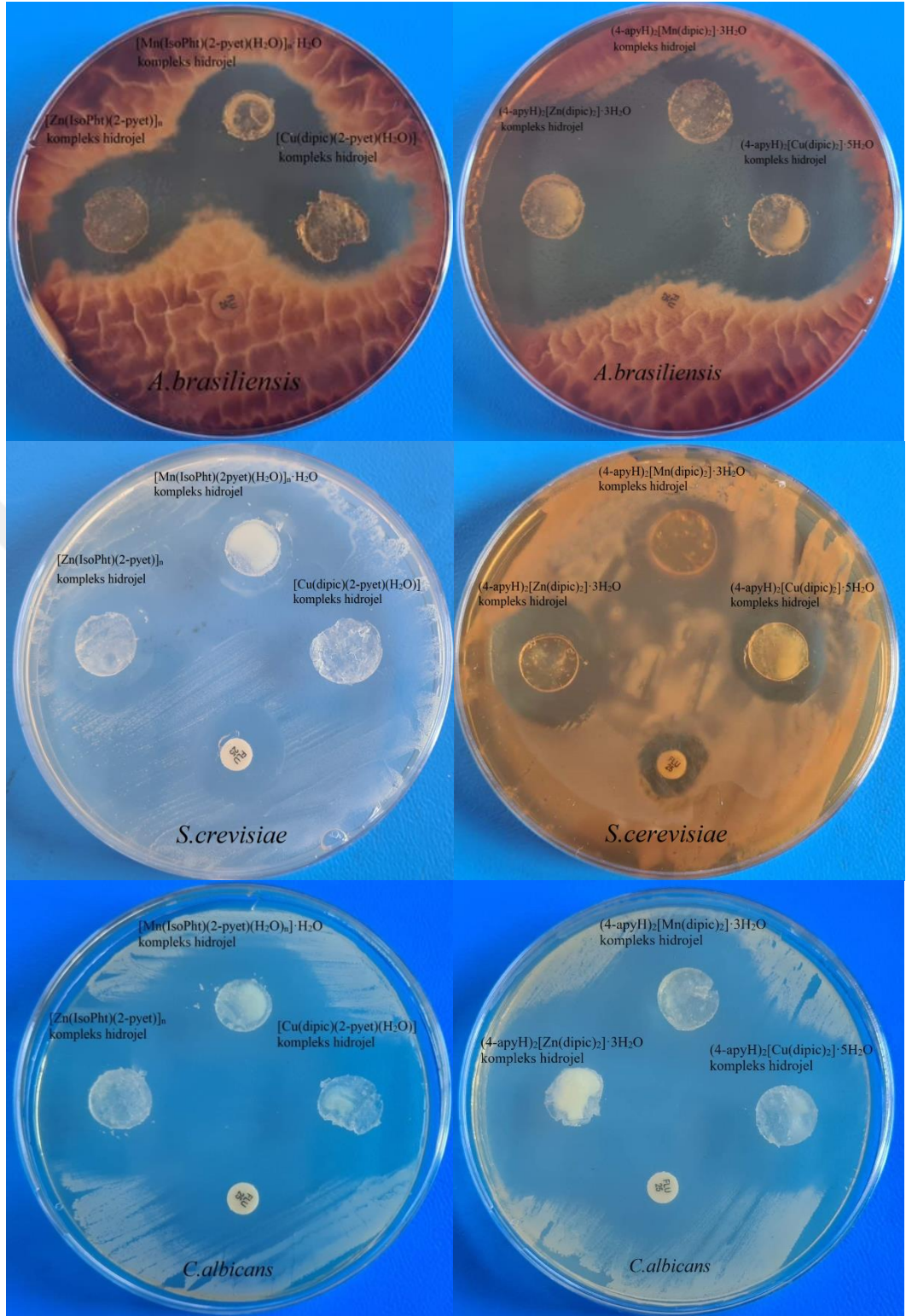
Sentezlenen metal kompleks gömülü hidrojel­lerin antibakteriyal ve antifungal aktivite çalışmalarında; metal komplekslerin antimikrobiyal aktivite gösterdiği suşlar (*B.cereus* Gram pozitif bakteri, *E.coli* Gram negatif bakteri ve *C.albicans*, *S.cerevisiae* ve *A.brasiliensis* mantarları) kullanılmıştır. Antibakteriyal ve antifungal aktivite sonuçları, ölçülen zon çaplarına bağlı olarak Tablo 4.17'de verilmektedir. Pozitif kontrol olarak, bakteriler için Ampisilin ve mantarlar için Flukanazol antibiyotik diskleri kullanılmış ve mikroorganizmalar üzerinde inhibisyon zon çapı oluşturduğu belirlenmiştir.

Tablo 4.17 Hidrojellerin antimikrobiyal aktivite zon çapı(mm)

