



**PİRAZİN-2,3-DİKARBOKSİLİK ASİT VE ANİLİN-2,5-DİSÜLFONİK ASİDİN  
HETEROHALKALI BİLEŞİKLERLE METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ,  
YAPILARININ AYDINLATILMASI VE BİYOLOJİK AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ**

(Yüksek Lisans Tezi)

**Seher KAYA**

Kütahya-2023

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

Yüksek Lisans Tezi

**PIRAZİN-2,3-DİKARBOKSİLİK ASİT VE ANİLİN-2,5-DİSÜLFONİK  
ASİDİN HETEROHALKALI BİLEŞİKLERLE METAL KOMPLEKSLERİNİN  
SENTEZİ, YAPILARININ AYDINLATILMASI VE BİYOLOJİK  
AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ**

Danışman:  
Doç. Dr.Nurgün BÜYÜKKIDAN

Hazırlayan:  
Seher KAYA

Kütahya-2023

## Kabul ve Onay

Kimya Ana bilim dalında, 801912110109 öğrenci numaralı, Seher KAYA'nın hazırlamış olduğu "Pirazin-2,3-Dikarboksilik Asit ve Anilin-2,5-Disülfonik Asidin Heterohalkalı Bileşiklerle Metal Komplekslerinin Sentezi, Yapılarının Aydınlatılması ve Biyolojik Aktivitelerinin İncelenmesi" başlıklı yüksek lisans tez çalışması ile ilgili tez savunma sınavı jüri tarafından yapılmış ve adayın tezinin OY BİRLİĞİ / OY ÇOKLUĞU ile kabul edilmesine karar verilmiştir.

18/01/2023

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

İmza

Doç. Dr. Arif KOLAY

Enstitü Müdürü

## **Bilimsel Etik Bildirimi**

Yüksek Lisans tezi olarak hazırladığım “Pirazin-2,3-dikarboksilik Asit ve Anilin-2,5-disülfonik Asidin Heterohalkalı Bileşiklerle Metal Komplekslerinin Sentezi, Yapılarının Aydınlatılması ve Biyolojik Aktivitelerinin İncelenmesi” adlı çalışmanın öneri aşamasından sonuçlandığı aşamaya kadar geçen süreçte bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle uyduğumu, tez içindeki tüm bilgileri bilimsel ahlak ve gelenek çerçevesinde elde ettiğimi, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığımı, bu çalışmada doğrudan veya dolaylı olarak yaptığım her türlü alıntıya kaynak gösterdiğimi ve yararlandığım eserlerin kaynakçada gösterilenlerden oluştuğunu beyan ederim.

18/01/2023

Seher KAYA

## Özgeçmiş

### Kişisel Bilgiler

**Adı Soyadı:** Seher KAYA

### Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Lise	Borsa İstanbul Mesleki ve Teknik Anadolu Lisesi	2012
Lisans	Çankırı Karatekin Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü	2017
Yüksek Lisans	Dumlupınar Üniversitesi İş Sağlığı ve Güvenliği Bölümü	2019

### Yabancı Dil

İngilizce

### Yayınlar

Büyükkıdan N., İlkimen H., **Kaya S.**, Sarı M and Gülbandır A. Two New Proton Transfer Salts of Benzo[d]thiazol-2-amine with Different Aromatic Acids. Journal of Chemical Crystallography, (2022), <https://doi.org/10.1007/s10870-022-00974-w>.

### Bildiriler

- Kaya S.**, Büyükkıdan N., İlkimen H., Sarı M. Synthesis, Characterization and Investigation of Biological Activities of Proton Transfer Salts of 2-Aminobenzothiazole with Aromatic Acids, page 140. International Dumlupınar Science and Mathematics Congress. 5-7 September 2022, Kütahya, Türkiye (Sözlü Sunum).
- Kaya S.**, Büyükkıdan N., İlkimen H., Sarı M. Synthesis and Characterization of 4,4'-(ethane-1,2-diyl)bis(pyridin-1-ium)pyrazine-2,3-dicarboxylate and Its Cu(II) Complex, page 144. International Dumlupınar Science and Mathematics Congress. 5-7 September 2022, Kütahya, Türkiye (Sözlü Sunum).
- Kaya S.**, Büyükkıdan N., İlkimen H., Synthesis and Characterization of Proton Transfer Salts and Metal Complexes of Dicarboxylic Acids with Aromatic Bases, page 145. IV. International Turkic World Congress on Science and Engineering 23-24 June 2022, Niğde – Türkiye (Sözlü Sunum).

## **Projeler**

N. Büyükkıdan (Yürütücü), S. Kaya (Araştırmacı), Pirazin-2,3-dikarboksilik Asit ve piridin-2,6-dikarboksilik Asit ile Dipiridin Türevlerinin Proton Transfer Tuzları ve Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi, Yapılarının Aydınlatılması ve Biyolojik Özelliklerinin İncelenmesi. Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Araştırma Fonu, Hızlı Destek Projesi (HZP), (Proje No: 2021-42).



## ÖZET

### PIRAZİN-2,3-DİKARBOKSİLİK ASİT VE ANİLİN-2,5-DİSÜLFONİK ASİDİN HETEROHALKALI BİLEŞİKLERLE METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, YAPILARININ AYDINLATILMASI VE BİYOLOJİK AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ

KAYA, Seher

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı  
Tez Danışmanı: Doç.Dr. Nurgün BÜYÜKKIDAN  
Ocak, 2023 95 sayfa

Bu tez kapsamında, iki tane yeni proton transfer tuzu ve altı tane de yeni metal kompleksi sentezlenmiştir.  $(\text{HABT})_2^+(\text{ADSA})^{2-} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1) tuzu anilin-2,5-disülfonik asit ( $\text{H}_2\text{ADSA}$ ) ve 2-aminobenzotiyazol'ün (ABT) reaksiyonundan ve  $(\text{H}_2\text{BPE})^{2+}(\text{PDA})^{2-}$  (2) tuzu ise pirazin-2,3-dikarboksilik asit (PDA) ve 1,2-bis(4-piridil)etan'ın (BPE) reaksiyonundan elde edilmiştir. Sentezlenen komplekslerden üç tanesi  $\{(\text{H}_2\text{BPE})[\text{Fe}(\text{PDA})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\}$  (3),  $\{(\text{H}_2\text{BPE})[\text{Ni}(\text{PDA})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\}$  (4),  $\{(\text{H}_2\text{BPE})\{[\text{Cu}(\text{PDA})_2]\}_n\}$  (5) proton tuzu 2'den sentezlenirken diğer üç tanesi  $\{[\text{Co}(\text{DP})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ADSA})\}$  (6),  $\{[\text{Ni}(\text{DP})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ADSA})\}$  (7) ve  $\{[\text{Zn}(\text{DP})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ADSA})\}$  (8) karışık ligandlı olarak hidrotermal yöntemle sentezlenmiştir. Sentezlenen tuzların (1 ve 2) yapıları  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR, FTIR ve UV-Vis ve elementel analiz yöntemleri ile komplekslerin (3-8) yapıları karakterize edilmiştir. Bunlara ilave olarak  $\{(\text{HABT})_2^+(\text{ADSA})^{2-}\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1) proton transfer tuzunun ve  $\{(\text{H}_2\text{BPE})\{[\text{Cu}(\text{PDA})_2]\}_n\}$  (5) kompleksinin molekül yapısı tek kristal X-ışını kırınımı yöntemi ile belirlenmiştir. Bileşiklerin antibakteriyel özellikleri; *Bacillus subtilis*, *Listeria monocytogenes* (ATCC 7644), *Enterococcus faecalis* (ATCC 29212), *Staphylococcus aureus* (NRRL B-767), *Escherichia coli* (ATCC 25922) ve *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 27853) bakterilerine ve antifungal özellikleri de *Candida albicans* (F89) mayasına karşı test edilmiştir. Bileşiklerin antibakteriyel aktiviteleri, referans bileşikleri olan Levofloksasin, Sefepim ve Vankomisin ile antifungal aktiviteleri ise antifungal referans bileşiği olan Flukanazol ile kıyaslanmıştır. Antimikrobiyal test sonuçlarından, yeni sentezlenen bileşiklerin bakteri ve maya mikroorganizmalarına karşı aktivite gösterdikleri tespit edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Anilin-2,5-disülfonik Asit, Pirazin-2,3-dikarboksilik Asit, 1,2-bis(4-piridil)etan, 2-aminobenzotiyazol ve 4,4'-bipiridin.

## ABSTRACT

### SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND INVESTIGATION OF BIOLOGICAL ACTIVITIES OF METAL COMPLEXES OF PYRAZINE-2,3-DICARBOXYLIC ACID AND ANILINE-2,5-DISULFONIC ACID WITH HETEROCYCLIC COMPOUNDS.

**KAYA, Seher**

**Master Thesis, Department of Chemistry**

**Thesis Supervisor: Assist. Doc. Dr. Nurgün BÜYÜKKIDAN**

**January, 2023. 95 pages**

In this thesis, two new proton transfer salts and six new metal complexes were synthesized. The  $(\text{HABT})_2^+(\text{ADSA})_2^{2-} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**1**) salt was derived from the reaction of aniline-2,5-disulfonic acid ( $\text{H}_2\text{ADSA}$ ) and 2-aminobenzothiazole (ABT) and the  $(\text{H}_2\text{BPE})_2^+(\text{PDA})_2^{2-}$  (**2**) salt is derived from the reaction of pyrazine-2,3 dicarboxylic acid (PDA) and 1,2-bis(4 pyridyl)ethane (BPE). Three of the synthesized complexes  $\{(\text{H}_2\text{BPE})[\text{Fe}(\text{PDA})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (**3**),  $(\text{H}_2\text{BPE})[\text{Ni}(\text{PDA})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (**4**),  $(\text{H}_2\text{BPE})\{[\text{Cu}(\text{PDA})_2]\}_n$  (**5**)} is synthesized from proton salt **2**, while the other three are  $\{[\text{Co}(\text{DP})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ADSA})$  (**6**),  $[\text{Ni}(\text{DP})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ADSA})$  (**7**) and  $[\text{Zn}(\text{DP})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ADSA})$  (**8**)} were synthesized as mixed ligand by the hydrothermal method. The structures of the synthesized salts (**1** and **2**) were determined by  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR, FTIR and UV-Vis and elemental analysis methods, and the structures of the complexes (**3-8**) were characterized by spectral (FTIR, UV-Vis and FTIR), magnetic susceptibility and elemental analysis methods. In addition to these, the molecular structure of  $\{(\text{HABT})_2^+(\text{ADSA})_2^{2-}\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**1**) proton transfer salt and  $(\text{H}_2\text{BPE})\{[\text{Cu}(\text{PDA})_2]\}_n$  (**5**) complex were determined by single crystal X-ray diffraction method. The antibacterial properties of the compounds were tested against *Bacillus subtilis*, *Listeria monocytogenes* (ATCC 7644), *Enterococcus faecalis* (ATCC 29212), *Staphylococcus aureus* (NRRL B-767), *Escherichia coli* (ATCC 25922) and *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 27853) bacteria and their antifungal properties were tested against *Candida albicans* (F89) fungus. From the antimicrobial test results, it was determined that the newly synthesized compounds showed activity against bacteria and yeast microorganisms.

**Keywords:** Aniline-2,5-disulfonic Acid, Pyrazine-2,3-dicarboxylic Acid, 1,2-bis(4-pyridyl)ethane, 2-aminobenzothiazole and 4,4'-bipyridine.

## ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca bilimsel çalışma yöntemleri, disiplini ve planlı çalışması ile bana her zaman örnek olan, bilimsel çalışma isteği, kararlılığı ve azmi kazandıran, değerli bilgi ve tecrübesini her anlamda benimle paylaşan, tezimin her aşamasında bana büyük destek veren, manevi desteğini her zaman yanımda hissettiğim değerli hocam Doç. Dr. Nurgün BÜYÜKKIDAN'a sonsuz teşekkür ederim.

Lisansüstü eğitim hayatımda bilgi ve tecrübesini benimle paylaşan ve bana destek olan, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Prof. Dr. Cengiz YENİKAYA'ya ve tez çalışmalarım sırasında bana bu çalışma olanağını sağlayan Kimya Bölüm Başkanlığına teşekkür ederim

Bu çalışmanın yürütülmesi sürecinde bana destek veren, bilgi ve hoşgörülerinden her zaman yararlandığım hocalarım Dr. Öğr. Üyesi Halil İLKİMEN'e ve Dr. Öğr. Üyesi Bülent BÜYÜKKIDAN'a teşekkür ederim.

Kristallerin X-ışınları tek kristal yöntemi ile yapılarının aydınlatılmasında, kristal verilerinin toplanmasında, değerlendirilmesinde ve yorumlanmasında katkıda bulunan Sinop Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Fakültesi, İş Sağlığı Ve Güvenliği Bölümü, İş Sağlığı Ve Güvenliği Anabilim Dalı Öğretim Üyesi Doç. Dr. Onur ŞAHİN'e, Gazi Üniversitesi, Gazi Eğitim Fakültesi, Matematik ve Fen Bilimleri Eğitimi Anabilim Dalı Öğretim Üyesi Prof. Dr. Musa SARI'ya teşekkür ederim.

FT-IR analizlerinin yapılması sırasında emeği geçen Kütahya Dumlupınar Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Öğretim Üyesi Prof. Dr. Zeki KARTAL ve Prof. Dr. Huriye Senem AYDOĞU'ya teşekkür ederim.

Aktivite çalışmalarımın yapılmasında ve yorumlanmasında katkı sağlayan Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Ziraat Mühendisliği, Gıda Mühendisliği Bölümü, Öğretim Üyesi Dr. Öğr. Üyesi Aysel GÜLBANDILAR'a teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca beni destekleyen, varlığını her zaman yanımda hissettiğim eşim Ömer Faruk Kaya'a, beni bugünlere getiren, hep yanımda olan, annem ve babama sonsuz teşekkür ederim.

18/01/2023

Seher KAYA

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	V
ABSTRACT .....	VI
TABLolar LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	XIV
GİRİŞ.....	1

### BİRİNCİ BÖLÜM

#### KURAMSAL TEMELLER

1.1. PROTON TRANSFER TUZLARI.....	4
1.2. KARBOKSİLİK ASİTLER .....	6
1.2.1. Pirazin-2,3 Dikarboksilik Asit.....	6
1.2.1.1. Pirazin-2,3 dikarboksilik asit ile ilgili yapılan çalışmalar .....	8
1.2.2. Anilin-2,5-Disülfonik Asit.....	13
1.2.2.1. Anilin-2,5-disülfonik asitin ile ilgili yapılan çalışmalar .....	14
1.2.3. 1,2-Bis(Piridin-4-İl)Etan ve 1,2-Bi(Piridin) .....	15

### İKİNCİ BÖLÜM

#### MATERYAL VE METOT

2.1. DENEYSEL ÇALIŞMA .....	21
2.1.1. Materyal.....	21
2.1.2. Yöntem .....	21
2.1.2.1. Proton transfer tuzlarının sentezi .....	21
2.1.2.1.1. (HABT) <sub>2</sub> <sup>+</sup> (ADSA) <sup>2-</sup> . 2H <sub>2</sub> O (1) proton transfer tuzunun sentezi.....	21
2.1.2.1.2. (H <sub>2</sub> BPE) <sup>2+</sup> (PDA) <sup>2-</sup> (2) proton transfer tuzunun sentezi .....	22
2.1.2.2. Metal komplekslerinin sentezi .....	23
2.1.2.2.1. (H <sub>2</sub> BPE)[M(PDA) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] {M = Fe(II) (3) ve Ni(II) (4)}	
ve (H <sub>2</sub> BPE){[Cu(PDA) <sub>2</sub> ]} <sub>n</sub> (5) komplekslerinin sentezi.....	23
2.1.2.2.2. (H <sub>2</sub> BPE){[Cu(PDA) <sub>2</sub> ]} <sub>n</sub> (5) kompleksinin sentezi için ikinci yöntem	24

2.1.2.2.3. $[M(DP)_2(H_2O)_4](ADSA)$ {M = Co(II) (6), Ni(II) (7) ve Zn(II) (8)} komplekslerinin sentezi .....	25
2.1.2.3. Tek Kristal X-Işını Çalışmaları.....	25
2.1.2.4. Antimikrobiyal Aktivite.....	26

## ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

### BULGULAR VE TARTIŞMA

<b>3.1. BULGULAR VE TARTIŞMA .....</b>	<b>29</b>
3.1.1. $(HABT)_2^+(ADSA)^{2-} \cdot 2H_2O$ (1) proton transfer tuzunun molekül yapısı .....	29
3.1.2. $(HABT)_2^+(ADSA)^{2-} \cdot 2H_2O$ (1) proton transfer tuzunun NMR ( $^1H$ ve $^{13}C$ ) çalışmaları .....	31
3.1.3. $(HABT)_2^+(ADSA)^{2-} \cdot 2H_2O$ (1) tuzunun FTIR spektrumu .....	34
3.1.4. $(HABT)_2^+(ADSA)^{2-} \cdot 2H_2O$ (1) tuzunun UV-Vis spektrumu .....	35
3.1.5. Bileşiklerin (ABT, $H_2ADSA$ ve 1) antimikrobiyal özelliklerinin değerlendirilmesi .....	36
3.1.6. $(H_2BPE)^{2+}(PDA)^{2-}$ (2) Tuzunun NMR Sonuçları .....	37
3.1.7. $(H_2BPE)\{[Cu(PDA)_2]\}_n$ (5) Kompleksinin Kristal Yapısı.....	40
3.1.8. $(H_2BPE)^{2+}(PDA)^{2-}$ (2) tuzunun ve $(H_2BPE)[Fe(PDA)_2(H_2O)_2]$ (3), $(H_2BPE)[Ni(PDA)_2(H_2O)_2]$ (4) ve $(H_2BPE)\{[Cu(PDA)_2]\}_n$ (5) komplekslerinin FTIR spektrumları.....	43
3.1.9. $H_2BPE)^{2+}(PDA)^{2-}$ (2) tuzunun ve $(H_2BPE)[Fe(PDA)_2(H_2O)_2]$ (3), $(H_2BPE)[Ni(PDA)_2(H_2O)_2]$ (4) ve $(H_2BPE)\{[Cu(PDA)_2]\}_n$ (5) komplekslerinin UV-Vis spektrumları ve komplekslerin (3-5) manyetik duyarlılık değerleri.....	45
3.1.10. Bileşiklerin antibakteriyel ve antifungal aktiviteleri .....	46
3.1.11. $[Co(DP)_2(H_2O)_4](ADSA)$ (6) $[Ni(DP)_2(H_2O)_4](ADSA)$ (7) ve $[Zn(DP)_2(H_2O)_4](ADSA)$ (8) Komplekslerinin FTIR Spektrumları .....	47
3.1.12. $[Co(DP)_2(H_2O)_4](ADSA)$ (6) $[Ni(DP)_2(H_2O)_4](ADSA)$ (7) ve $[Zn(DP)_2(H_2O)_4](ADSA)$ (8) Komplekslerinin UV-Vis Spektrumları ve Manyetik Momentleri .....	48
3.1.13. Bileşiklerin antibakteriyel ve antifungal aktiviteleri .....	50

## DÖRDÜNCÜ BÖLÜM

### SONUÇ

<b>4.1.ÇALIŞMADA ELDE EDİLEN SONUÇLAR.....</b>	<b>52</b>
<b>EKLER.....</b>	<b>55</b>
EK 1. $(H_2ABT)_2^+(PDA)^{2-}$ (1) tuzunun FTIR spektrumu .....	56
EK 2. $(H_2BPE)^{2+}(PDA)^{2-}$ (2) tuzunun FTIR spektrumu.....	57

EK 3. (H <sub>2</sub> BPE)[Fe(PDA) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] (3) kompleksinin FTIR spektrumu .....	58
EK 4. (H <sub>2</sub> BPE)[Ni(PDA) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] (4) kompleksinin FTIR spektrumu .....	59
EK 5. (H <sub>2</sub> BPE){[Cu(PDA) <sub>2</sub> ]} <sub>n</sub> (5) kompleksinin FTIR spektrumu .....	60
EK 6. [Co(DP) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ](ADSA) (6) kompleksinin FTIR spektrumu.....	61
EK 7. [Ni(DP) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ](ADSA) (7) kompleksinin FTIR spektrumu .....	62
EK 8. [Zn(DP) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ](ADSA) (8) kompleksinin FTIR spektrumu .....	63
<b>KAYNAKÇA</b> .....	<b>64</b>
<b>DİZİN</b> .....	<b>77</b>



## TABLOLAR LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
<b>Tablo 2.1:</b> Sentezlenen maddelerin bazı fiziksel özellikleri .....	22
<b>Tablo 3.1:</b> $(\text{HABT})_2^+(\text{ADSA})^{2-} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1) tuzunun kristal verileri .....	29
<b>Tablo 3.2:</b> $(\text{HABT})_2^+(\text{ADSA})^{2-} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1) tuzu için seçilmiş bağ uzunlukları (Å), açıları (°) ve H-bağları .....	31
<b>Tablo 3.3:</b> $(\text{HABT})_2^+(\text{ADSA})^{2-} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1) proton transfer tuzu için NMR ( $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ ) spektrumlarının kimyasal kayma (ppm) değerleri ve eşleşme sabitleri (Hz). .....	32
<b>Tablo 3.4:</b> Tuz 1'in FTIR spektral verileri ( $\text{cm}^{-1}$ ) .....	35
<b>Tablo 3.5:</b> Başlangıç maddeleri (ABT ve $\text{H}_2\text{ADSA}$ ) ve sentezlenen tuz (1) için UV-Vis spektrumları .....	36
<b>Tablo 3.6:</b> Bileşiklerin (ABT, $\text{H}_2\text{ADSA}$ ve 1) antibakteriyel ve antifungal aktivite değerleri ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ ) .....	37
<b>Tablo 3.7:</b> Proton transfer tuzu $(\text{H}_2\text{BPE})^{2+}(\text{PDA})^{2-}$ (1) için $^1\text{HNMR}$ ve $^{13}\text{CNMR}$ spektrum pik analizi, kimyasal kayma (ppm) değerleri ve eşleşme sabitleri (Hz) .....	38
<b>Tablo 3.8:</b> $(\text{H}_2\text{BPE})\{[\text{Cu}(\text{PDA})_2]\}_n$ (5) kompleksinin kristal verileri .....	41
<b>Tablo 3.9:</b> $(\text{H}_2\text{BPE})\{[\text{Cu}(\text{PDA})_2]\}_n$ (5) kompleksi için bazı bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) .....	43
<b>Table 3.10:</b> Tuz (2) ve komplekslerinin (3-5) FTIR spektral verileri ( $\text{cm}^{-1}$ ). .....	44
<b>Tablo 3.11:</b> Tuz (2) ve komplekslerinin (3-5) UV-Vis spektrumları .....	45
<b>Tablo 3.12:</b> Komplekslerin (3-5) manyetik moment değerleri .....	46
<b>Tablo 3.13:</b> Bileşiklerin (BPE, $\text{H}_2\text{PDA}$ , 2, 3-5) antibakteriyel ve antifungal aktiviteleri ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ ) .....	46
<b>Tablo 3.14:</b> Co(II) (6), Ni(II) (7) ve Zn(II) (8) komplekslerinin FTIR spektrumları .....	48
<b>Tablo 3.15:</b> Komplekslerinin (6-8) UV-Vis spektrumları .....	49
<b>Tablo 3.16:</b> Komplekslerin (6-8) manyetik duyarlılık ölçümü .....	49
<b>Tablo 3.17:</b> Bileşiklerin ( $\text{H}_2\text{DP}$ , $\text{H}_2\text{ADSA}$ , 6-8) antibakteriyel ve antifungal aktiviteleri ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ ) .....	50

## ŞEKİLLER LİSTESİ

### Sayfa

<b>Şekil 1.1:</b> Proton Transfer Reaksiyonu .....	4
<b>Şekil 1.2:</b> Pirazin-2,3- dikarboksilik Asit .....	7
<b>Şekil 1.3:</b> Kompleksteki pirazin-2,3-dikarboksilat ligandlarının tipik koordinasyon modları.....	9
<b>Şekil 1.4:</b> (a) $[\text{Cu}(\text{PDA})(\text{H}_2\text{O})(\text{en})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve (b) $[\text{Cu}(\text{PDA})(\text{H}_2\text{O})(\text{dmpen})_2]$ komplekslerinin kristal yapıları .....	10
<b>Şekil 1.5:</b> PDA'nın neodinyum ile koordinasyonunda (a) dört dişli (b) altı dişli ve (c) yedi dişli ligand özelliği.....	10
<b>Şekil 1.6:</b> Dört dişli, altı dişli ve yedi dişli pda ligandı ile bağlanmış $[\text{Nd}_2(\text{pda})_3(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin 3 boyutlu paketleme diyagramı.....	11
<b>Şekil 1.7:</b> $[\text{La}_2(\text{PDA})_3(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot 3n\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kristal yapısı .....	11
<b>Şekil 1.8:</b> $[\text{La}_2(\text{PDA})_3(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot 3n\text{H}_2\text{O}$ kompleksinde pirazin-2,3-dikarboksilatın $\text{ph} = 7$ 'de (a) üç dişli (b) beş dişli ve (c) altı dişli olarak bağlanma şekilleri.....	12
<b>Şekil 1.9:</b> $[\text{La}_2(\text{PDA})_3(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ kompleksinde pirazin-2,3-dikarboksilatın $\text{ph} = 6$ 'da (a) dört dişli (b) altı dişli ve (c) yedi dişli olarak bağlanma şekilleri .....	12
<b>Şekil 1.10:</b> Pirazin-2,3-dikarboksilatın (a) $\text{Co}(\text{II})$ , $\text{Zn}(\text{II})$ ve $\text{Cd}(\text{II})$ , (b) $\text{Cu}(\text{II})$ ve (c) $\text{Cd}(\text{II})$ kompleksleri içindeki bağlanma şekilleri.....	13
<b>Şekil 1.11:</b> 2-amino-2,5-disülfonik asit ( $\text{H}_2\text{ADSA}$ ) .....	13
<b>Şekil 1.12:</b> $(\text{H}_2\text{BPE})^{2+}(\text{ADSA})^{2-}$ tuzunun sentezi .....	14
<b>Şekil 1.13:</b> $[\text{Co}(\text{BPE})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ADSA}) \cdot \text{BPE}$ kompleksinin molekül yapısı.....	15
<b>Şekil 1.14:</b> BPE ligandının <i>Anti</i> - Ve <i>Syn</i> - konformasyonları .....	16
<b>Şekil 1.15:</b> BPE ligandının bağlanma şekilleri.....	16
<b>Şekil 1.16:</b> $\{[\text{Cu}(\text{PDAH})_2] \cdot 2(\text{DP}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ kompleksinin 1D yapısı .....	17
<b>Şekil 1.17:</b> $\{[\text{Cu}(\text{PDAH})_2] \cdot 2(\text{DP}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ kompleksinin (a) 2D ve (b) 3D yapısı.....	18

<b>Şekil 1.18:</b> Çeşitli koordinasyon polimer yapıları .....	18
<b>Şekil 1.19:</b> Bir boyutlu $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(4,4'\text{-bpy})]_n \cdot \text{DMF}$ polimerik kompleksinin kristal yapısı. ....	19
<b>Şekil 2.1:</b> $(\text{HABT})_2^+(\text{ADSA})^{2-} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1) proton transfer tuzunun sentezi .....	22
<b>Şekil 2.2:</b> $(\text{H}_2\text{BPE})^{2+}(\text{PDA})^{2-}$ (2) tuzunun sentezi .....	22
<b>Şekil 2.3:</b> $(\text{H}_2\text{BPE})[(\text{PDA})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (3) ve $(\text{H}_2\text{BPE})[\text{Ni}(\text{PDA})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (4) komplekslerinin sentezi .....	24
<b>Şekil 2.4:</b> $(\text{H}_2\text{BPE})\{[\text{Cu}(\text{PDA})_2]\}_n$ (5) kompleksinin sentezi .....	24
<b>Şekil 2.5:</b> $[\text{Co}(\text{DP})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ADSA})$ (6), $[\text{Ni}(\text{DP})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ADSA})$ (7) ve $[\text{Zn}(\text{DP})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ADSA})$ (8) komplekslerinin sentezi .....	25
<b>Şekil 3.1:</b> $(\text{HABT})_2^+(\text{ADSA})^{2-} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1) tuzunun kristal yapısı.....	30
<b>Şekil 3.2:</b> $(\text{HABT})_2^+(\text{ADSA})^{2-} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1) tuzunun $^1\text{H}$ NMR spektrumu.....	33
<b>Şekil 3.3:</b> $(\text{HABT})_2^+(\text{ADSA})^{2-} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1) tuzunun $^{13}\text{C}$ NMR spektrumu.....	34
<b>Şekil 3.4:</b> Başlangıç maddeleri (ABT ve $\text{H}_2\text{ADSA}$ ) ve sentezlenen $(\text{HABT})_2^+(\text{ADSA})^{2-} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1) tuzunun UV-Vis spektrumları .....	36
<b>Şekil 3.5:</b> $(\text{H}_2\text{BPE})^{2+}(\text{PDA})^{2-}$ (1) tuzunun $^1\text{H}$ NMR spektrumu .....	39
<b>Şekil 3.6:</b> $(\text{H}_2\text{BPE})^{2+}(\text{PDA})^{2-}$ (1) tuzunun $^{13}\text{C}$ NMR spektrumu .....	40
<b>Şekil 3.7:</b> $(\text{H}_2\text{BPE})\{[\text{Cu}(\text{PDA})_2]\}_n$ (5) kompleksinin asimetrik yapısı .....	42
<b>Şekil 3.8:</b> $(\text{H}_2\text{BPE})\{[\text{Cu}(\text{PDA})_2]\}_n$ (5) kompleksinin molekül yapısı .....	42
<b>Şekil 3.9:</b> $(\text{H}_2\text{BPE})\{[\text{Cu}(\text{PDA})_2]\}_n$ (5) kompleksinin polimerik yapısı .....	43
<b>Şekil 3.10:</b> Tuz (1) ve komplekslerinin (3-5) UV-Vis spektrumları .....	45
<b>Şekil 3.11:</b> Sentezlenen bileşiklerin (6-8) UV-Vis spektrumları.....	49

## SİMGELER VE KISALTMALAR

$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derece
$^{\circ}$	Derece
$\delta$	Kimyasal kayma
$\lambda$	Dalga boyu
<b>g</b>	Gram
<b>mL</b>	Mililitre
<b>%</b>	Yüzde
<b>M</b>	Molarite
<b>Hz</b>	Hertz
<b><math>\text{cm}^{-1}</math></b>	Dalga sayısı
<b>nm</b>	Nanometre
<b>Å</b>	Angstrom
<b><math>^1\text{H-NMR}</math></b>	Proton Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
<b><math>^{13}\text{C-NMR}</math></b>	Karbon-13 Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
<b>UV-Vis</b>	Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi
<b>FT-IR</b>	Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
<b>DMSO</b>	Dimetilsülfoksit
<b>PDA</b>	Pirazi-2,3-dikarboksilik asit
<b>BPE</b>	1,2-Bis(4-piridil)etan
<b>ADSA</b>	Anilin 2,5-disülfonik asit
<b>ABT</b>	2-Aminobenzotiyazol
<b>DP</b>	4-4'-Dipridil
<b><math>\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}</math></b>	Demir(II) sülfat heptahidrat
<b><math>\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}</math></b>	Kobalt(II) asetat tetrahidrat
<b><math>\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}</math></b>	Nikel(II) asetat tetrahidrat
<b><math>\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}</math></b>	Bakır(II) asetat monohidrat
<b><math>\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}</math></b>	Çinko(II) asetat dihidrat



**TEZ METNİ**

## GİRİŞ

Bir tür nötralleşme tepkimesi olan proton transfer tepkimeleri asit ile baz arasında gerçekleşmektedir. Proton transfer tuzlarının metaller ile oluşturduğu kompleksler genellikle suda çözünebilen komplekslerdir (Prasad ve Rajasekharan, 2010).

Proton transfer tepkimeleri, ilgi çekici yapısal özelliklerinin yanı sıra fonksiyonel malzemeler olarak geniş uygulama alanları nedeniyle ve biyolojik aktivite özellikleri ile yoğun ilgi görmektedir (Yenikaya, 2009; Yenikaya, 2011).

Kompleksleşmeyi hızlandırdığı bilinen proton transfer tuzlarının oluşumu için, karboksilik asitler ve aminler iyi bir ikilidir.

Koordinasyon bileşikleri, ligant adı verilen bir merkezi atomun değişik sayıda atom veya atom gruplarının koordine edilmesi ile oluşan bileşiklerdir. Ligant ise merkez atomuna bağlı nötr molekül veya anyonlara verilen addır. Merkez atomları genellikle geçiş metalleridir.