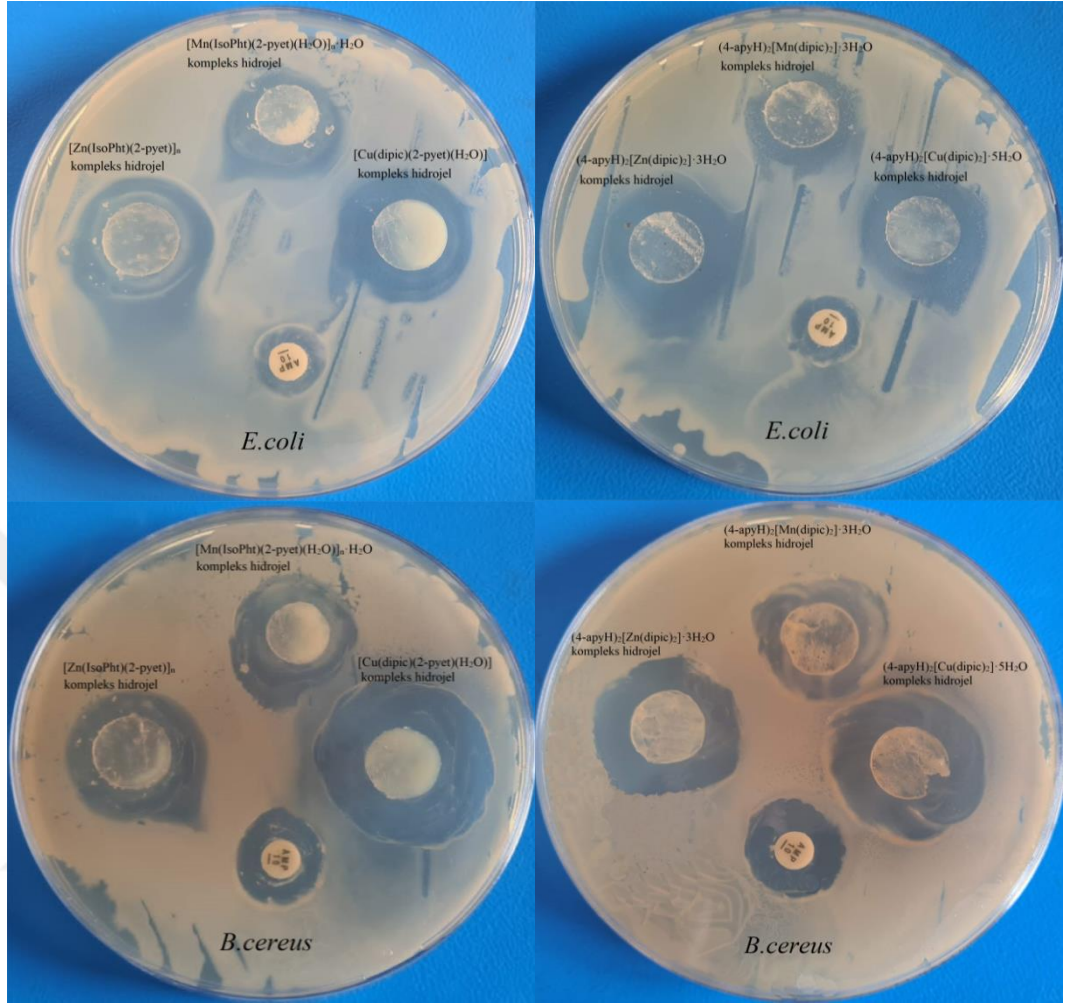
	<i>A.brasiliensis</i>	<i>S.cerevisiae</i>	<i>C.albicans</i>	<i>E.coli</i>	<i>B.cereus</i>
Mn-kompleks (1) hidrojel	25	26	28	20	20
Cu-kompleks (2) hidrojel	28	22	28	24	27
Zn-kompleks (3) hidrojel	30	29	30	25	25
Mn-kompleks (4) hidrojel	23	27	28	25	19
Cu-kompleks (5) hidrojel	22	18	24	24	30
Zn-kompleks (6) hidrojel	26	22	30	25	20
^a Hidrojel (Negatif kontrol)	24	20	19	18	13
^b Ampisilin	-	-	-	15	20
^c Flukanazol	-	22	20	-	-

a: Negatif kontrol; b: bakteri için pozitif kontrol; c: fungus için pozitif kontrol

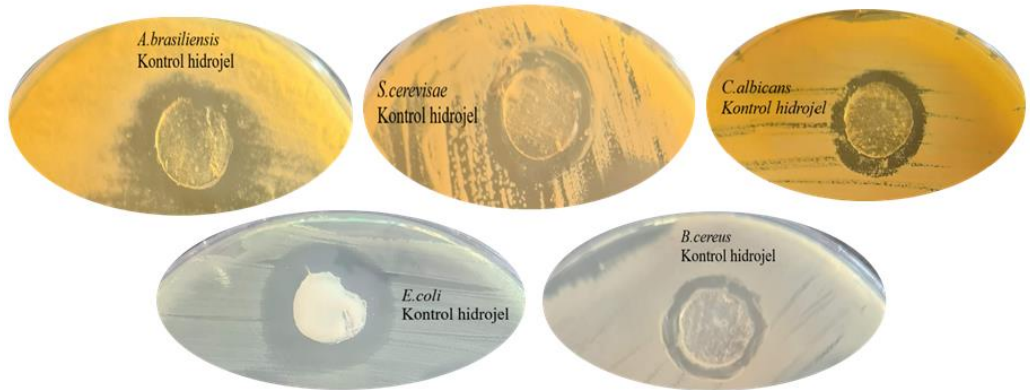
- ✓ Tablo 4.17'ye göre metal kompleks gömülü hidrojellerin, mantarlara karşı gösterdikleri antifungal aktivitelere bakıldığında en fazla *C.albicans* mantarına daha sonra sırasıyla, *S.cerevisiae*, *A.brasiliensis* mantarlarına karşı aktif oldukları belirlenmiştir. Bakterilere karşı aktiviteleri kıyaslandığında ise *B.cereus*'a karşı gösterdikleri antibakteriyal aktivitenin *E.coli*'ye göre daha fazla olduğu görülmüştür.
- ✓ Sentezlenen tüm metal kompleksler ile metal kompleks gömülü hidrojellerin *A.brasiliensis* (küf) ve *S.cerevisiae* (maya) türlerine karşı antifungal aktiviteleri karşılaştırıldığında metal kompleks gömülü hidrojellerin, komplekslere göre daha büyük inhibisyon zon çapı oluşturdıkları böylece daha yüksek antifungal aktivite gösterdikleri belirlenmiştir.
- ✓ Hazırlanan metal kompleks gömülü hidrojeller (1-6) metal komplekslerin (1-6) aksine, test edilen tüm mikroorganizmalara karşı etkili olmuştur. Ayrıca, metal kompleks gömülü hidrojellerin (1-6) antimikrobiyal aktivitesinin, metal komplekslere, ligantlara ve kontrol hidrojeline göre daha etkili olduğu bulunmuştur.
- ✓ Bakır ve çinko gibi geçiş metalleri doğal olarak antibakteriyal aktiviteye sahiptir. Bu metal iyonları bakteriyel metabolik süreçleri bozabilir ve hücre zarına zarar vererek bakteriyel ölüme yol açabilir. Antimikrobiyal aktivite metal gömülü hidrojellerden metal iyonlarının salınmasıyla ilişkilendirilebilir, ancak Mn(II), Cu(II) ve Zn(II) kompleksi gömülü hidrojellerin Mn(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinden daha yüksek antimikrobiyal aktivitesi, metal iyonu salınımının mikroorganizmalar üzerindeki doğrudan etkisinden ziyade metal kompleksi gömülü hidrojin mikroorganizmaların membranıyla doğrudan temas ettiği varsayılan sinerjik etkiye bağlanabilir. Bu sonuçlar literatürdeki önceki çalışmalarla uyumludur [47,51-52,54,86,87].



Şekil 4.70 *A.brasiliensis*, *S.cerevisiae*, *C.albicans* funguslarına karşı tüm hidrojellerin antifungal aktivitesi



Şekil 4.71 *E.coli*, *B.cereus* bakterilerine karşı tüm hidrojellerin antibakteriyal aktivitesi



Şekil 4.72 Kontrol hidrojel'in tüm mikroorganizmalara karşı antimikrobiyal aktivitesi

BÖLÜM 5. SONUÇ

Bu çalışmada birincil ligant olarak *dipic*, *isopht*; nötral ligant olarak *4-apy* ve *2-pyet* kullanılarak; $(4-apyH)_2[Mn(dipic)_2] \cdot 3H_2O$ (1), $[(4-apyH)_2[Cu(dipic)_2] \cdot 5H_2O$ (2), $(4-apyH)_2[Zn(dipic)_2] \cdot 3H_2O$ (3), $[Mn(Isopht)(2-pyet)(H_2O)]_n \cdot H_2O$ (4), $[Cu(dipic)(2-pyet)(H_2O)]$ (5), $[Zn(Isopht)(2-pyet)]_n$ (6). kompleksleri sentezlendi. Komplekslerin yapıları X-ışınları tek-kristal kırınım yöntemiyle aydınlatıldı, spektroskopik ve termal özellikleri incelendi. Sentezlenen (1-6) kompleksleri, HEMA temelli hidrojelın sentezine ilave edilerek metal kompleks gömülü (1-6) hidrojelleri hazırlandı. Hidrojeller IR, TG-DTA ve SEM-EDX teknikleri kullanılarak karakterize edildi. Tez kapsamında sentezlenen metal komplekslerin ve metal kompleks gömülü hidrojellerin biyolojik uygulamalarını araştırmak amacıyla çeşitli mikroorganizmalara karşı antimikrobiyal aktiviteleri çalışıldı.

Manyetik moment ölçüm çalışmaları sonucunda d^5 elektron dizilimine sahip (1) ve (4) komplekslerinde Mn(II) iyonu sırasıyla, zayıf alan oktahedral geometride ve bozulmuş beşgen çift piramit geometride beş ortaklaşmamış elektrona sahip olduğundan paramanyetik özellik göstermektedir. (1) Kompleksinde, deneysel değerlerin hesaplanan değerlerle uyumlu olduğu bulunmuştur. (4) Kompleksinin ölçülen manyetik moment değerinin hesaplanan değerden düşük olması, düzgün şekilde bağlanmış 1D zincirde antiferromanyetik etkinin bir göstergesidir. d^9 elektron dizilimine sahip (2) ve (5) komplekslerinde merkez Cu(II) iyonu sırasıyla, bozulmuş oktahedral ve bozulmuş kare piramit alanda birer tane ortaklaşmamış elektrona sahip olduğundan paramanyetik özellik göstermiştir. Bu kompleksler için bulunan deneysel değerlerin hesaplanan değerlerden düşük olması Cu-karboksilat komplekslerinin yapısal faktörlerine bağlı olup literatürle uyumlu olduğunu göstermiş, ayrıca (2) kompleksinin μ değerindeki fazlaca düşüş muhtemelen antiferromanyetik etkileşimden kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. d^{10} elektron dizilimine sahip (3) ve (6) komplekslerinde ise zayıf alan oktahedral

ve bozulmuş kare piramit alanda Zn(II) iyonunun beklenildiği gibi diyamanyetik olduğu belirlenmiştir.

Sentezlenen komplekslerin UV-Vis spektrumları DMSO içinde 10^{-3} M çözeltileri hazırlanarak kaydedilmiştir. Komplekslerin UV-Vis spektrumları incelendiğinde, 264-284 nm aralığında ligantlarının yüksek şiddetli $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait pikler ve 794 nm’de Cu(II) komplekslerinin d-d geçişine ait pikler belirlenmiştir.

Sentezlenen komplekslerden (1-6)’nın benzer FT-IR spektrumlarına sahip oldukları gözlemlendi. IR spektrumu incelendiğinde *dipic* ve *isopht*’nin COOH grubundaki —OH grubunun gerilme titreşimleri $3500-2821\text{ cm}^{-1}$ aralığında yayvan pik aralığında ortaya çıkmıştır. Sentezlenen komplekslerde *dipic* ve *isopht*’nin 1689 cm^{-1} ve 1681 cm^{-1} ’deki C=O gerilme titreşimlerine ait piklerin, komplekslerde daha düşük enerjiye kayması, *dipic* ve *isopht* ligantlarının metal atomuna karboksil oksijeninden metale koordine olması ile daha düşük frekanslara kaydıkları gözlemlenmiş, elde edilen titreşim piklerinin ise literatürle uyumlu olduğu belirlenmiştir. (1-3) Komplekslerindeki *4-apy* molekülüne ait karakteristik N—H gerilme titreşiminin $3337-3265\text{ cm}^{-1}$ aralığında, (4-6) komplekslerindeki *2-py* ligantına ait geniş yayvan O—H gerilme pikinin ise $3202-3491\text{ cm}^{-1}$ aralığında geldiği gözlemlenmiştir.