Danimarkalı Kimyager S. M. Jørgensen ve İsviçreli Alfred Werner tarafından koordinasyon bileşiklerinin yapısı ile ilgili ilk çalışmalar 19. Yüzyılın sonlarında yapılmıştır. Elektronun keşfinden önce koordinasyon kimyasını ön görmesi Werner'e 1913 yılında Nobel Kimya Ödülünü kazandırmıştır (Ölmez ve Yılmaz, 2008). Werner'in koordinasyon bileşiklerinin yapısı ile ilgili teoriler önermesi bu konuda yapılan çalışmaları hızlandırmıştır.

Bu çalışmada, proton verici ve alıcı ligandlardan oluşan proton transfer tuzları ve bunların metal kompleksleri sentezlenmiştir. Proton verici olarak pirazin-2,3-dikarboksilik asit (H<sub>2</sub>PDA) ve anilin-2,5-disülfonik asit (H<sub>2</sub>ADSA) kullanılırken proton alıcıları olarak benzo[d]tiyazol-2-amin (2-aminobenzotiyazol) (ABT), 1,2-bis(piridin-4-il)etan (BPE) ve 4,4'-dipiridin (DP) bazları kullanılmıştır.

Pirazin-2,3-dikarboksilik asit seçilmesinin nedeni, karboksil grubundaki dört oksijen ve halkadaki iki azot atomu ile toplam altı verici atoma sahip olması ve metallere farklı şekillerde koordine olabilmesidir.

Anilin-2,5-disülfonik asitin kullanılmasının nedeni ise literatür araştırmalarında bu asidi içeren proton transfer tuzlarının ve komplekslerinin sınırlı sayıda çalışmanın olduğunun görülmesi ile bu asitin de yer aldığı yeni bileşiklerin elde edilmesi düşüncesidir. Aynı zamanda gözenekli malzemeler, kataliz gibi potansiyel uygulamalar,

gaz depolama, floresan ve manyetik malzemeler gibi farklı kullanım alanlarının bulunmasıdır.

Bu çalışmada bildirilen metal kompleksleri, asitler ve bazlar tarafından oluşturulan proton transfer tuzundan ve hidrotermal koşullar altında karışık ligandlardan sentezlenmiştir.

Bir protonun ( $H^+$ ), asit gibi bir türden ayrıldığı ve baz gibi başka bir tür tarafından kabul edildiği reaksiyon veya reaksiyon mekanizmasına proton transfer reaksiyonu denir

Maddelerin yüksek sıcaklık ve basınç altında su içerisindeki sentezine hidrotermal sentez denir. Bir sıvı faz teknolojisi olan hidrotermal yöntemin yeni malzemelerin hazırlanmasındaki kullanımı son yıllarda hızla artmaktadır (Yang ve park, 2019). Hidrotermal teknolojisi yer bilimi, malzeme bilimi, fizik, metalurji, biyoloji ve kimya gibi birçok bilim dalında kullanılmaktadır (Li, vd., 1999; Cheetham, Ferey ve Loiseau, 1999; Feng ve Greenblatt, 1992; Feng ve Xu, 2001). Bu yöntem, normal reaksiyon koşullarında sentezlenmesi çok zor olan metal organik kafes bileşiklerinin (MOF) sentezi için çok faydalıdır (Che, vd., 2015; Sun, vd., 2014; You, vd., 2014; Zhang, vd., 2017; Lehn, 1988; Csöreg, Weber ve Hens, 1998; Oeneman, MacGillivray ve Atwood, 1999).

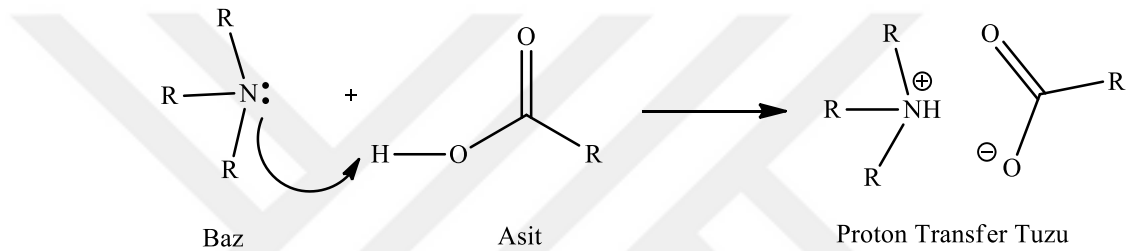


**BİRİNCİ BÖLÜM**  
**KURAMSAL TEMELLER**

## 1.1. PROTON TRANSFER TUZLARI

Proton transfer reaksiyonu, en az bir çift ortaklaşmamış elektrona sahip proton alıcı baz tarafından asidin protonunun ( $H^+$ ) transfer edildiği reaksiyon veya reaksiyon mekanizmasına proton transfer reaksiyonu denir. Zıt yüklü iyonlardan oluşan ürün, proton transfer tuzu (Fazil, vd., 2012; Özdemir, 2012), yük transfer kompleksi (Moamen, Lamia ve Abdel, 2015; Sing, Ahmad ve Mol, 2014) ya da H-bağlı (Sundararajan, vd., 2011) kompleks gibi farklı bir şekilde isimlendirilebilir. Proton transfer reaksiyonu aslında Brønsted asit ve Brønsted bazı arasında gerçekleşen bir tür nötralleşme tepkimesidir (Şekil 1.1).

**Şekil 1.1:** Proton Transfer Reaksiyonu



Proton transfer türlerinin kararlılığı, zıt yüklerin çekici ve itici kuvvetleri, çözücünün doğası, asit ve bazın geometrisi ve topolojisi gibi birçok faktöre dayanır. Proton transfer tuzunun bileşenlerini oluşturan ve metal kompleksinin oluşumunu hızlandıran etkili bir iyon çiftinin hazırlanmasında aşağıdaki hususların dikkate alınması yararlı olabilir (Aghabozorg, Manteghi ve Sheshmani, 2008; Tunca, vd., 2020).

- i. Komplekslerin oluşumunda polidentat ligandlar gibi davranan fonksiyonel asitlerin ve bazların seçimi,
- ii. Moleküller arası H-bağı ve  $\pi$ - $\pi$  istiflemeye duyarlı uygun verici ve alıcı bileşiklerin seçimi,
- iii. Asitlik ve bazlık sabitlerini dikkate alarak kesin olarak H-transferini sağlayacak uygun asit ve bazların seçimi.

Proton transferi, kimya ve biyokimyada temel bir reaksiyondur (Grabowski ve Krygowski, 1999). Özellikle enzim mekanizmalarında önemli bir rol oynar, enzimlerin katalitik gücüne katkıda bulunur. Yük transfer kompleksleri, anti-HIV PR inhibitörlerinde, meme kanserinde, antiinflamatuvar, antiprotozoal, antitümör, antimikrobiyal ve antitüberküloz aktivite göstermekle beraber iyon sensörlerinde,

ilaçların belirlenmesinde, organik yarı iletkenlerde, fotokatalizörlerde, redoks işlemlerinin incelenmesinde geniş bir uygulama alanına sahiptir (Nour ve Refat, 2011; Khan ve Ahmad, 2013; Khan, Ahmad ve Ullah, 2013).

Proton transferi, belirli bir amin ile karboksilik asit birleştirilerek, metal iyonları ile reaksiyona girmesi sonucu suda çözünebilen bazı farklı komplekslerin elde edildiği iyon çifti sistemidir (Prasad ve Rajasekharan, 2010).



## 1.2. KARBOKSİLİK ASİTLER

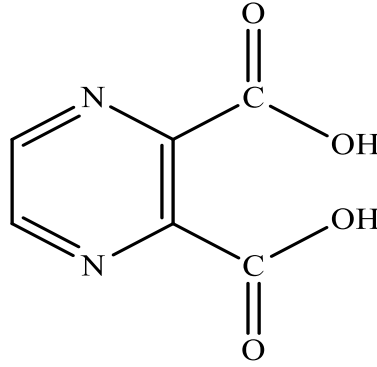
Karboksilik asitler alkil zincirine bağlı karboksil fonksiyonel grubunu (-COOH) içeren bileşiklerdir. Karboksil adı, karbonil ve hidroksil gruplarından gelir. Fonksiyonel grubu belirtmek için R-COOH veya  $C_nH_{2n+1}COOH$  genel formülleri ile gösterilen bu bileşikler,  $C_nH_{2n}O_2$  formülüne uyan bir homolog sıra oluştururlar.

Organik asitlerin bir elemanı olan karboksilik asitler, Brønsted asitleri yani proton vericidirler. Polar özelliğe sahip karboksilik asitler yapılarındaki karboksil grupları ile hidrojen bağı oluşumuna katkıda bulunmasının yanı sıra içerdikleri aromatik halka sayesinde çeşitli halka etkileşimleri ( $\pi \cdots \pi$  ve  $C-H \cdots \pi$ ) sergilemekte ve  $\pi$ -elektronların halkalara delokalize olmasından dolayı, halkalar düzlemsel hale gelmektedir. Bu sayede blok polimerlerin sentezi mümkün olmaktadır. Blok halindeki istiflenmeye, halka etrafında bulunan ve farklı açılarla dönebilen karboksilat grupları da katkı sağlamaktadır. Özellikle heterohalka içeren dikarboksilik asitler, yapılarında bulunan karboksilat oksijenleri ve halka azotları ile tek ve çift dişli olarak metal atomuna koordine olabildiği gibi, köprü ligandı olarak da, farklı koordinasyon özellikleri sergilemesi ve farklı boyutlarda polimerik kompleksler vermesi nedeniyle tercih edilirler (Hernandez ve Garcia, 2010).

### 1.2.1. Pirazin-2,3-Dikarboksilik Asit

Pirazin-2,3-dikarboksilik asitler ( $H_2PDA$ ), yapısında iki karboksilik asit grubu ve pirazin halkasında iki azot atomu bulunduran organik asitlerdir (Şekil 1.2). Pirazin-2,3-dikarboksilik asit koordinasyon kimyası açısından önemli bir liganttır. Karboksilat gruplarındaki oksijen ve halkadaki azot atomları ile altı potansiyel koordinasyon bölgesine sahip kolaylıkla metal iyonlarına koordine olabilen, köprü ligandı olarak davranabilen ve farklı koordinasyon özellikleri sergileyebilen çok fonksiyonel bir yapıya sahiptir (Yeşilel, Mutlu ve Büyükgüngör, 2009).

**Şekil 1.2:** Pirazin-2,3-dikarboksilik Asit ( $H_2PDA$ )



$H_2PDA$  birkaç ilginç özellik sergiler:

(a) pH'ı dikkatlice kontrol ederek  $H_2PDA$ ,  $HPDA^-$  ve  $PDA^{2-}$  oluşturmak için kısmen veya tamamen protondan arındırılabilir, bu da PDA'nın asitliğe bağlı olarak çeşitli koordinasyon modlarının görüntülenmesine olanak tanır;

(b) Karboksil gruplarının pirazin halkası düzleminden sapsması ve iki bitişik karboksil arasındaki sterik etki,  $H_2PDA$  'nın metal iyonlarını farklı yönlerde bağlamasına ve sarmal yapıların inşasına yol açmasına izin verebilir;

(c) Esnek, çok dişli koordinasyon bölgelerine sahip olması, daha yüksek boyutlu yapıların oluşumu için büyük bir olasılık sağlar.

Pirazin-2,3-dikarboksilik asit ile değişik yapısal özelliklere sahip komplekslerin yanında polimerik kompleksler de elde edilebilmektedir (Tong, vd., 2005). Koordinasyon polimeri (KP), koordinasyonun bir, iki ya da üç boyutta tekrarlanması ile oluşur. Moleküllerin yerleşebileceği kadar boşluğu yapısında bulunduran koordinasyon polimerlerine metal organik kafes bileşikleri (MOF) de denir (Batten, vd., 2013). Birbiri ile *para*- pozisyonunda bulunan pirazin halkasındaki azot atomları blok yapılı komplekslerin sentezlenmesi açısından büyük önem taşımaktadır. Pirazin-2,3-dikarboksilik asit, elektrostatik etkileşimlere dayanan supramoleküler veya metal organik kafes yapılanması için uygun bir moleküldür. Polimerik metal organik kafes bileşiklerinin tasarımı ve sentezi, yalnızca ilgi çekici yapısal motifleri nedeniyle değil gaz emilimi, manyetizma ve doğrusal olmayan optik aynı zamanda katalizdeki muazzam potansiyel uygulamaları nedeniyle de son yıllarda devrim niteliğinde büyüme yaşamıştır (Carlucci, vd., 2003; Holman, vd., 2001). Kovalent bağlara göre oldukça zayıf olan moleküller arası etkileşimler değişik ebatlarda polimerik moleküllerin meydana gelmesinde büyük önem taşırlar. Dikarboksilat ligandları, koordinasyon bağları, hidrojen bağları ve  $\pi$ - $\pi$  istifleme

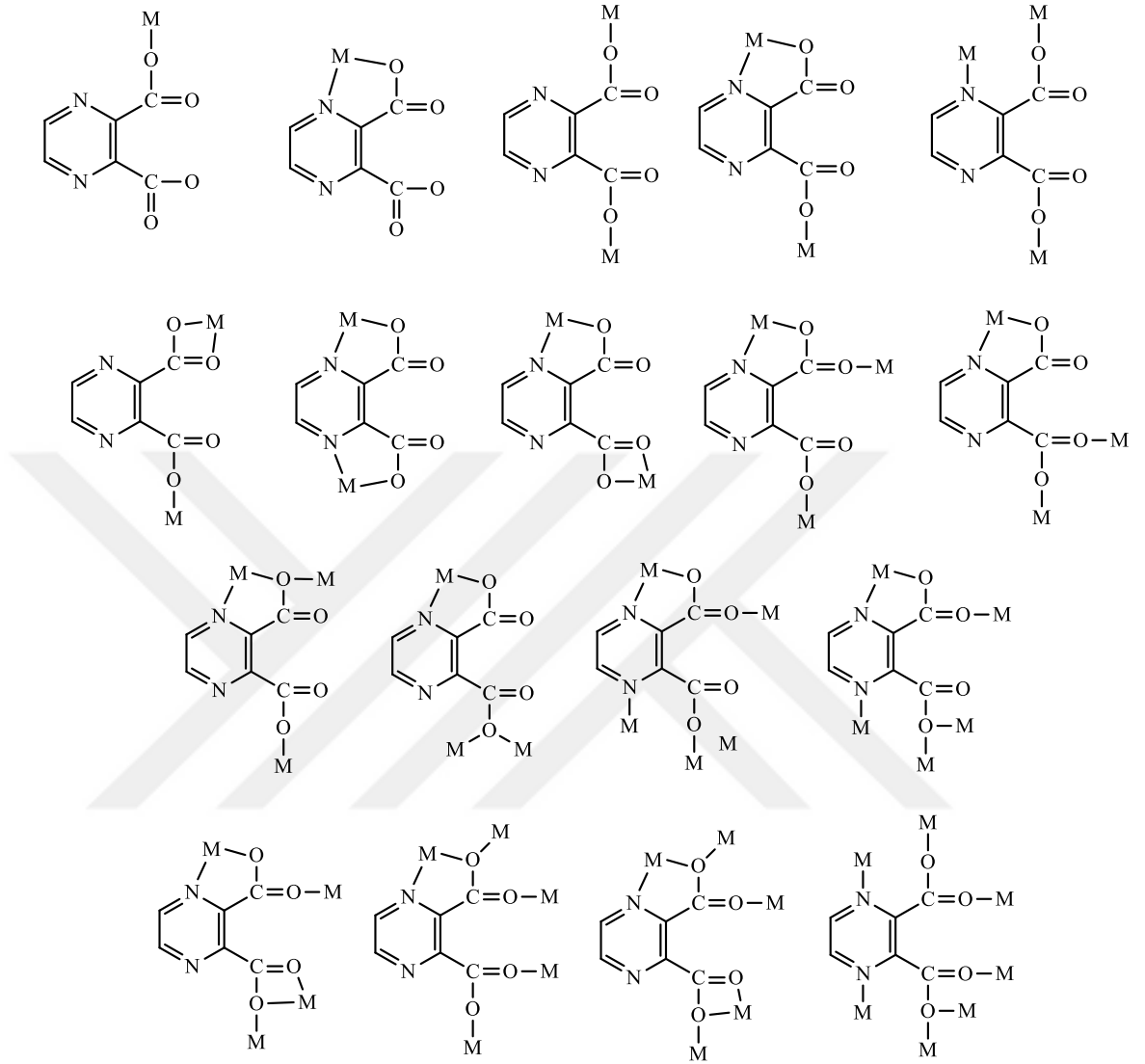
etkileşimi tarafından organize edilen supramoleküler ağı birleştirmek için yaygın olarak kullanılır (Zhao, vd., 2008; Ene, vd., 2008).