Tüm komplekslerin eş zamanlı olarak azot atmosferi altındaki termik analiz eğrileri incelendiğinde, (1), (3), (4) ve (5) komplekslerinin üç basamakta, (2) kompleksinin tek basamakta, (6) kompleksinin ise iki basamakta bozunduğu gözlemlenmiştir. (1) Kompleksi üç endotermik basamakta bozularak yapıdan birinci basamakta koordine olmayan su molekülü, ikinci basamakta iki $(4-apyH)^+$ iyonu ve bir *dipic* ligantı, son basamakta kalan bir *dipic* ligantı ayrılmış ve kalan ürünün MnO olduğu belirlenmiştir. (2) Kompleksi tek adımda termik bozunmaya uğrayarak kristal suyu, *dipic* ligantı ve $(4-apyH)^+$ iyonunun aynı anda yapıdan uzaklaştığı ve son bozunma ürününün Cu metali olduğu tespit edilmiştir. (3) Kompleksi üç aşamada bozunmaya uğramıştır. İlk aşamada koordine olmayan su molekülleri, ikinci aşamada ise iki $(4-apyH)^+$ iyonu ve bir *dipic* ligantı, üçüncü

aşamada ise kalan bir *dipic* ligantının yapıdan ayrıldığı tespit edilmiştir. Kalan ürünün ZnO olduğu, deneysel ve hesaplanan değerlerin uyumlu olduğu belirlenmiştir. (4) Kompleksi üç endotermik adımda bozunmuştur. Birinci basamakta koordine olmayan su molekülü, *akua* ligantı ve 2-*pyet* ligantının bir kısmı, ikinci basamakta kalan 2-*pyet* ligantı, son basamakta ise *isopht* ligantının yapıdan ayrıldığı ve kalan ürünün MnO olduğu belirlenmiştir. (5) Kompleksinin termal bozunması üç basamakta gerçekleşmiştir. Birinci basamakta *akua* ligantı, ikinci basamakta 2-*pyet* ligantı, son basamakta *dipic* ligantının yapıdan ayrıldığı tespit edilmiştir. Deneysel ve teorik hesaplamalarla kalan ürünün CuO olduğu belirlenmiştir. (6) Kompleksinin iki basamaklı bozunmasında, birinci basamakta 2-*pyet* ligantının, ikinci basamakta ise *isopht* ligantının yapıdan uzaklaştığı ve ZnO'ye göre yapılan hesaplamalarda değerlerin uyum içinde olduğu belirlenmiştir.

Sentezlen tüm komplekslerin X-ışını kırınımı verileri incelendiğinde, merkez atomunun koordinasyon geometrisi (1), (2) ve (3) komplekslerinin bozulmuş oktahedral, (4) kompleksinin bozulmuş beşgen çift piramit, (5) ve (6) komplekslerinin bozulmuş karepiramit koordinasyon geometride olduğu tespit edilmiştir. (1), (2) ve (3) Komplekslerinde merkez iyonunun bozulmuş oktahedral koordinasyon geometrisini iki *dipic* ligantından gelen iki azot atomu ve dört oksijen atomu oluşturmuştur. $(4-apyH)^+$ ise tamamlayıcı katyon olarak koordinasyon küresi dışında yer almaktadır. (4) Kompleksinin bozulmuş beşgen çift piramit geometrisinin; trans konumunu 2-*pyet* ligantının hidroksil oksijen atomu ve *akua* ligantının oksijen atomu, düzlem beşgen konumunu da 2-*pyet* ligantının azot atomu ile *isopht* ligantının karboksilat oksijen atomlarının oluşturduğu tespit edilmiştir. (5) Kompleksinde *dipic* ligantının halka azotu ve karboksilat oksijen atomları ile üç dişli, 2-*pyet* ligantının halka azotu üzerinden tek dişli ve *akua* ligantının oksijen atomu ile tek dişli olarak merkezi Cu(II) iyonuna koordine olduğu belirlenmiştir. (6) Kompleksinde üç farklı *isopht* ligantının üç oksijen atomu ile üç dişli ve 2-*pyet* ligantının ise bir azot ve bir oksijen atomu ile çift dişli olarak merkezi Zn(II) iyonuna koordine olduğu belirlenmiştir.

HEMA temelli hazırlanan kontrol hidrojeli ve metal kompleks gömülü hidrojeller

(1-6) için FT-IR spektrumları incelendiğinde 3345-3398 cm⁻¹ aralığındaki O—H germe bandı hidrojenlerin yapısında HEMA'nın bulunduğunu göstermektedir. Tüm hidrojenlerde gözlenen HEMA'ya ait ester grubu O—C=O gerilme titreşimlerine atfedilen pikler 1713-1722 cm⁻¹ dalga boyu aralığında gözlemlenmiştir. 1012-1019 cm⁻¹ dalga boyundaki pikler ise ν (C—O) tek bağ gerilme titreşimleri olarak belirlenmiştir.

Mn, Cu, Zn kompleks gömülü (1-6) hidrojenlerinin termal bozunması iki adımda gerçekleşmiştir. Termal bozunma sıcaklık aralıkları sırasıyla Mn-kompleks (1) hidrojel 20,8 °C-500,3 °C, Cu-kompleks (2) hidrojel için 30,5 °C-461,4 °C, Zn-kompleks (3) hidrojel için 21,1 °C-459,1 °C, Mn-kompleks (4) hidrojel için 26,8-450,1 °C, Cu-kompleks (5) hidrojel için 23,07-462,5 °C, Zn-kompleks (6) hidrojel için 28,23-450,1 °C olduğu termogramdan belirlenmiştir. Yaklaşık 460 °C'de kalan madde miktarlarına bakıldığında; Mn-kompleks (1) hidrojel için % 10,1; Cu-kompleks (2) hidrojel için % 7,3; Zn-kompleks (3) hidrojel için % 7; Mn-kompleks (4) hidrojel için % 13,1; Cu-kompleks (5) hidrojel için % 5; Zn-kompleks (6) hidrojel için % 13,7'dir. Kontrol hidrojelinde % 100 kütle kaybı meydana gelirken metal kompleks gömülü hidrojenlerde kalan kütle değerleri, metal komplekslerin hidrojenlerin yapısında bulunduğunun bir göstergesi olmuştur.

SEM analizi sonucunda kontrol hidrojelin pürüzlü bir yüzeye sahip olduğu görülmüştür. C, O ve N elementlerinin tüm hidrojenlerde bulunduğu EDX analizi ile belirlenmiştir. Mn elementinin hidrojel (1) ve (4)'te, Cu elementinin hidrojel (2) ve (5)'te, Zn elementinin hidrojel (3) ve (6)'da gömülü olduğu tespit edilmiş. Bu veriler, komplekslerin her birinin hidrojele iyi bir şekilde gömüldüğünü doğrulamaktadır.

Sentezlenen kompleks ve ligantların *in vitro* antimikrobiyal aktivitesi agar kuyu difüzyon yöntemi ile araştırılmıştır. 1000 ppm konsantrasyonda kompleks ve ligantların *A.brasiliensis*, *S.crevisiae*'ye karşı antifungal aktivite çalışması yapılmıştır. Kompleks (1-6), *isophth* ve *4-apy* ligantları *A.brasiliensis* ve

S.cerevisiae'ye karşı antifungal aktivite göstermiş olup 12-20 mm aralığında inhibisyon zon çapı ölçülmüştür. 2-pyret ve dipic ligantları 2000/4000 ppm ve kompleks (4-6) 4000 ppm'de *B.cereus*'a karşı antibakteriyal aktivite göstermiş olup 11-18 mm inhibisyon zon çapı ölçülmüştür. *C.albicans*'a karşı yalnızca 2-pyret ligantının antifungal aktivitesi, *E.coli*'ye karşı ise dipic ve kompleks (6)'nın hafif düzeyde antibakteriyal etkisi belirlenmiştir.

Metal kompleks gömülü hidrojellerin, en fazla antifungal ve antibakteriyal aktivite gösterdiği suşların *C.albicans* ve *B.cereus* olduğu belirlenmiştir. Sentezlenen tüm metal kompleks gömülü hidrojellerin *A.brasiliensis* ve *S.cerevisiae* suşlarına karşı gösterdikleri antifungal aktivitenin komplekslere göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Çalışmada hazırlanan hidrojeller sitotoksosite çalışmaları ile biyoyumlulukları kontrol edilerek gelecekteki çalışmalarda; kozmetik, yara iyileşmesi ve ilaç salınımı gibi uygulanabilir malzemeler olarak kullanılabilmesi açısından önem teşkil etmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Braybrook J.H., Hall L.H., Organic Polymer Surfaces For Use In Medicine: Their Formation, Modification, Characterisation And Application Prog. Polymer Sci., 15, 715734, 1990.
- [2] Li S., Dong S., Xu W., Tu S., Yan L., Zhao C., Chen X., Antibacterial hydrogels, Adv. Sci., 5 1700527, 2018.
- [3] Cabral J.D., Antimicrobial polymeric hydrogels, Polym. Hydrogels. Biomater., 153–170, 2016.
- [4] Engkagul V., Sereemasun A., Chirachanchai S., One pot preparation of chitosan/hyaluronic acid-based triple network hydrogel via in situ click reaction, metal coordination and polyion complexation in water, Carbohydr. Polym. 200, 616–623, 2018.
- [5] Gwon K., Han I., Lee S., Kim Y., Lee D.N., Novel metal–organic framework-based photocrosslinked hydrogel system for efficient antibacterial applications ACS Appl. Mater. Interfaces 12, 20234–20242, 2020.
- [6] Wahid F., Zhong C., Wang H.S., Hu X.H., Chu L.Q., Recent advances in antimicrobial hydrogels containing metal ions and metals/metal oxide nanoparticles, Polymers 9, 636, 2017.
- [7] Shi L., Ding P., Wang Y., Zhang Y., Ossipov D., Hilborn J., Self-Healing Polymeric Hydrogel Formed by Metal–Ligand Coordination Assembly: Design, Fabrication, and Biomedical Applications, Macromol. Rap. Commun., 40, 1800837, 2019.
- [8] Khare E., Holten-Andersen N., Buehler M.J., Transition-metal coordinate bonds for bioinspired macromolecules with tunable mechanical properties, Nat. Rev. Mater., 6(5), 421–436, 2021.
- [9] Sun W., Xue B., Fan Q., Tao R., Wang C., Wang X., Cao Y., Molecular engineering of metal coordination interactions for strong, tough, and fast-recovery hydrogels, Sci. Adv., 6, eaaz9531, 2020.

- [10] Luo M., Wang Y., Xie C., Lei B., Multiple coordination-derived bioactive hydrogel with proangiogenic hemostatic capacity for wound repair, *Adv. Health. Mater.*, 11, 2200722, 2022.
- [11] Aliabadi A., Motieiyan E., Hosseinabadi F., Ghadermazi M., Abdolmaleki S., One-pot synthesis, crystallographic characterization, evaluation as in vitro antibacterial and cytotoxic agents of two mercury(II) complexes containing pyridine dicarboxylic acid derivatives, *J. Mol. Struct.*, 1226, 129405, 2021.
- [12] Abdolmaleki S., Ghadermazi M., Aliabadi A., Study on electrochemical behavior and in vitro anticancer effect of Co(II) and Zn(II) complexes containing pyridine-2,6-dicarboxylate, *Inorg. Chim. Acta*, 527, 120549, 2021.
- [13] Hfidhi N., Bkhairia I., Atoui D., Boonmak J., Nasri M., Salem R.B., Naïli H., Catalytic and biological valorization of a supramolecular mononuclear copper complex based 4-aminopyridine, *Appl. Organomet. Chem.*, 33(4) e4793, 2019.
- [14] Hosseinzadeh B., Ahmadi M., Coordination geometry in metallo-supramolecular polymer networks, *Coor. Chem. Rev.*, 471, 214733, 2022.
- [15] Chen X.M., Assembly chemistry of coordination polymers, *Mod. Inorg. Synth. Chem.*, 207-225, 2011.
- [16] Wells, A.F., Structural inorganic chemistry,. Oxford University Press, USA, 2012.
- [17] Aycan T., Paşaoğlu H., Kobalt (II)-izofitalat içeren bir boyutlu polimerin sentezi, yapısal ve spektral olarak incelenmesi. Ekin Yayınevi, 177-193, 2019.
- [18] Panina N.S., Belyaev A.N., Simanova S.A, Carboxylic acids and their anions. Acid and ligant properties *Russ. J. Gen. Chem.*, 72, 91-94, 2002.
- [19] Elvan Sayın, Bazı Geçiş Metallerinin 2-Piridinetanol ve 2-Piridinmetanol Ligantları ile Siyanür Komplekslerinin Sentezi ve Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 2015.
- [20] Sharif S., Saeed M., Dege N., Bano R., Gilani M. A., Şahin O., Ahmad S., Ch R.A., Solvothermal synthesis, crystal structure, thermal, magnetic properties and DFT computations of a ytterbium (III) complex derived from pyridine-2, 6-dicarboxylic acid, *J. Mol. Struct.*, 1260, 132877, 2022.