### 1.2.1.1. Pirazin-2,3 dikarboksilik asit ile ilgili yapılan çalışmalar

PDA ligandı için iki dişli (Castillo, vd., 2003; Wang, vd., 2003) koordinasyon modlarının yanısıra, köprü ligandı olarak iki dişli (Xu, vd., 2008), üç dişli (Gryz, vd., 2005), dört dişli (Ma, He ve Han, 2006), (Beobide, vd., 2006; Hu, vd., 2004), (Yin ve Liu, 2007) ve tek dişli (Yin, Li ve Wang, 2007) koordinasyon modları bildirilmiştir. PDA ligandının bazı komplekslerde, halkadaki bir azot atomu ve karboksil grubundaki oksijen atomu ayrıca komşu karboksil grubunun karboksilat oksijeni vasıtasıyla metale koordine olduğu ve üç dişli köprü görevi gördüğü rapor edilmiştir (Konar, vd., 2004). PDA ligandının tipik koordinasyon modları Şekil 1.3'te özetlenmiştir. Ayrıca karışık şelatlama-köprüleme modları da gözlenmiştir (Zheng, vd., 2002; Jaber, vd., 1994).  $[\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{PDA})\text{SnPh}_3]_2(\text{H}_2\text{O})$  kompleksinde, PDA ligandı kalay iyonları arasında köprü görevi görür ve koordinasyon bölgeleri ise tek dişli ligand olarak karboksilat gruplarının oksijen atomlarıdır (Yin, Li ve Wang, 2007).

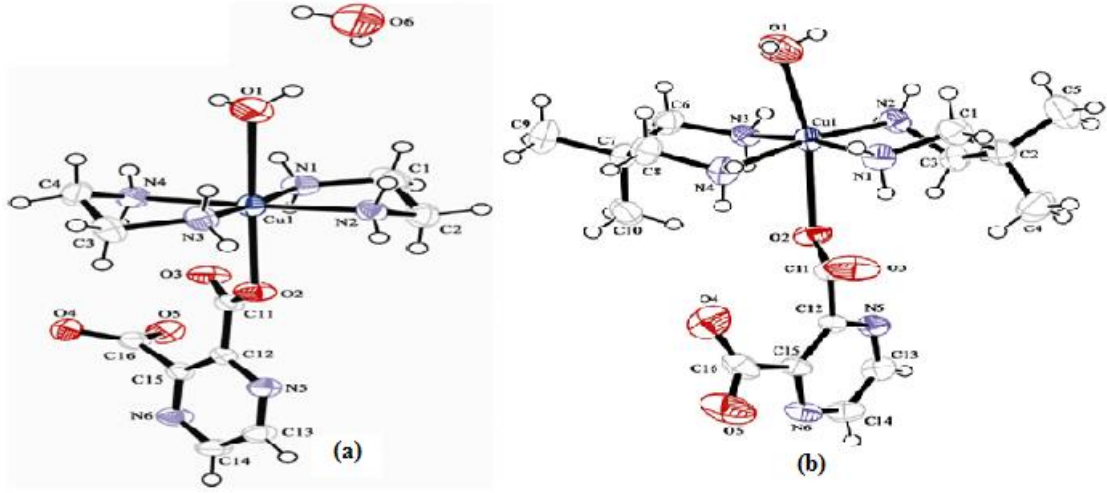
$\{[\text{Mn}(\text{PDA})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$  (Zou, vd., 1999) ve  $[\text{Cd}(\text{PDA})(\text{phen})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Yin ve Liu, 2007) polinükleer komplekslerinde PDA ligandı, bir karboksil grubunun iki dişli O atomu, pirazinin N atomu ve bir komşu karboksil grubunun O atomu ile  $\mu_3$  koordinasyon modunu sergilerken  $[\text{Cd}_2(\text{PDA})_2(4,4'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})_2]$  polinükleer kompleksinde, PDA ligandı iki O atomu ve bir N aracılığıyla iki Cd(II) iyonuna koordine olur (Yin ve Liu, 2007). PDA ligandı, bir Cd(II) iyonuna iki dişli koordinasyon ve diğer iki Cd(II) iyonuna  $\mu_2$ -köprü oluşturan oksijen atomu ile koordine olur.

**Şekil 1.3:**Pirazin-2,3-dikarboksilat Ligandlarının Tipik Koordinasyon Modları



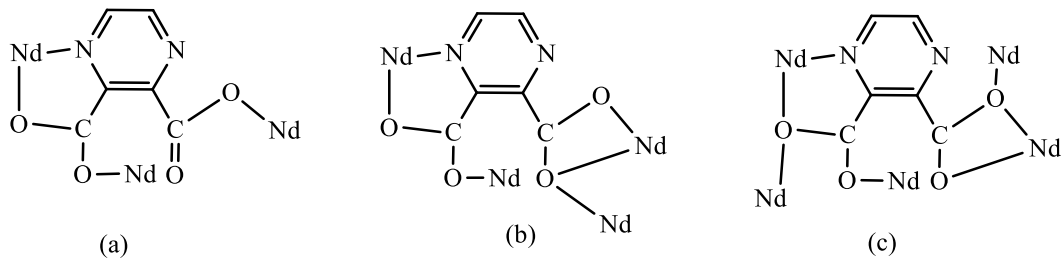
Mononükleer  $[\text{Cu}(\text{PDA})(\text{H}_2\text{O})(\text{en})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  ve  $[\text{Cu}(\text{PDA})(\text{H}_2\text{O})(\text{dmpen})_2]$  komplekslerinin sentezi ile pirazin-2,3-dikarboksilat ligandının yeni koordinasyon modu ortaya çıkarılmıştır. Komplekslerin ikisi de, triklinik sistemde ve P-1 uzay grubunda kristallenmiştir. Komplekslerde Cu(II) iyonları, tek dişli bir PDA dianyon, iki tane çift dişli en veya dmpen ligandı ve bir aqua ligandı tarafından koordine olarak bozulmuş bir oktahedral geometri sergilemiştir (Yeşilel, Mutlu ve Büyükgüngör, 2008) (Şekil 1.4).

**Şekil 1.4:** (a)  $[\text{Cu}(\text{PDA})(\text{H}_2\text{O})(\text{en})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  ve (b)  $[\text{Cu}(\text{PDA})(\text{H}_2\text{O})(\text{dmpen})_2]$  Komplekslerinin Kristal Yapıları



Deprotone edilmiş PDA anyonları ( $\text{HPDA}^-$  ve  $\text{PDA}^{2-}$ ) polifonksiyonel ligandlar gibi davranırlar ve metal komplekslerinde köprü ligandları olarak hareket ederler (Xu, vd., 2008; Burriel, Conner ve Carlin, 1985; Okubo, Kondo ve Kitagawa, 1997; Yin, Li ve Wang, 2007; Yin ve Liu, 2007)). PDA ligandları ile d-blok geçiş metalleri arasında belirli koordinasyon modlarında oluşturulan yapılar genellikle bir boyutlu (1D) ve iki boyutlu (2D) iken (Lin, vd., 2009; Fang, vd., 2009), PDA ligandlı lantanit yapıları genellikle üç boyutlu (3D) mimariye sahiptir (Wong, vd., 2004).  $[\text{Nd}_2(\text{PDA})_3(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , koordinasyon polimeri 2,3-pirazindikarboksilik asit ve neodinyum nitratin hidrotermal sentezi ile hazırlanmış ve elementel analiz, IR spektroskopisi, termal analizler ve tek kristal X-ışını kırınımı ile karakterize edilmiştir (Yang, vd., 2011). Şekil 1.5'te neodinyumun PDA ligandı ile yaptığı koordinasyon modları gösterilmiştir.

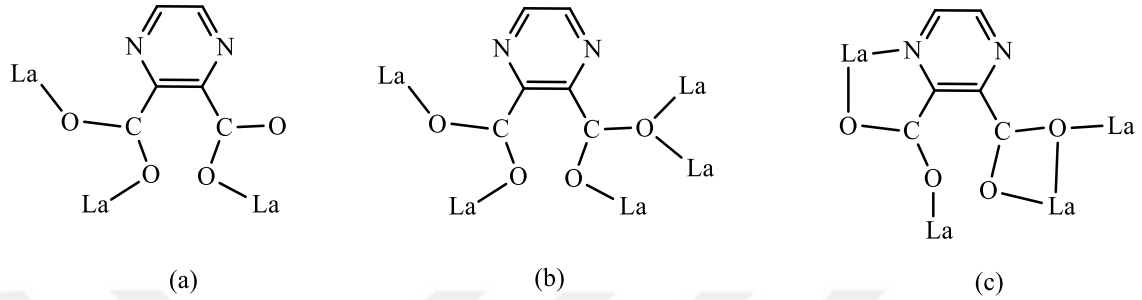
**Şekil 1.5:** PDA'nın Neodinyum İle Koordinasyonunda (a) Dört Dişli (b) Altı Dişli Ve (c) Yedi Dişli Ligand Özelliği



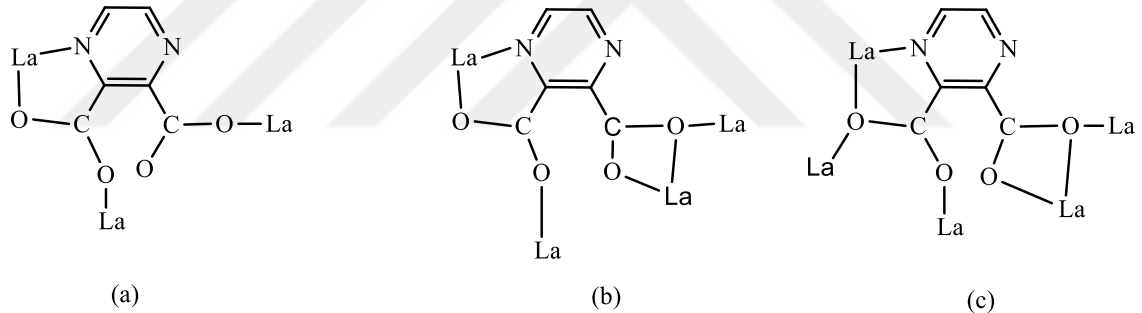


Bileşikler, kritik altı su (normal kaynama noktası olan 100 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda basınç altındaki sıvı sudur) koşullarında farklı pH değerleri ile üç boyutlu bir formda elde edilmiştir (Şekil 1.8 ve Şekil 1.9) (Ay, Yıldız ve Zubieta, 2020).

**Şekil 1.8:**  $[La_2(PDA)_3(H_2O)]_n \cdot 3nH_2O$  Kompleksinde Pirazin-2,3-dikarboksilatın Ph = 7'de (a) Üç Dişli (b) Beş Dişli Ve (c) Altı Dişli Olarak Bağlanma Şekilleri



**Şekil 1.9:**  $[La_2(PDA)_3(H_2O)]_n \cdot 2nH_2O$  Kompleksinde Pirazin-2,3-dikarboksilatın Ph = 6'da (a) Dört Dişli (b) Altı Dişli ve (c) Yedi Dişli Olarak Bağlanma Şekilleri



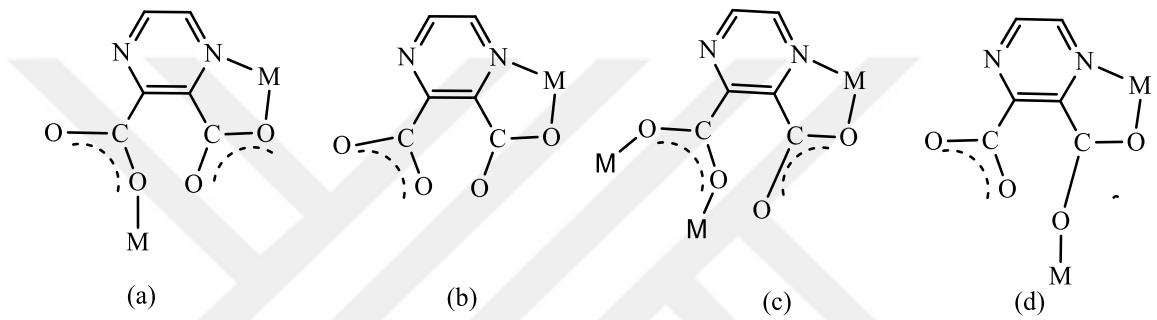
Solvent sistemleri de komplekslerin moleküler yapısının oluşumunda önemli rol oynamaktadır (Lin, vd., 2009; Starosta ve Leciejewicz, 2005; Gryz, vd., 2005). Modern koordinasyon kimyasında solvent kaynaklı etkiler ve çeşitli ligandların performansı üzerine yapılan çalışmalar çok nadirdir (Kapoor, vd., 2010; Li ve Du, 2011). Çözücü sistemlerinin supramoleküler metal komplekslerinin mimarisi üzerindeki etkisini araştırmak için, aynı dış koşullar altında iki farklı çözücüde  $H_2PDA$ 'nın iki  $Cu(II)$  kompleksi sentezlenmiştir (Günay, vd., 2013).

PDA içeren farklı yapıya sahip çeşitli  $Zn(II)$  kompleksleri  $[Zn(PDA)(H_2O)_2] \cdot H_2O$  (Richard, Tranqui ve Bertaut, 1974),  $\{[Zn(\mu-PDA)(H_2O)_3] \cdot H_2O\}_n$  (Ptasiewicz-Bak, Leciejewicz ve Coord, 2005),  $\{(H_3O)_2[Zn(\mu-PDA)_2]\}_n$ , (Gryz, vd., 2005),

$[\text{Zn}_2(\text{PDA})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ , (Lin, vd., 2009),  $[\text{Zn}(\mu\text{-PDA})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Lin, vd., 2009) ve  $\{[\text{Zn}(\mu\text{-PDA})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3\}_n$  (Starosta ve Leciejewicz, 2012) rapor edilmiştir.

Şekil 1.10'da gösterilen bağlanma modlarına sahip (a)  $[\text{Co}(\mu\text{-pzdc})(\text{H}_2\text{O})(2\text{-meim})_2]_n$ ,  $[\text{Zn}(\mu\text{-PDA})(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ ,  $\{[\text{Zn}(\mu\text{-PDA})(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ ,  $\{[\text{Cd}(\mu\text{-PDA})(N\text{-mim})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$  ve  $[\text{Cd}(\mu\text{-pzdc})(2\text{-meim})_3]_n$ ; (b)  $[\text{Cu}(\text{PDA})(2\text{-meim})_3] \cdot \text{DMF}$ ; (c)  $\{[\text{Cu}(\mu\text{-PDA})(2\text{-meim})_2\text{Cu}(\mu\text{-PDA})(2\text{-meim})] \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$  ve (d)  $\{[\text{Cd}(\mu\text{-PDA})(\text{im})_3] \cdot 0,13\text{H}_2\text{O}\}_n$  çeşitli metal kompleksleri sentezlenmiştir (Günay, vd., 2013).

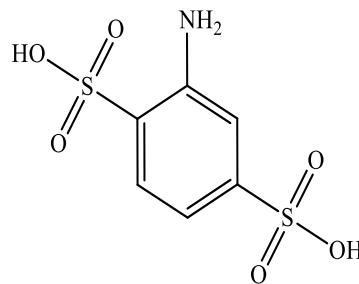
**Şekil 1.10:** Pirazin-2,3-dikarboksilatın (a) Co(II), Zn(II) ve Cd(II), (b) Cu(II) ve (c) Cd(II) Kompleksleri İçindeki Bağlanma Şekilleri



### 1.2.2. Anilin-2,5-Disülfonik Asit

Benzen halkasının 1-konumunda  $-\text{NH}_2$ , 2 ve 5-konumlarında ise iki tane  $-\text{SO}_3\text{H}$  (sülfonik asit) grubu içeren 2-amino-2,5-disülfonik asit ( $\text{H}_2\text{ADSA}$ ) aromatik bir asittir (Şekil 1.11).