- [21] Suku S., Ravindran R., Synthesis, characterization and antimicrobial studies of 1d hetero-bimetallic coordination polymers of pyridine-2,6-dicarboxylic acid with iron and alkaline earth metals, *J. Mol. Struct.*, 1252, 132083, 2022.
- [22] Aliabadi A., Zangeneh M., Izadi Z., Badzohre M., Ghadermazi M., Marabello D., Bagheri F., Farokhi A., Elham Motieian E., Abdolmaleki S., Green synthesis, X-ray crystal structure, evaluation as in vitro cytotoxic and antibacterial agents of a new Zn (II) complex containing dipicolinic acid, *J. Mol. Struct.*, 1247, 131327, 2022.
- [23] Cai M., Chen J., Taha M., Synthesis, structures and antibacterial activities of two complexes of yttrium (III) with 2,6-pyridinedicarboxylate, *Inorg. Chem. Commun.*, 13(1), 199-202, 2010.
- [24] Zhang L.P., Wan Y.H., Jin L.P., Hydrothermal synthesis and crystal structure of neodymium (III) coordination polymers with isophthalic acid and 1, 10-phenanthroline, *Polyhedron*, 22(7), 981-987, 2003.
- [25] Pahuja A., Jeyakumar T.C., Paularokiadoss F., Structural analysis and chemical descriptors analysis of 4-aminopyridine adsorbed on M₄ (M = Co, Ni, Cu) clusters: A DFT study, *Vietnam J. Chem.* 60(3), 376–388, 2022.
- [26] Kartal Z., Şahin O., The synthesis of heteroleptic cyanometallate aminopyridine complexes and an investigation into their structural properties with various spectroscopic methods, *J. Mol. Struct.* 1227, 129514, 2021.
- [27] Chitra R., Choudhury R.R., Capet F., Roussel P., Bhatt P., Crystal structure of 4-aminopyridinium 3-(4-aminopyridinium) succinate tetra hydrate: A new salt from 4-aminopyridine and maleic acid crystallization, *J. Mol. Struct.*, 1234, 130142, 2021.
- [28] Lah N., Leban I., Three new copper (II) halides with simple pyridine alcohols, *Struct. Chem.*, 21, 263-267, 2010.
- [29] Trdin M., Bergant V., Leban I., Lah N., Two concomitant polymorphs of monomeric nickel acetate with 2-pyridineethanol, *Acta Chim. Slov.*, 59(3), 2012.
- [30] Nie F.M., Lu F., Chen J., Yang Y.L., Synthesis, crystal structures and magnetic properties of the copper (II) complexes containing isophthalate anion as coligand, *Inorg. Chim. Acta.*, 362(11), 4198-4204, 2009.

- [31] Mohan R.D., Sukumaran A., Das A.S., Anil A., Gopakumar A., Saranya P., Parvathi S.S., Synthesis, single crystal X ray diffraction analysis and thermogravimetric studies of a novel Cu(II) based metal organic frame work from isophthalate and pyridine linkers, Mater. Today: Proc., 49, 2428-2432, 2022.
- [32] Razmara Z., Eigner V., Dusek M., Hydrothermal synthesis and crystal structure of a new organic-inorganic magnesium complex for the removal of tetracycline, J. Mol. Struct., 1224, 129315, 2021.
- [33] Li Q., Cui Y.Z., Wang J.J., Li C.B., Experimental and computation studies of a Zn(II) coordination complex with isophthalic acid and benzimidazole as ligands, J. Mol. Struct., 1273, 134290, 2023.
- [34] Deng Z.P., Zhang Z.Y., Huo L.H., Ng S.W., Zhao H., Gao S., Syntheses, crystal structures and properties of transition metal coordination polymers based on isophthalic acid and flexible bis (pyridyl) ligant with unsymmetrical spacer: influence of metal cations, ligant conformations and coordination modes, Cryst. Eng. Comm., 14(20), 6548-6558, 2012.
- [35] Tella A.C., Obaleye J.A., Olawale M.D., Ngororabanga, J.M.V., Ogunlaja A.S., Bourne S.A., Synthesis, crystal structure, and density functional theory study of a zinc (II) complex containing terpyridine and pyridine-2,6-dicarboxylic acid ligands Analysis of the interactions with amoxicillin, C.R. Chim., 22(1), 3-12, 2019.
- [36] Pereira A.G.B., Rodrigues F.H.A., Paulino A.T., Martins A.F., Fajardo A.R., Recent advances on composite hydrogels designed for the remediation of dye-contaminated water and wastewater, J. Cleaner Prod., 284, 124703, 2021.
- [37] Karakoyun, N., Değerli Metallerin Sulu Ortamlardan Seçimli Olarak Kazanımı İçin p(n-HMa-ko-ATU) Hidrojelleri, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2012.
- [38] Bayraktar İ., Manyetik Hidrojellerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi, Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2013.
- [39] Ahmed E.M., Hydrogel: preparation, characterization, and applications J. Adv. Res., 6(2), 105-121, 2015.
- [40] Akar E., Aktif Polimerlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2012.

- [41] Camishra, A., Pande, P.P., Polymer hydrogels and their applications, *Int. J. Mater. Sci.*, 12 (1): 11-14, 2017.
- [42] Durukan H.B., Kimyasal Çapraz Bağlı Akrilamid/Sitrakonik Asit/Sodyum Akrilat Terpolimerlerinin Hazırlanışı, Karakterizasyonu ve Soğurum Özelliklerinin Araştırılması, Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2007.
- [43] Kırıştı T., Sodyum Metakrilat İçeren Çapraz Bağlı Akrilamid Esaslı Kopolimerlerinin Hazırlanışı, Karakterizasyonu ve Biyopotansiyel Kullanım Kapasitelerinin Araştırılması, Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2008.
- [44] Ali A., Ahmed S., Recent advances in edible polymer based hydrogels as sustainable alternative to conventional polymers, *J. Agric. Food Chem.*, 66 (27), 6940-6967, 2018.
- [45] Ju H., Zhu Q.L., Zuo M., Liang S., Du M., Zheng Q., Wu, Z.L., Toughening Hydrogels by Forming Robust Hydrazide-Transition Metal Coordination Complexes, *Chem. Eur. J.*, 29(38), e202300969, 2023.
- [46] Khare E., Holten-Andersen N., Buehler M.J., Transition-metal coordinate bonds for bioinspired macromolecules with tunable mechanical properties, *Nat. Rev. Mater.* 6(5), 421-436, 2021.
- [47] Tang Y., Xu H., Wang X., Dong S., Guo L., Zhang S., Xu C., Advances in preparation and application of antibacterial hydrogels, *J. Nanobiotechnol.*, 21(1), 300, 2023.
- [48] Go K., Kim S., Kim M., Choi H., Jung S.H., Jung, J.H., Metal-triggered supramolecular hydrogels based on bipyridine ligand possessing hydrazine moieties with metal ions, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 45(3), 243-246, 2024.
- [49] Wang G., Hao C., Chen C., Kuang H., Xu C., Xu L., Six-pointed star chiral cobalt superstructures with strong antibacterial activity, *Small*, 18(39), 2204219, 2022.
- [50] Gwon K., Han I., Lee S., Kim Y., Lee D.N., Novel metal-organic framework-based photocrosslinked hydrogel system for efficient antibacterial applications, *ACS App. Mater. Interfaces*, 12(18), 20234-20242, 2020.

- [51] Wahid F., Wang H.S., Zhon, C., Chu L.Q., Facile fabrication of moldable antibacterial carboxymethyl chitosan supramolecular hydrogels cross-linked by metal ions complexation, *Carbohydr. Polym.*, 165, 455-461, 2017.
- [52] Mohammadhashemi Z., Zohuriaan-Mehr M.J., Jahanmardi R., Antibacterial activity induction into superabsorbent hydrogel via Schiff-base-metal coordination modification, *Polym. Bull.*, 80(7), 8045-8065, 2023.
- [53] Zhang Y., Yang D., Guo W., Zhang F., Lin H., Yu K., Qu F., A multifunctional hydrogel dressing with antibacterial properties for effective wound healing, *Dalton Trans.*, 51(17), 6817-6824, 2022.
- [54] Cong Y., Zhang T., Li H., Pan J., Qiu J., Ho(III)-coordination complex: fluorescence performances and combined with captopril-hydrogels against glioma, *J. Fluoresc.*, 1-7, 2024.
- [55] Shahırdavarpanah S., Antimikrobiyal Ajan Salan Hidrojel Bazlı Doku Geniřleticilerin Geliştirilmesi, Hacettepe Üviversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2015.
- [56] Wintermantel E., Mayer J., Blum J., Eckert K.L., Luscher P., Mathey M., Tissueengineering scaffolds using superstructures *Biomaterials*, 17, 83-91, 1996.
- [57] Yeltekin ř., Kemosensör Florofor Katkılanmış Hidrojellerin Optik Özelliklerinin ve Akrilamid Bazlı Hidrojellerin Hazırlanmasında Kosolvent Etkisinin İncelenmesi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2021.
- [58] Sheldrick G.M., Crystal structure refinement with SHELXL, *Acta Cryst.*, 3–8, 2015.
- [59] Spek A.L., PLATON SQUEEZE: a tool for the calculation of the disordered solvent contribution to the calculated structure factors *Acta Cryst.* C71, 9–18, 2015.
- [60] Günay H., Bazı Geçiş Metallerinin Karışık Liganlı 5-Aminoizoftalat Komplekslerinin Sentezi, Spektroskopik, Termik Ve Yapısal Özelliklerinin Araştırılması, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2011.
- [61] Drahoř B., Herchel R., Trávníček Z., Structural and magnetic properties of heptacoordinated Mn^{II} complexes containing a 15-membered pyridine-

based macrocycle and halido/pseudohalido axial coligands, RSC Adv., 6(41), 34674-34684. 2016.

- [62] Büyükkıdan N., İlkimen H., Bozyel S., Sarı M., Gülbandır A., 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.
- [63] İlkimen H., 2-Aminobenzotiyazol Türevlerinin 2,6-Pridindikarboksilik Asit İle Tuzlarının Hazırlanması, Bunların Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezlenmesi, Yapılarının Aydınlatılması ve Kullanım Alanlarının Araştırılması, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 2013.
- [64] Kato M., Jonassen H.B., Fanning J.C., Copper (II) complexes with subnormal magnetic moments, Chem. Rev., 64(2), 99-128. (1964).
- [65] Ghorai S., Sarmah A., Roy R.K., Tiwari A., Mukherjee C., Effect of geometrical distortion on the electronic structure: synthesis and characterization of monoradical-coordinated mononuclear Cu(II) complexes, Inorg. Chem., 55(4), 1370-1380, 2016.
- [66] Yenikaya C., Poyraz M., Sarı M., Demirci F., İlkimen H., Büyükgüngör O., Synthesis, characterization and biological evaluation of a novel Cu(II) complex with the mixed ligands 2,6-pyridinedicarboxylic acid and 2-aminopyridine, Polyhedron, 28(16), 3526-3532, 2009.
- [67] Derikvand Z., Dorosti N., Hassanzadeh F., Shokrollahi A., Mohammadpour Z., Azadbakht A., Three new supramolecular compounds of copper (II), cobalt (II) and zirconium (IV) with pyridine-2,6-dicarboxylate and 3,4-diaminopyridine, solid and solution states studies, Polyhedron, 43(1), 140-152, 2012.
- [68] Nakamoto, K., Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds. fifth Edition, John Wiley and Sons, Inc., New York, 74-77. 1997.
- [69] Bardak F., Karaca C., Bilgili S., Atac A., Mavis, T., Asiri, A.M., Kose E., Conformational, electronic, and spectroscopic characterization of isophthalic acid (monomer and dimer structures) experimentally and by DFT, Spectrochim. Acta, Part A, 165, 33-46, 2016.
- [70] Siddiqui N., Javed S., Quantum computational, spectroscopic investigations on ampyra (4-aminopyridine) by df t/td-df t with different solvents and molecular docking studies, J. Mol. Struct., 1224, 129021, 2021.