**Şekil 1.11:** Anilin-2,5-Disülfonik Asit ( $\text{H}_2\text{ADSA}$ )



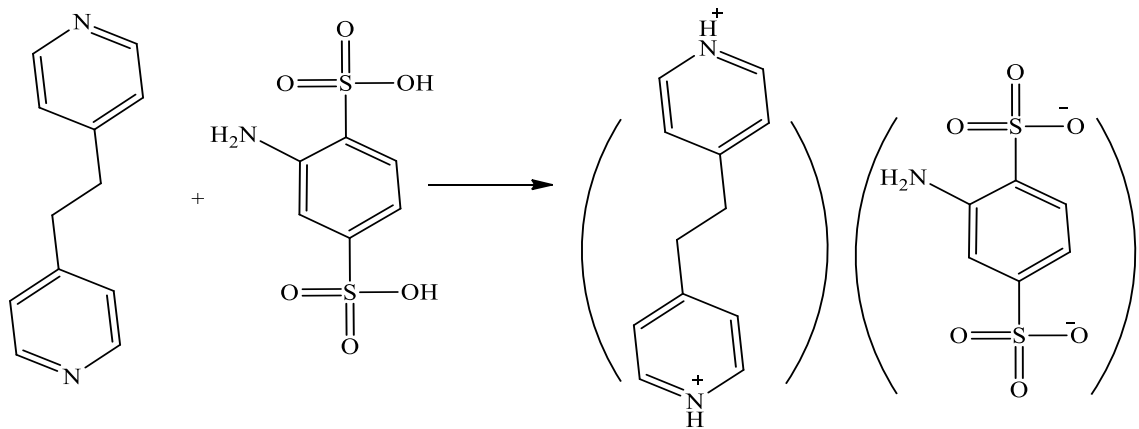
### 1.2.2.1. Anilin-2,5-disülfonik asit ile ilgili yapılan çalışmalar

X-ışını tek kristal yöntemi ile yapısı belirlenen mononükleer  $[\text{Ni}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ADSA}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (phen = 1,10-fenantrolin) kompleksin de altı koordinasyon sayılı  $\text{Ni}^{2+}$  iyonu iki su molekülünün oksijen atomlarına ve iki 1,10-fenantrolin molekülünün dört azot atomuna koordine kovalent bağlarla bağlanmıştır.  $[\text{Ni}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  kompleks iyonu, tamamlayıcı iyon olan  $\text{ADSA}^{2-}$  ve koordine olmayan su molekülleri arasındaki H-bağları iki boyutlu supramoleküler yapının oluşmasını sağlar. (Song, Gu ve Li, 2010). Suda yavaş çözücü buharlaştırma yöntemiyle sentezlenen  $(\text{Hphen})_2\text{ADSA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  tuzu ve bu tuzun  $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  kobalt kompleksinin her ikisi de lüminasans özellik göstermektedir. Tuzun iki boyutlu yapısı serbest su moleküllerinin,  $(\text{Hphen})^+$  ve  $\text{ADSA}^{2-}$  iyonlarıyla yaptığı hidrojen bağları sonucu oluşur.

Kompleks katyonunda  $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  merkez Co(II) iyonu, iki dişli bir ligand olan iki tane 1,10-fenantrolinden toplam dört azot ve iki su molekülünden iki oksijen atomuna koordine olur. Koordine olmayan su molekülleri ile kompleks iyon  $\{[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}\}$  ve tamamlayıcı iyon olan  $\text{ADSA}^{2-}$  arasındaki H-bağları üç boyutlu yapıyı oluşturmuştur (Guan, vd., 2014).

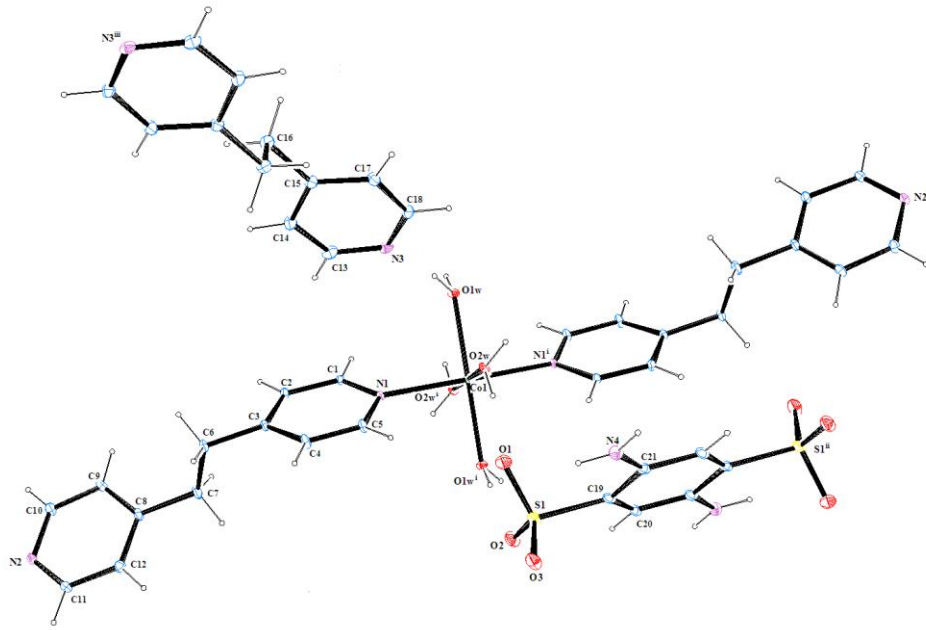
Grubumuz tarafından sentezlenen 4,4'-(etan-1,2-di-il)bis(piridin-1-yum) 2-aminobenzen-1,4-disülfonat,  $(\text{H}_2\text{BPE})^{2+}(\text{ADSA})^{2-}$  adlı tuz, 1,2-bis(piridin-4-il)etan ve 2-amino-benzen-1,4-disülfonik asidin reaksiyonundan hazırlanmıştır (Büyükkıdan, vd., 2023) (Şekil 1.12).

**Şekil 1.12:**  $(\text{H}_2\text{BPE})^{2+}(\text{ADSA})^{2-}$  Tuzunun Sentezi



$(\text{H}_2\text{BPE})^{2+}(\text{ADSA})^{2-}$  tuzunun yine grubumuz tarafından sentezlenen  $[\text{Co}(\text{BPE})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ADSA})\cdot\text{BPE}$  kompleksinin yapısı Şekil 1.13'te gösterilmiştir. Komplekste Co(II) iyonunun koordinasyon çevresi, iki BPE ligandından iki azot, dört  $\text{H}_2\text{O}$  molekülünden dört oksijenden oluşur ve altı koordineli oktahedral geometriyi oluşturur.  $\text{ADSA}^{2-}$  metale koordine olmadan tamamlayıcı iyon olarak bulunmaktadır. Co(II) iyonu çevresinde oktahedral geometriyi oluşturan bağ açıları  $180^\circ$ 'dir. Bu nedenle geometri ideal oktahedraldir (Büyükkıdan, vd., 2023).

**Şekil 1.13:**  $[\text{Co}(\text{BPE})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ADSA})\cdot\text{BPE}$  Kompleksinin Molekül Yapısı

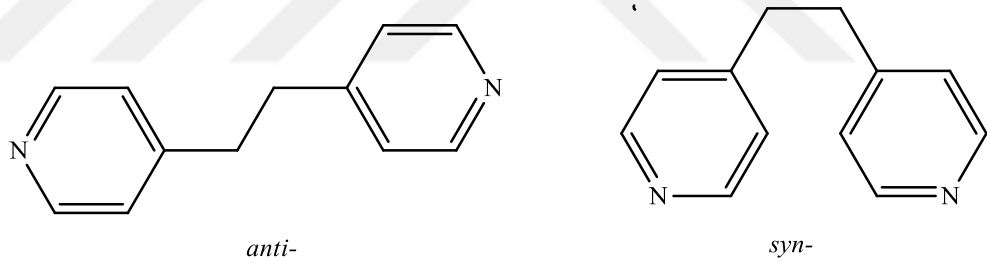


### 1.2.3. 1,2-Bis(Piridin-4-il)Etan ve 1,2-Bi(Piridin)

Pirazin- ve piridin-dikarboksilik ligandlar N- ve O- verici atomları nedeniyle, metallerle çok yönlü yapısal motiflerle bir araya gelerek ilginç özelliklere sahip çeşitli metal-organik kafes bileşikleri oluşturabilir. Koordinasyon polimerinin sentezi için kullanılan ligandların metal merkezlerinin arasında köprü oluşturabilme yeteneğine sahip olması gerekmektedir. Bunun için de, iki ya da daha fazla ortaklaşmamış elektron çifti içeren ligandlar kullanılmalıdır. Öte yandan, organik ligandların fonksiyonel grupları, esneklikleri, simetrileri ve konfigürasyonları da komplekslerin yapıları üzerinde önemli etkiye sahiptir (Wang, vd., 2003; Yaghi, vd., 2003). 2,2'-bpy, 4,4'-bpy ve phen gibi yardımcı ligandların kompleks yapıları üzerinde açıkça büyük etkileri vardır (Fujita, vd., 1994; Wen, Liu ve Ribas, 2007).

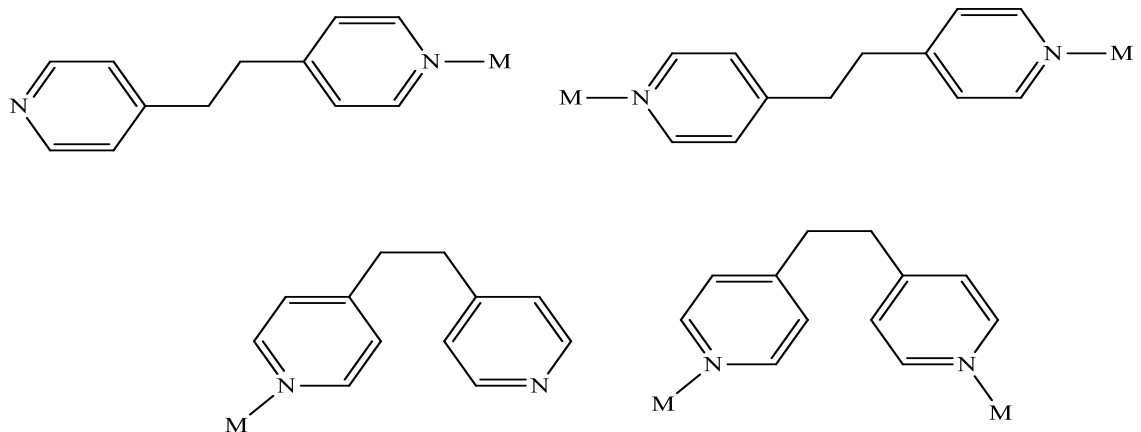
Köprü ligandları olarak davranan dipiridil bileşikleri {(1,2-bis(piridin-4-il)etan ve 1,2-di(piridin))}, metal organik kafes bileşikleri (MOF) veya koordinasyon polimerlerinin oluşturulmasında kullanılan en uygun ligandlar arasındadır. Normal koşullar altında çok zor sentezlenen metal organik kafes bileşikleri hidrotermal yöntem uygulanarak sentezlenebilir (Che, vd., 2015; Sun, vd., 2014). Koordinasyon polimerlerinin çok farklı tasarlanabilir yapılaraya sahip olması ve birçok alanda potansiyel uygulama alanına sahip olması bu tür bileşiklere olan ilgiyi giderek arttırmaktadır (Zhang, vd., 2013; Shang, vd., 2018; Yang, Wang ve Yan, 2017). Koordinasyon polimerleri, metal kationların, nötr veya anyonik bağlayıcıların dahil edilmesiyle oluşturulur. Uygun bağlayıcıların seçimi, arzu edilen bir koordinasyon polimerinin sentezlenmesi için kritik öneme sahiptir. İki koordinasyon bölgesine sahip 4-piridil bileşikleri, çok sayıda koordinasyon polimerinin oluşturulmasında bağlayıcı olarak kullanılır (Husain, vd., 2013). 1,2-bis(4-piridil)etan (BPE) ligandı, 4,4'-bipiridin ligandından daha esnektir ve birçok sistemde bir köprü ligandı olarak *syn*- ve *anti*- olmak üzere iki konformasyona sahiptir (Suresh ve Bhadbhade, 2001; Wang, vd., 2011; Carballo, vd., 2007) (Şekil 1.13).

**Şekil 1.14:** BPE Ligandının *Anti*- Ve *Syn*- Konformasyonları



1,2-bis(4-piridil)etan (BPE) ligandı metale iki atomu üzerinden koordine olarak metal iyonları arasında köprü oluştururlar (Şekil 1.15).

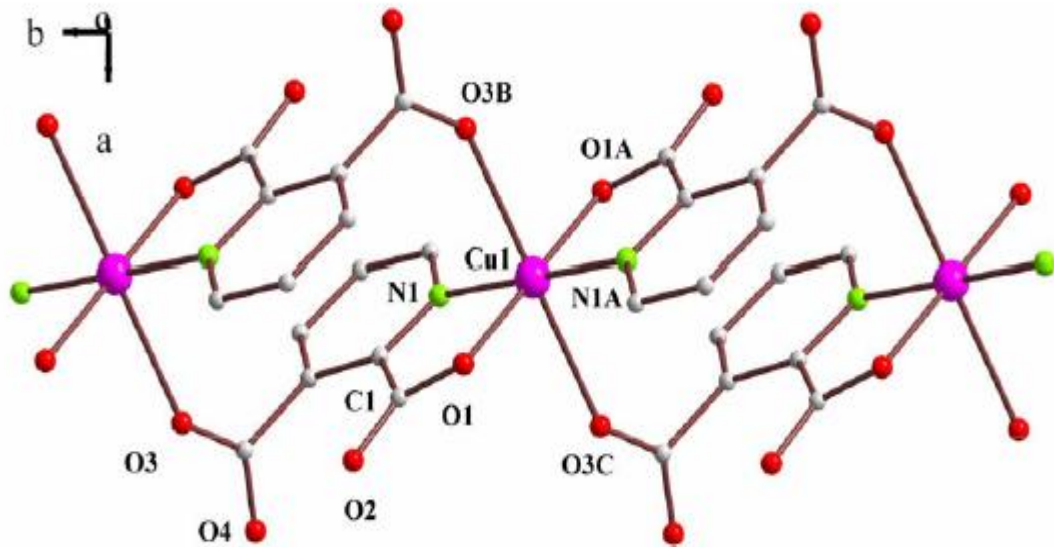
**Şekil 1.15:** BPE Ligandının Bağlanma Şekilleri



Çok dişli ligandlar ve BPE gibi esnek ligandlar kullanılarak ilgi çekici metal organik kafes bileşikleri oluşturulabilir (Haldar, vd., 2016; Yu,2007). Bu tür esnek ligandlar dış uyarılara tepki olarak yapılarını değiştirebildikleri için çok sayıda sensör ve sistemin oluşturulmasında büyük paya sahiptirler (Xue, vd., 2008; Takaoka, vd., 2005; Lee, vd., 2005). Klinowski ve arkadaşları, 1,2-bis(4-piridil)etan (BPE) ve 2,6-naftalendikarboksilik (NDC) asitten türetilen  $\{[Co(BPE)(H_2O)_4](NDC)}_n$  koordinasyon polimerinde, hidrojen bağlarının üç boyutlu bir ağa yol açtığını bildirmiştir (Paz, vd., 2002).

Farklı oksidasyon basamaklarına sahip metal tuzu ( $Cu(NO_3)_2/CuBr_2/CuI/Zn(OAc)_2$ ), pirazin-2,3-dikarboksilat ligandı ve yardımcı ligand (2,2'-bpy, phen veya 4,4'-bpy) kullanılarak bakır(II)/çinko(II) koordinasyon polimerleri sentezlenmiştir (Yin ve Liu, 2009).  $\{[Cu(PDAH)_2].2(DP).6H_2O\}_n$  kompleksin de CuI bakır atomu, kristalografik bir inversiyon merkezini işgal eder ve çevresindeki dört HPDA ligandından dört karboksil oksijen atomu (O1, O1A, O3B ve O3C) ve iki HPDA<sup>-</sup> ligandından iki azot atomu (N1 ve N1A) tarafından koordine edilerek bozulmuş oktahedron oluşur (Şekil 1.16). DP ligandı birçok komplekste bir köprü ligandı görevi görmesine rağmen  $\{[Cu(PDAH)_2].2(DP).6H_2O\}_n$  kompleksinde herhangi bir metal atomuna koordine olmamıştır yani serbest ligand olarak kalmıştır. Komşu DP ligandları arasında  $\pi$ - $\pi$  istifleme etkileşimi bulunmaktadır (Şekil 1.17).

**Şekil 1.16:**  $\{[Cu(PDAH)_2].2(DP).6H_2O\}_n$  Kompleksinin 1D Yapısı









**İKİNCİ BÖLÜM**  
**MATERYAL VE METOT**

## 2.1. DENEYSEL ÇALIŞMA

### 2.1.1. Materyal

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

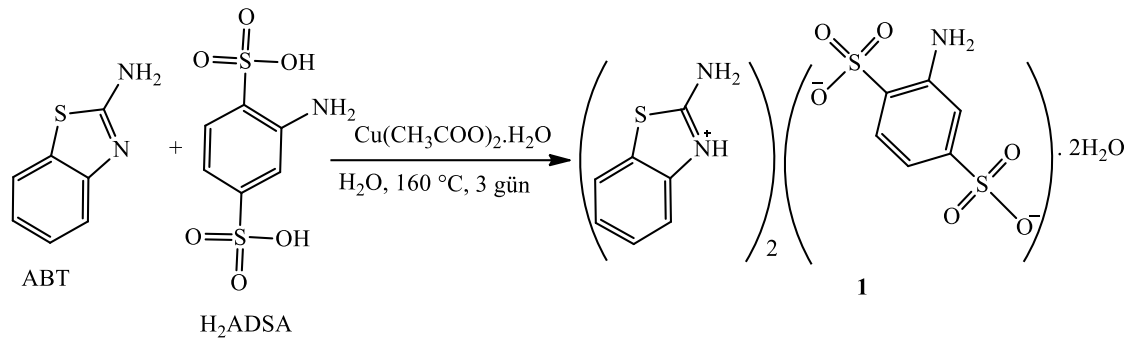
Proton transfer tuzunun NMR spektrumları DMSO-d<sub>6</sub> çözücüsü içinde, Agilent NMR (600 MHz) spektrometresi kullanılarak alınmıştır. Sentezlenen bileşiklerin FTIR spektrumlarının alınmasında, KBr peletleri hazırlanarak Bruker Optics Vertex 70 spektrometre cihazı kullanılmıştır. Komplekslerin manyetik moment ölçümleri, Sherwood Scientific Magway MSB MK1 manyetik terazisi kullanılarak oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. C, H, N ve S analizleri için Elementar Vario III EL cihazı kullanılmıştır. DMSO (1x10<sup>-3</sup> M) çözücüsü içinde bileşiklerin UV-Vis spektrumlarını almak için SHIMADZU UV-2550 cihazı ve komplekslerin tek kristal X-ışını kristalografisi çalışmaları için Bruker D8 QUEST difraktometresi kullanılmıştır.

### 2.1.2. Yöntem

#### 2.1.2.1. Proton transfer tuzlarının sentezi

##### 2.1.2.1.1. (HABT)<sub>2</sub><sup>+</sup>(ADSA)<sub>2</sub><sup>-</sup>. 2H<sub>2</sub>O (1) proton transfer tuzunun sentezi

Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O (0,199 g, 1mmol) varlığında 2-aminobenzotiyazol (0,150 g, 1 mmol), anilin-2,5-disülfonik asit (0,253 g, 1 mmol) ve deiyonize su (20 mL) karışımı, teflon kaplı paslanmaz bir kaba konularak kapağı kapalı bir şekilde 3 gün boyunca 160 °C'de ısıtıldı. Reaksiyonun tamamlanmasından sonra etüv sıcaklığı önce 80 °C'ye, daha sonra oda sıcaklığına kadar soğutuldu. X-ışını çalışmasına uygun olarak elde edilen gri renkli kristaller süzülerek havada kurutuldu (Şekil 1.7). (HABT)<sub>2</sub><sup>+</sup>(ADSA)<sub>2</sub><sup>-</sup>. 2H<sub>2</sub>O (1) proton transfer tuzuna ait bazı fiziksel özellikler Tablo 2.1'de verilmiştir. C<sub>20</sub>H<sub>23</sub>N<sub>5</sub>O<sub>8</sub>S<sub>4</sub> (M = 589,67), Hesaplanan, C, 40,74; H, 3,93; N, 11,88; S, 21,75. Bulunan, %: C, 39,75; H, 4,03; N, 13,94; S, 21,26.

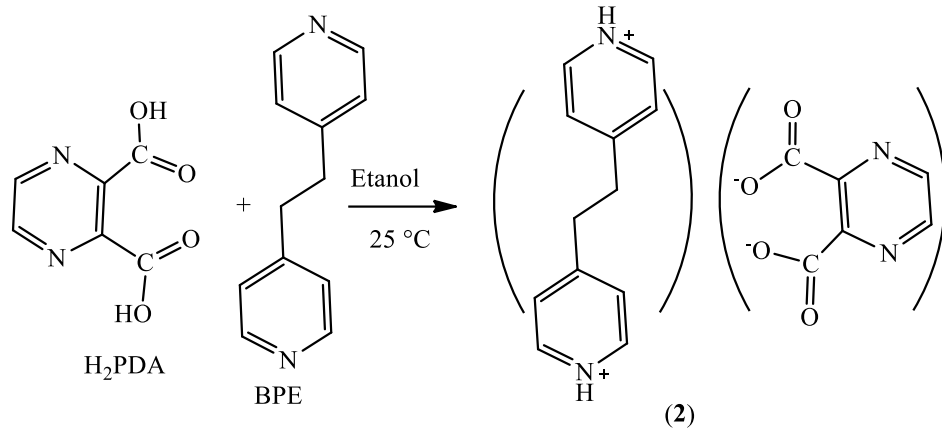
**Şekil 2.1:**  $(\text{HABT})_2^+(\text{ADSA})^{2-} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1) Proton Transfer Tuzunun Sentezi**Tablo 2.1:** Sentezlenen Maddelerin Bazı Fiziksel Özellikleri

Bileşik No	Bileşik	Renk	E.N ( $^\circ\text{C}$ )	Verim (%)
1	$(\text{HABT})_2^+(\text{ADSA})^{2-} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Gri	262,0	91
2	$(\text{H}_2\text{BPE})^{2+}(\text{PDA})^{2-}$	Beyaz	219,9	90
3	$(\text{H}_2\text{BPE})[\text{Fe}(\text{PDA})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	Mürdüm	316,6	75
4	$(\text{H}_2\text{BPE})[\text{Ni}(\text{PDA})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	Yeşil	297,1	65
5	$(\text{H}_2\text{BPE})\{[\text{Cu}(\text{PDA})_2]\}_n$	Mavi	240,7	89
6	$[\text{Ni}(\text{DP})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ADSA})$	Yeşil	365,7	90
7	$[\text{Co}(\text{DP})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ADSA})$	Pembe	362,2	83
8	$[\text{Zn}(\text{DP})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ADSA})$	Beyaz	386,9	75

**2.1.2.1.2.  $(\text{H}_2\text{BPE})^{2+}(\text{PDA})^{2-}$  (2) proton transfer tuzunun sentezi**

1 mmol BPE'nin 20 mL etanol içerisindeki çözeltisi 1 mmol  $\text{H}_2\text{PDA}$ 'nın etanol (20 mL) çözeltisine ilave edildi. İlaveden sonra beyaz çökelek oluştu ve reaksiyonun tamamlanması için reaksiyon karışımı oda sıcaklığında gece boyunca karıştırıldı. Elde edilen beyaz çökelek süzüldü ve havada kurutuldu (Şekil 2.2). Verim % 90,  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_4$  ( $M = 352,34$ ). Hesaplanan %: C 61,36, H 4,58, N 15,90. Bulunan %: C 61,42, H 4,60, N 15,95.

**Şekil 2.2:**  $(\text{H}_2\text{BPE})^{2+}(\text{PDA})^{2-}$  (**2**) Tuzunun Sentezi



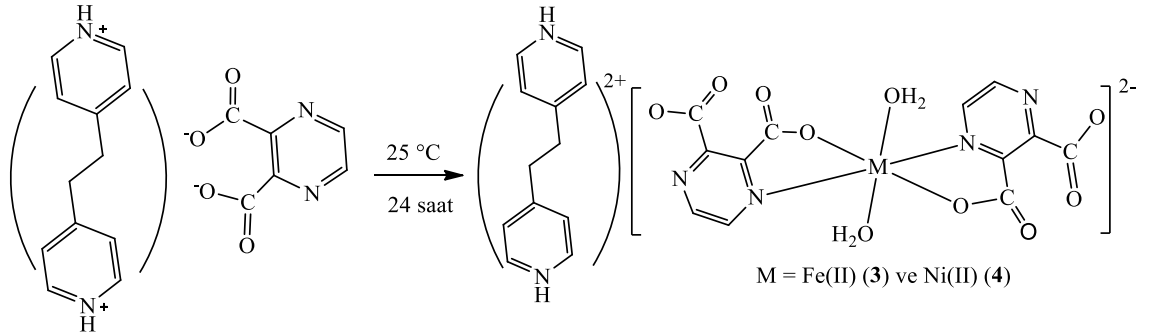
### 2.1.2.2. Metal komplekslerinin sentezi

#### 2.1.2.2.1. $(\text{H}_2\text{BPE})[\text{M}(\text{PDA})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ $\{\text{M} = \text{Fe}(\text{II})$ (**3**) ve $\text{Ni}(\text{II})$ (**4**) $\}$ ve $(\text{H}_2\text{BPE})\{[\text{Cu}(\text{PDA})_2]\}_n$ (**5**) komplekslerinin sentezi

$(\text{H}_2\text{BPE})^{2+}(\text{PDA})^{2-}$  (**2**) proton transfer tuzunun sulu çözeltisine (20 mL) 1 mmol metal (II) tuzlarının {0,330 g  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ; 0,295 g  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ve 0,237 g  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ } sulu çözeltisi (20 mL) damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımları oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldıktan sonra süzülerek kristallenmeye bırakıldı ve yaklaşık iki hafta sonra oluşan  $(\text{H}_2\text{BPE})[\text{Fe}(\text{PDA})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (**3**) (Şekil 2.3),  $(\text{H}_2\text{BPE})[\text{Ni}(\text{PDA})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (**4**) (Şekil 2.3),  $(\text{H}_2\text{BPE})\{[\text{Cu}(\text{PDA})_2]\}_n$  (**5**) (Şekil 2.4), kristaller süzülerek havada kurutuldu. Elde edilen metal komplekslerinin bazı fiziksel özellikleri Tablo 2.1’de verilmiştir.

Kompleks (**3**) için:  $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{FeN}_6\text{O}_{10}$  (M = 610,31), Hesaplanan %: C, 47,23; H, 3,63; Fe, 9,15; N, 13,77. Bulunan %: C, 47,23; H, 3,63; Fe, 9,17; N, 13,80. Kompleks (**4**) için:  $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{NiO}_{10}$  (M = 613,16), Hesaplanan %: C, 47,01; H, 3,62; N, 13,71; Ni, 9,57. Bulunan %: C, 47,02; H, 3,62; N, 13,72; Ni, 9,57. Kompleks (**5**) için:  $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{CuN}_6\text{O}_8$  (M = 581,99), Hesaplanan %: C, 49,53; H, 3,12; Cu, 10,92; N, 14,44. Bulunan %: C, 49,53; H, 3,13; Cu, 10,91; N, 14,46.

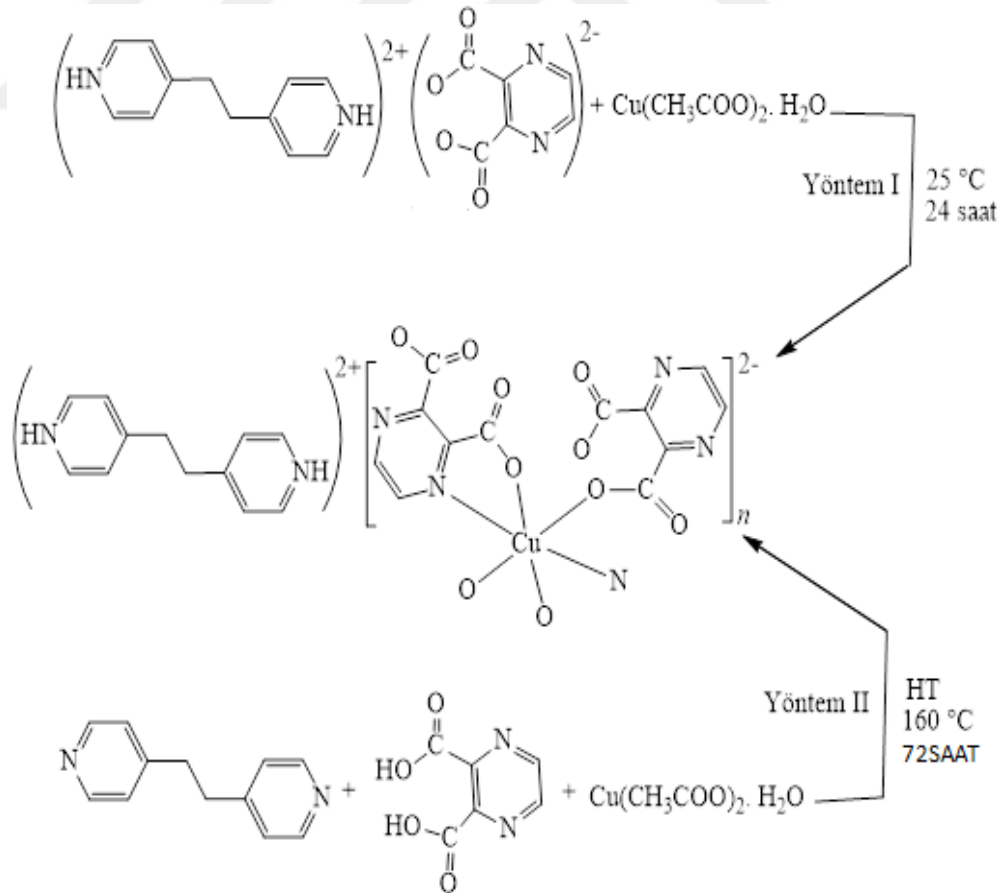
**Şekil 2.3:**  $(H_2BPE)[Fe(PDA)_2(H_2O)_2]$  (3) ve  $(H_2BPE)[Ni(PDA)_2(H_2O)_2]$  (4) Komplekslerinin Sentezi



**2.1.2.2.1.1.  $(H_2BPE)\{[Cu(PDA)_2]\}_n$  (5) kompleksinin sentezi için ikinci yöntem**

1 mmol  $H_2PDA$  (0,168g), 1 mmol  $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ , 1 mmol BPE (0,184 g) ve 20 mL deiyonize su karışımı, 30 mL'lik teflon bir kap içerisinde  $160\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 72 saat ısıtıldı. Kap, önce  $80\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye, sonra da oda sıcaklığına kadar soğutuldu. X-ışını analizine uygun olarak oluşan mavi kristaller süzüldü ve havada kurutuldu (Şekil 2.4).