- [71] Altay A., Caglar S., Caglar B., Sahin Z.S., Novel silver (I) complexes bearing mefenamic acid and pyridine derivatives: Synthesis, chemical characterization and in vitro anticancer evaluation, *Inorg. Chim. Acta*, 493, 61-71, 2019.
- [72] Majee, P., Daga, P., Singha, D.K., Saha, D., Mahata, P., Mondal, S.K. A lanthanide doped metal-organic framework demonstrated as naked eye detector of a trace of water in organic solvents including alcohols by monitoring the turn-on of luminescence, *J. Photochem. Photobiol., A*, 402, 112830, 2020.
- [73] Devereux M., McCann M., Leon V., Geraghty M., McKee V., Wikaira J. Synthesis and biological activity of manganese (II) complexes of phthalic and isophthalic acid: X-Ray crystal structures of $[\text{Mn}(\text{ph})(\text{Phen})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Mn}(\text{Phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{Isoph})_2(\text{Phen})12\text{H}_2\text{O}$ and $\{[\text{Mn}(\text{Isoph})(\text{bipy})]_4\cdot 2.75 \text{ biby}\}_n$ (phH₂= Phthalic Acid; isoph= Isophthalic Acid; phen= 1,10-Phenanthroline; bipy= 2,2-Bipyridine), *Met.-Based Drugs*, 7(5), 275-288, 2000.
- [74] Jiang Y., Xu J., Zhu Z., Jiang C., Ma L., Wang H., Fan Y., Manganese-organic framework assembled by 5-((4'-(tetrazol-5''-yl) benzyl)oxy) isophthalic acid: A solvent-free catalyst for the formation of carbon-carbon bond, *Inorg. Chim. Acta*, 510, 119735, 2020.
- [75] Li Q., Cui Y.Z., Wang J.J., Li C.B., Experimental and computation studies of a Zn(II) coordination complex with isophthalic acid and benzimidazole as ligands *J. Mol. Struct.*, 1273, 134290, 2023.
- [76] Uhrecký R., Padělková Z., Moncol J., Koman M., Titiš J., Boča R., Synthesis, crystal structure, spectra and magnetic properties of new manganese (III) and iron (III) dipicolinate complexes *Polyhedron*, 56, 9-17, 2013.
- [77] Heydari R., Motieiyan E., Aliabadi A., Abdolmaleki S., Ghadermazi M., Yarmohammadi N., Synthesis, crystallographic studies, electrochemical and in vitro cytotoxicity properties of two Mn(II) and U(IV) complexes containing dipicolinic acid and 4-dimethylaminopyridine, *Polyhedron*, 181, 114477, 2020.
- [78] Deng D., Liu P., Fu W., Li L., Yang F., Ji B., Metal-organic open frameworks with one-dimension channels assembled with pyridine 2,6-dicarboxylic acid and N-containing auxiliary ligands: Syntheses, crystal structures, and physical characterization, *Inorg. Chim. Acta*, 363(5), 891-898, 2010.

- [79] van Albada G.A., Ghazzali M., Al-Farhan K., Bouwman E., Reedijk J., Three new pyridine-2,6-dicarboxylate copper (II) compounds with coordinated pyridine-based ligands: Synthesis, characterisation and crystal structures, *Polyhedron*, 30(16), 2690-2696, 2011.
- [80] Zhang G.C., Chen S.P., Yang Q., Gao S.L., Thermochemistry on $K_2[M(DPA)_2] \cdot 7H_2O$ (s) (M=Cu and Ni, H_2DPA pyridine-2,6 dicarboxylic acid), *Thermochim. Acta*, 518(1-2), 66-71, 2011.
- [81] Mistri S., Zangrando E., Manna S.C., Cu(II) complexes of pyridine-2,6-dicarboxylate and N-donor neutral ligands: Synthesis, crystal structure, thermal behavior, DFT calculation and effect of aromatic compounds on their fluorescence *Inorg. Chim. Acta*, 405, 331-338, 2013.
- [82] Pramanik S., Konar S., Chakraborty K., Pal T., Das S., Chatterjee S., Pathak S., Investigation of electrical conductance properties, non-covalent interactions and TDDFT calculation of a newly synthesized copper (II) metal complex, *J. Mol. Struct.*, 1206, 12766, 2020.
- [83] Haghighi M., Zare L.B., Ghiasi M., Biodiesel production from *Spirulina* algae oil over $[Cu(H_2PDC)(H_2O)_2]$ complex using transesterification reaction: Experimental study and DFT approach, *Chem. Eng. J.*, 430, 132777, 2022.
- [84] Addison A.W., Rao T.N., Reedijk J., van Rijn J., Verschoor G.C., Tau-descriptor for 5-coordination., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1349-1356. 1984.
- [85] Uçar İ., Karabulut B., Bulut A., Büyükgüngör O., Synthesis, structure, spectroscopic and electrochemical properties of (2-amino-4-methylpyrimidine)-(pyridine-2, 6-dicarboxylato) copper (II) monohydrate, *J. Mol. Struct.*, 834, 336-344, 2007.
- [86] Wang M., Huang H., Ma X., Huang C., Peng X., Copper metal-organic framework embedded carboxymethyl chitosan-g-glutathione/polyacrylamide hydrogels for killing bacteria and promoting wound healing, *Int. J. Biol. Macromol.*, 187, 699-709, 2021.
- [87] Zhang Y., Yang D., Guo W., Zhang F., Lin H., Yu K., Qu F., A multifunctional hydrogel dressing with antibacterial properties for effective wound healing, *Dalton Trans.*, 51(17), 6817-6824, 2022.

ÖZGEÇMİŞ

1988 yılında Antakya’da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Antakya merkezde bulunan Hatay Nizamettin Özkan İlköğretim Okulunda tamamladı. 2005 yılında Hüseyin Özbuğday Lisesi’nden mezun oldu. 2008 yılında başladığı Dicle Üniversitesi Kimya Bölümü’nü 2013 yılında yatay geçiş yaptığı Mustafa Kemal Üniversitesi Kimya Bölümü’nde bitirdi. 2014 yılında Giresun Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Anorganik Kimya Anabilim Dalında başladığı lisansüstü öğrenimini 2016 yılında tamamladı. Halen Giresun Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında Öğretim Görevlisi olarak görev yapmaktadır.