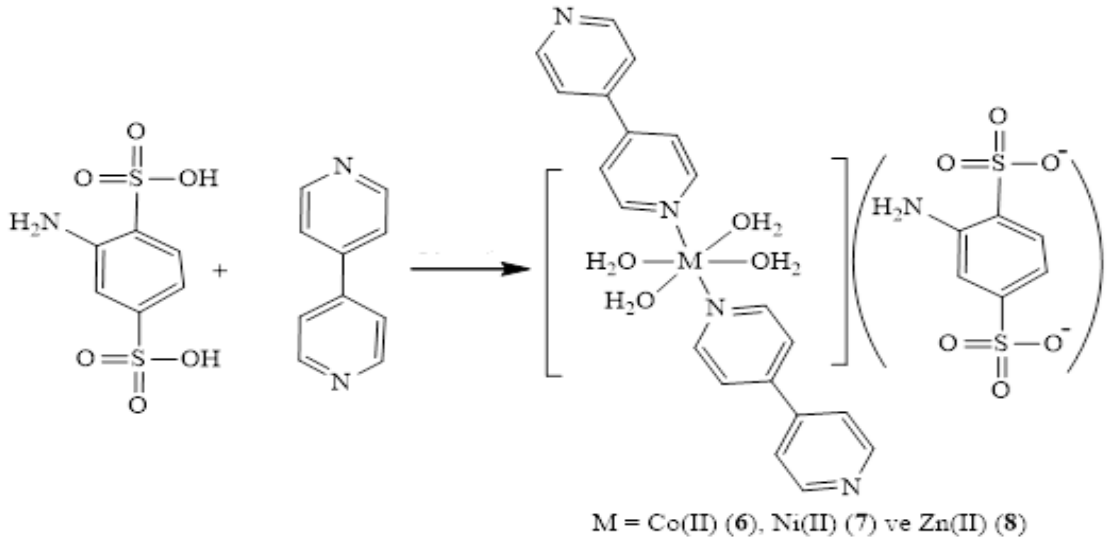
**Şekil 2.4:**  $(H_2BPE)\{[Cu(PDA)_2]\}_n$  (5) Kompleksinin Sentezi



### 2.1.2.2.2. Karışık ligandlı $[M(DP)_2(H_2O)_4](ADSA)$ $\{M = Co(II) (6), Ni(II) (7) \text{ ve } Zn(II) (8)\}$ komplekslerinin sentezi

$Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$  (0,248 g, 1mmol),  $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$  (0,249 g, 1mmol)  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  (0,219 g, 1mmol) varlığında 1 mmol  $H_2ADSA$  (0,253g, 1mmol), 1mmol DP (0,156g 1mmol) ve deiyonize su (20 mL) karışımı, teflon kaplı paslanmaz bir kaba konularak kapağı kapalı bir şekilde 3 gün boyunca 160 °C'de ısıtıldı. Reaksiyon kabının bulunduğu ortamın sıcaklığı önce 120 °C'ye 3 saat sonra da 80 °C'ye düşürüldü. Reaksiyonun tamamlanması için reaksiyon karışımı bu sıcaklıkta bir gün daha bekletildikten sonra reaksiyon kabı oda sıcaklığına kadar soğutuldu. X-ışını çalışmasına uygun olarak elde edilen kristaller süzülerek havada kuruldu (Şekil 2.5). Elde edilen metal komplekslerinin bazı fiziksel özellikleri Tablo 2.1'de verilmiştir. Kompleks (6) için:  $C_{26}H_{29}CoN_5O_{10}S_2$  (M = 694,60), Hesaplanan %: C, 44,96; H, 4,21; Co, 8,48; N, 10,08; S, 9,23. Bulunan %: C, 44,97; H, 4,21; Co, 8,47; N, 10,11; S, 9,25. Kompleks (7) için:  $C_{26}H_{29}NiN_5O_{10}S_2$  (M = 694,36), Hesaplanan %: C, 44,97; H, 4,21; N, 10,09; Ni, 8,45; S, 9,24. Bulunan %: C, 44,97; H, 4,23; N, 10,12; Ni, 8,46; S, 9,27. Kompleks (8) için:  $C_{26}H_{29}N_5O_{10}S_2Zn$  (M = 699,07), Hesaplanan %: C, 44,54; H, 4,17; N, 9,99; S, 9,15; Zn, 9,33. C, 44,53; H, 4,17; N, 10,01; S, 9,18; Zn, 9,33.

**Şekil 2.5:**  $[Co(DP)_2(H_2O)_4](ADSA)$  (6),  $[Ni(DP)_2(H_2O)_4](ADSA)$  (7) ve  $[Zn(DP)_2(H_2O)_4](ADSA)$  (8) Komplekslerinin Sentezi



### 2.1.2.3. Tek Kristal X-Işını Çalışmaları

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

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

### 2.1.2.4. Antimikrobiyal Aktivite

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

Bileşiklerin antimikrobiyal özelliklerinin belirlenmesi için mikrodilüsyon duyarlılık testi kullanılmıştır ve bunun için gerekli olan gram pozitif bakteriler {*Bacillus subtilis* (wild culture), *Listeria monocytogenes* (ATCC 7644), *Enterococcus faecalis* (ATCC 29212), *Staphylococcus aureus* (NRRL B-767)}, gram negatif bakteriler {*Escherichia coli* (ATCC 25922), *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 27853)} ve maya {*Candida albicans* (F89)} Eskişehir Teknik Üniversitesi ve Eskişehir Osmangazi Üniversitesinden temin edilmiştir.

Bileşiklerin antibakteriyel aktiviteleri Gram pozitif (*S. aureus*, *L. monocytogenes*, *B. subtilis* ve *E. faecalis*) ve Gram negatif bakteri (*P. aeruginosa* ve *E. coli*) üzerinde test edilmiştir. Belirtilen bakteriler için kontrol bileşiği olarak Vankomisin, Levofloksasin ve Sefepim kullanılmıştır. Bileşiklerin antifungal aktivitesi için *C. albicans* mayası kullanılmıştır ve MİK değerlerinin kontrolünde referans olarak Flukonazol kullanılmıştır.

Sentezlenen bileşiklerinin, başlangıç maddelerinin ve kontrol bileşiklerinin antimikrobiyal aktivitelerinin belirlenmesinde; mikroorganizmanın gelişmesine engel olan en düşük antimikrobiyal madde konsantrasyonu olan MİK değerlerinden yararlanılmış, bu amaçla mikrodilüsyon yöntemi uygulanmıştır. Mikrodilüsyon deneyi için U-şekilli 96 oyuklu mikropalakalar, örneklerin stok çözeltileri için DMSO kullanılmıştır. Sentezlenen bileşikler ve antibiyotiklerden 4'er mg tartılarak 2 mL DMSO içinde çözülmüştür. Kullanılan bakteri ve mantarlar, tek kuvvetli Mueller-Hinton broth (MHB) ortamında gece boyunca inkübe edilmiş ve kültürleri taze olarak hazırlanmıştır. Kültürlerin süspansiyonları, steril tüp içinde çift kuvvetli MHB ortamı olan tüplerde hazırlanarak hücre yoğunlukları 0,5 Mc Farland tüp bulanıklığına ( $1 \times 10^8$  (cfu)/mL) ayarlanmıştır. Daha sonra her bir mikroorganizma süspansiyonundan 100 µL kuyucuklara eklenmiştir. Mikroorganizma içermeyen son kuyu zinciri negatif kontrol olarak, steril distile su ve besiyeri, pozitif büyüme kontrolü olarak kullanılmıştır. 37 °C'de 18-24 saat inkübasyondan sonra, bulanıklığın olmadığı ilk kuyu MİK olarak belirlenmiştir.



**ÜÇÜNCÜ BÖLÜM**  
**BULGULAR VE TARTIŞMA**

### 3.1. BULGULAR VE TARTIŞMA

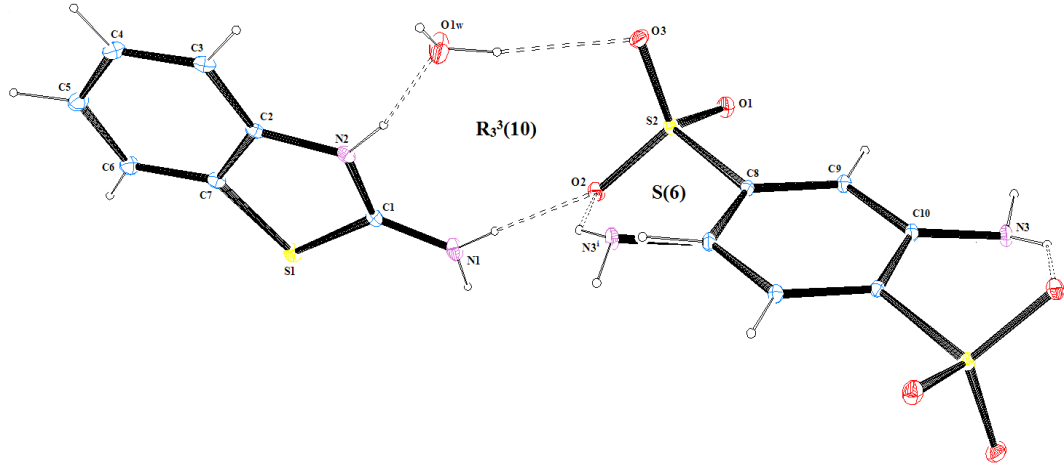
#### 3.1.1. (HABT)<sub>2</sub><sup>+</sup>(ADSA)<sub>2</sub><sup>-</sup> · 2H<sub>2</sub>O (1) proton transfer tuzunun molekül yapısı

(HABT)<sub>2</sub><sup>+</sup>(ADSA)<sub>2</sub><sup>-</sup> · 2H<sub>2</sub>O (1) tuzunun atom numaralarını içeren kristal yapısı Şekil 3.1’de, kristal verileri Tablo 3.1’de bazı bağ uzunlukları, bağ açıları ve H-bağları Tablo 3.2’de verilmiştir.

**Tablo 3.1: (HABT)<sub>2</sub><sup>+</sup>(ADSA)<sub>2</sub><sup>-</sup> · 2H<sub>2</sub>O (1) Tuzunun Kristal Verileri**

Kristal verileri	1	
Kapalı formülü	C <sub>20</sub> H <sub>23</sub> N <sub>5</sub> O <sub>8</sub> S <sub>4</sub>	
Molekül kütlesi	589,67	
Dalga boyu (Å)	0,71073	
Sıcaklık (K)	293(2)	
Kristal sistemi	Triklirik	
Uzay grubu	P-1	
Hücre boyutları (Å,°)	a = 7,0863(9)	α = 114,373(4)
	b = 9,8512(15)	β = 103,708(4)
	c = 10,2155(15)	γ = 91,313(5)
Molekül sayısı (Z)	1	
Birim hücre hacmi (Å <sup>3</sup> )	625,17(16)	
μ (mm <sup>-1</sup> )	0,437	
F(000)	336	
d <sub>hesaplanan</sub> (mg m <sup>-3</sup> )	1,566	
θ aralığı (°)	2,27-28,35	
Max, ve min, geçişler	0,900, 0,957	
İndis Limitleri	-9 ≤ h ≤ 9, -13 ≤ k ≤ 13, -13 ≤ l ≤ 13	
Kristal boyutları (mm)	0,10x0,20x0,25	
Toplanan yansıma sayısı	31672	
Gözlenen yansıma sayısı	3132	
Özgün yansıma sayısı	2128	
Aritılan parametre sayısı	217	
Uygunluk sabiti	1,056	
Güvenilirlik Sabitleri [I ≥ 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0,045	wR <sub>2</sub> = 0,0907
Güvenilirlik Sabitleri (Bütün datalar)	R <sub>1</sub> = 0,0845	wR <sub>2</sub> = 0,1043
Δρ <sub>min</sub> , Δρ <sub>max</sub> (eÅ <sup>-3</sup> )	0,283 ve -0,317	

**Şekil 3.1:**  $(\text{HABT})_2^+(\text{ADSA})^{2-} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1) Tuzunun Kristal Yapısı.



Şekil 3.1’de yer değiştirme elipsoidleri %40 olasılık düzeyinde çizilmiştir. Hidrojen bağı etkileşimleri kesikli çizgilerle gösterilmiştir.

Tuz (1),  $Z = 1$  ile triklinik kristal sisteminde ve  $P-1$  uzay grubunda kristallenmiştir. Sülfonat grubunun bir kristalografik inversiyon merkezi [simetri kodu: (i)  $-x+1, -y+2, -z+1$ ] ve tam simetriyle üretilen bileşik (1), iki tane 2-aminobenzotriazol-3-yum katyonundan  $(\text{HABT})^+$ , bir tane 2-aminobenzen-1,4-disülfonat anyonundan  $(\text{ADSA}^{2-})$  ve iki su molekülünden oluşur. Tuz (1)’de, katyon ve anyon arasında moleküller arası etkileşimler olarak  $\text{N1-H1D}\cdots\text{O2}$  H-bağı ve moleküller arasında bulunan su ile oluşturulan  $\text{O1w-H1B}\cdots\text{O3}$  ve  $\text{N2-H2}\cdots\text{O1w}$  H-bağları vardır (Şekil 3.1).  $\text{O1w}\cdots\text{H2-N2}$ ,  $\text{O1w-H1B}\cdots\text{O3}$  ve  $\text{N1-H1D}\cdots\text{O2}$  moleküller arası hidrojen bağları,  $R_3^3(10)$  halka motifinin oluşumunda yer alan etkileşimlerdir (Dale, Elsegood ve Coombs, 2004). Sülfonat grubundaki O3 atomu, su molekülünün bir hidrojen atomu ile  $\text{O1w-H1B}\cdots\text{O3}$  hidrojen bağı yoluyla etkileşir. Bileşiğin kristal yapısındaki diğer halka motifi S(6), anilin-2,5-disülfonik asit molekülünde molekül içi hidrojen bağı ( $\text{N3i-H3A}\cdots\text{O2}$ ) ile oluşturulur.  $\text{H}_2\text{ADSA}$  bileşiğinin sülfonik gruplarında bulunan hidrojen atomlarının her biri, iki tane 2-aminobenzotriazol molekülünün birer azot (N2) atomuna aktarılmıştır. Bileşikteki  $\text{C1-N2-C2}$   $\{114,6(2)^\circ\}$  iç açısındaki artış, nötr ABT molekülü  $\{110,53(17)^\circ\}$  ile karşılaştırıldığında  $\text{HABT}^+$  katyonundaki N2 nitrojen atomunun protonlandığını gösterir (Altaf ve Stoeckli-Evans, 2009). Tiyazol halkasında,  $\text{N1-C1}$   $\{1,307(4) \text{ \AA}\}$  ve  $\text{N2-C1}$   $\{1,323(3) \text{ \AA}\}$  uzunlukları, önemli ölçüde elektronik yer değiştirmeyi gösterir.  $\text{S2-O1}$   $\{1,451(2) \text{ \AA}\}$ ,  $\text{S2-O2}$   $\{1,4500(18) \text{ \AA}\}$  ve  $\text{S2-O3}$

{1,4488(19) Å} bağ uzunlukları hemen hemen aynıdır ve tek bağ {1,54 Å} ile çift bağ {1,43 Å} uzunlukları arasındadır (Hehre, vd., 1970; Muesmann, vd., 2013).

**Tablo 3.2: (HABT)<sub>2</sub><sup>+</sup>(ADSA)<sub>2</sub><sup>-</sup>. 2H<sub>2</sub>O (1) Tuzu İçin Seçilmiş Bağ Uzunlukları (Å), Açılırları (°) ve H-bağları**

Bağ Uzunlukları					
S1-C1	1,737(3)	S2-O1	1,451(2)	S2-O3	1,4488(19)
N1-C1	1,307(4)	S2-O2	1,4500(18)	C10-N3	1,345(5)
N2-C1	1,323(3)				
Bağ Açılırları					
C1-S1-C7	90,22(13)	O2-S2-O1	112,70(12)	O3-S2-C8	106,50(11)
N1-C1-N2	124,9(3)	O3-S2-O1	112,92(12)	C1-N2-C2	114,6(2)
H-Bağları					
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<D-H...A	
N2-H2...O1 <sup>w</sup>	0,90(3)	1,79(3)	2,682(3)	169(3)	
C9-H9...O1 <sup>ii</sup>	0,95(3)	2,63(3)	3,325(3)	131(2)	
O1 <sup>w</sup> -H1B...O3	0,829(10)	2,022(12)	2,847(3)	173(5)	
N1-H1D...O2	0,82(3)	2,00(3)	2,821(3)	177(3)	
N1-H1C...O1 <sup>i</sup>	0,88(3)	2,00(3)	2,872(3)	168(3)	
N3-H3B...O1 <sup>ii</sup>	0,82(6)	2,24(6)	3,013(6)	159(5)	
N3-H3A...O2 <sup>iii</sup>	0,78(6)	2,17(6)	2,807(6)	139(5)	

Hidrojen bağları, kristal yapıların stabilize edilmesinde önemli rol oynar. D-H...A açılırları ile H...A ve D...A mesafeleri, tuzun (1) yapısındaki güçlü ve zayıf hidrojen bağlarının varlığını gösterir (Tablo 3.2).

### 3.1.2. (HABT)<sub>2</sub><sup>+</sup>(ADSA)<sub>2</sub><sup>-</sup>. 2H<sub>2</sub>O (1) proton transfer tuzunun NMR (<sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C) çalışmaları

(HABT)<sub>2</sub><sup>+</sup>(ADSA)<sub>2</sub><sup>-</sup>. 2H<sub>2</sub>O (1) proton transfer tuzunun DMSO-d<sub>6</sub> içinde (25 °C) alınan <sup>1</sup>H NMR ve <sup>13</sup>C NMR spektrumları sırasıyla Şekil 3.2 ve Şekil 3.3'te, kimyasal kayma değerleri ve eşleşme sabitleri Tablo 3.3'te verilmiştir.

**Tablo 3.3: (HABT)<sub>2</sub><sup>+</sup>(ADSA)<sub>2</sub><sup>2-</sup>. 2H<sub>2</sub>O (1) Proton Transfer Tuzu İçin NMR (<sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C) Spektrumlarının Kimyasal Kayma (ppm) Değerleri Ve Eşleşme Sabitleri (Hz).**

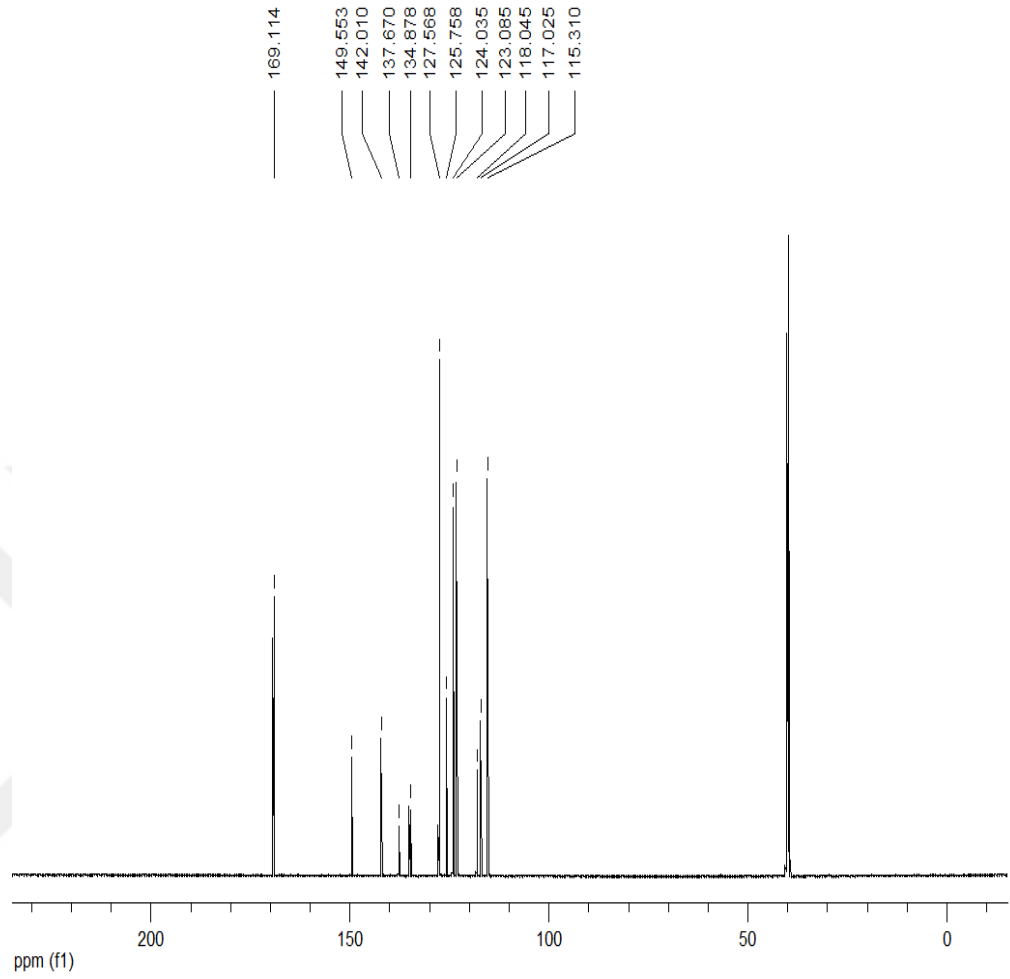
<sup>1</sup> H NMR		<sup>13</sup> C NMR			
H <sup>2</sup>	7,80 (2H, d)	C <sup>1</sup>	124,08	C <sup>13</sup>	127,56
H <sup>3</sup>	7,41 (2H, d)	C <sup>2</sup>	118,04	C <sup>15</sup>	149,55
H <sup>4</sup>	7,26 (2H, s)	C <sup>3</sup>	137,67	C <sup>16</sup>	115,31
H <sup>5</sup>	7,40 (2H, s)	C <sup>4</sup>	125,75		
H <sup>9</sup> , H <sup>11</sup>	6,64 (6H, br)	C <sup>5</sup>	123,08		
H <sup>13</sup>	7,79 (1H, d)	C <sup>6</sup> , C <sup>14</sup>	117,02		
H <sup>14</sup>	7,35 (1H, s)	C <sup>7</sup>	169,11		
H <sup>16</sup>	7,19 (1H, s)	C <sup>10</sup>	142,01		
H <sup>19</sup>	9,22 (4H,s)	C <sup>12</sup>	134,87		

(HABT)<sub>2</sub><sup>+</sup>(ADSA)<sub>2</sub><sup>2-</sup>. 2H<sub>2</sub>O (1) tuzunun katyonik bileşeni olan (HABT)<sub>2</sub><sup>+</sup> 'ye ait protonların tümü 2H şiddetinde 7,80 (H<sup>2</sup>), 7,41 (H<sup>3</sup>), 7,26 (H<sup>4</sup>) ve 7,40 (H<sup>5</sup>) ppm' de gözlemlenmiştir. Tuzun anyonik bileşeni olan ADSA<sup>2-</sup> halkasına ait protonlar H<sup>13</sup>, H<sup>14</sup> ve H<sup>16</sup>, her biri 1H yoğunlukta sırasıyla 7,79, 7,35 ve 7,19 ppm'de gözlemlendi. NH<sub>2</sub> protonlarından kaynaklanan 6H şiddetindeki geniş tekli pik 6,64 ppm'de gözlemlenmiştir. 9,22 ppm'de 4H şiddetinde gözlenen sinyal, HABT<sup>+</sup> ve ADSA<sup>2-</sup> iyonlarına bağlı su moleküllerinden kaynaklanmaktadır (Han, vd., 2015). İki ABT bileşiğinin azot atomları, H<sub>2</sub>ADSA bileşiğinin -SO<sub>3</sub>H gruplarındaki hidrojenlerin transferi ile protonlanmıştır.

H<sup>8</sup>, 8' ⇌ H<sup>17</sup>, 18 tersinir reaksiyon nedeniyle H<sup>8</sup>, H<sup>17</sup> ve H<sup>18</sup> protonları (2)'nin <sup>1</sup>H NMR spektrumunda gözlemlenmedi (Tablo 3.3, Şekil 3.2). Tuzun (2) <sup>1</sup>H NMR spektrumundan, tuzdaki katyon: anyon oranının 2:1 olduğu bulunmuştur.



**Şekil 3.3:**  $(\text{HABT})_2^+(\text{ADSA})^{2-} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**1**) tuzunun  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu



### 3.1.3. $(\text{HABT})_2^+(\text{ADSA})^{2-} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**) tuzunun FTIR spektrumu

Tuzun (**1**) IR spektrumu, KBr peleti şeklinde  $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$  aralığında alınmış spektrum EK 1'de ve spektral verileri ise Tablo 3.4'te verilmiştir.

**Tablo 3.4: Tuz (1)'in FTIR Spektral Verileri (cm<sup>-1</sup>)**

Fonksiyonel Grup	1
$\nu(\text{O-H})_{\text{su}}$	3462(y)
$\nu(\text{N-H})$	3386(k), 3276(k)
$\nu(\text{C-H})_{\text{ar.}}$	3090(k)
$\nu(\text{N}^+-\text{H})$	2819(o)
$\nu(\text{H}\cdots\text{O}-\text{H})$	2753(z)-1910(z)
$\nu(\text{C=N})/\nu(\text{C=C})$	1656(k), 1588(k), 1571(o), 1500(z), 1469(k)
$\nu(\text{S=O})_{\text{asim}}$	1210(k)
$\nu(\text{S=O})_{\text{sim}}$	1013(k)
$\nu(\text{S-O})$	753(k)
$\nu(\text{C-S})$	667(k)

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

(HABT)<sub>2</sub><sup>+</sup>(ADSA)<sub>2</sub><sup>-</sup>. 2H<sub>2</sub>O (1) tuzunun IR spektrumunda, su moleküllerinden kaynaklanan yayvan  $\nu(\text{O-H})$  gerilme bandı 3462 cm<sup>-1</sup>'de ve -NH<sub>2</sub> gruplarından kaynaklanan  $\nu(\text{N-H})$  gerilme bantları da 3386 ve 3276 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmiştir. IR spektrumları tuzlardaki bağ titreşimleri ile hidrojen bağlarının tanınmasına yardımcı olur. IR spektrumunda 2753 ile 1910 cm<sup>-1</sup> aralığında gözlenen bantlar, tuzun içerdiği hidrojen bağlarına karşılık gelir (Filarowski, Koll ve Glowiak, 1997). Tuz (1) için 2819 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen band, anilin-2,5-disülfonik asitteki protonların aminobenzotiyazoldeki azot atomu tarafından transfer edilmesi ile tuzun oluştuğunu gösteren protonlanmış N<sup>+</sup>-H gruplarının gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Tuz (1) için 1656-1469 cm<sup>-1</sup> aralığındaki absorpsiyon bantları, aromatik halkanın düzlem içi titreşiminden kaynaklanmaktadır. Spektrumda gözlenen güçlü  $\nu(\text{S=O})_{\text{asim.}}$  ve  $\nu(\text{S=O})_{\text{sim}}$  esneme modları sırasıyla 1210 ve 1013 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmiştir. -SO<sub>3</sub> gruplarının varlığını destekleyen diğer bantlar,  $\nu(\text{S-O})$  ve  $\nu(\text{C-S})$  titreşim gerilmeleri için sırasıyla 753 ve 667 cm<sup>-1</sup>'de görülmüştür. Bu değerler, diğer disülfonat grupları için bildirilen değerlerle uyumludur (Tang, Kitani ve Yamashita, 1998).

#### 3.1.4. (HABT)<sub>2</sub><sup>+</sup>(ADSA)<sub>2</sub><sup>-</sup>. 2H<sub>2</sub>O (1) tuzunun UV-Vis spektrumu

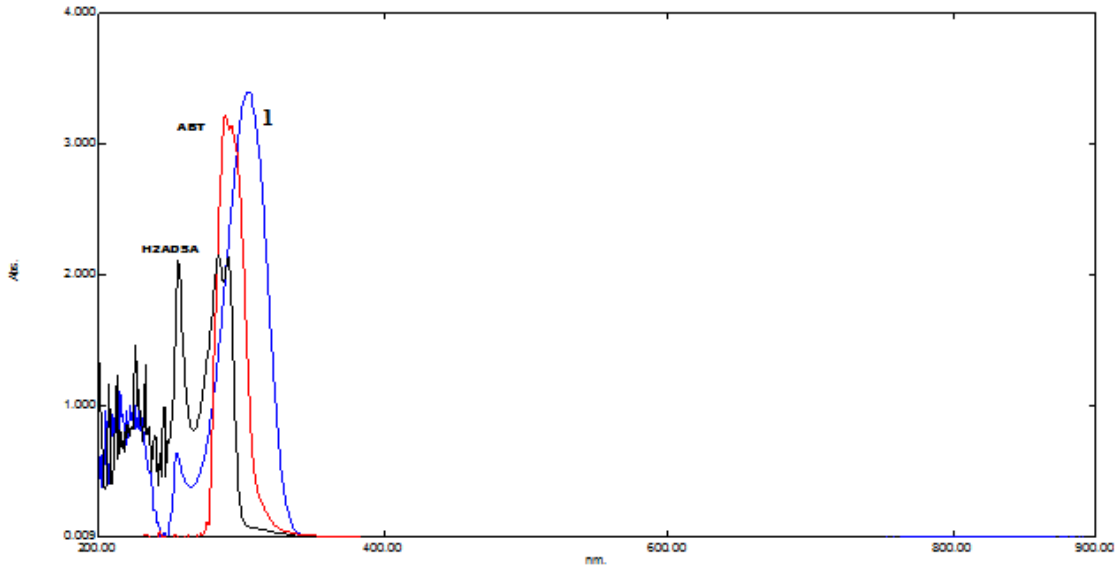
(HABT)<sub>2</sub><sup>+</sup>(ADSA)<sub>2</sub><sup>-</sup>. 2H<sub>2</sub>O (1) tuzunun ve başlangıç maddelerinin elektronik spektrumları, oda sıcaklığında 1.10<sup>-3</sup> M konsantrasyondaki DMSO içerisinde alınmıştır (Şekil 3.4 ve Tablo 3.5).

$\pi-\pi^*$  geçişleri ABT için 289 ve 293 nm'de, ve H<sub>2</sub>ADSA için 215 ve 304 nm'de gözlenmiştir. (Saleh, vd., 2003). Bu bantlar, tuz (1) için 226, 256, 284 ve 291 nm'de görülmüştür. Tuz için başlangıç maddelerinden farklı olarak yeni maksimumların gözlenmesi, zıt yüklü iyonların etkileşimini ve asitten (H<sub>2</sub>ADSA) baza (ABT)'ye proton transfer edildiğini göstermektedir (Moghimi, vd., 2007).

**Tablo 3.5: Başlangıç Maddeleri (ABT ve H<sub>2</sub>ADSA) Ve Sentezlenen Tuz (1) İçin UV-Vis Spektrumları**

Bileşikler	$\lambda_{\max}(\text{nm})\{\epsilon(\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1})\}$
ABT	289(32270) ve 293(31540)
H <sub>2</sub> ADSA	215(11250) ve 304(34020)
1	226(14700), 256(21170), 284(21570) ve 291(21410)

**Şekil 3.4: Başlangıç Maddeleri (ABT ve H<sub>2</sub>ADSA) ve Sentezlenen (HABT)<sub>2</sub><sup>+</sup>(ADSA)<sub>2</sub><sup>-</sup>. 2H<sub>2</sub>O (1) Tuzunun UV-Vis Spektrumları**



### 3.1.5. Bileşiklerin (ABT, H<sub>2</sub>ADSA ve 1) antimikrobiyal özelliklerinin değerlendirilmesi

Bu çalışmada, başlangıç maddelerinin (ABT ve H<sub>2</sub>ADSA) ve sentezlenen tuzun (1) antimikrobiyal ve antifungal aktivitesi mikrodilüsyon yöntemi kullanılarak test edilmiştir. Tablo 3.6, başlangıç malzemelerinin (ABT ve H<sub>2</sub>ADSA) ve sentezlenmiş tuzun (1) minimum inhibe edici konsantrasyon (MİK) değerlerini göstermektedir.

**Tablo 3.6: Bileşiklerin (ABT, H<sub>2</sub>ADSA ve 1) Antimikrobiyel ve Antifungal Aktivite Değerleri (µg/mL)**

Bileşik	<i>S. aureus</i>	<i>E. coli</i>	<i>L. monocytogenes</i>	<i>B. subtilis</i>	<i>E. faecalis</i>	<i>P. aeruginosa</i>	<i>C. albicans</i>
Vankomisin	31,25	31,25	125	250	62,50	62,50	-
Levofloksasin	31,25	31,25	31,25	62,50	62,50	31,25	-
Sefepim	62,50	62,50	31,25	62,50	31,25	31,25	-
Flukonazol	-	-	-	-	-	-	62,50
ABT	62,50	125	62,50	31,25	31,25	31,25	62,50
H <sub>2</sub> ADSA	62,50	62,50	62,50	62,50	31,25	31,25	31,25
<b>1</b>	62,50	62,50	62,50	62,50	31,25	62,50	62,50

Başlangıç maddeleri ile sentezlenen tuzun antibakteriyel ve antifungal özellikleri bakımından aktivitelerinin hemen hemen aynı olduğu tespit edilmiştir. *L. monocytogenes* patojenine karşı tuz (**1**) (62,50 µg/mL), referans bileşik olan Vankomisin'den (125 µg/mL) daha iyi aktivite sergilemiştir. Tüm bileşiklerin *B. subtilis*'e karşı Vankomisin'den (250 µg/mL) daha etkili olduğu bulunmuştur. Tuzun *E. faecalis*'e karşı kontrol bileşiği olan Sefepim (31,25 µg/mL) ile aynı değere sahipken, kontrol bileşikleri Vankomisin ve Levofloksasin'den (62,50 µg/mL) daha iyi aktivite gösterdikleri belirlenmiştir. Tuzun *C. albicans* mayasına karşı antifungal özellikleri değerlendirildiğinde, referans bileşik olan Flukonazol (62,50 µg/mL) ile aynı aktivite değerine sahip olduğu bulunmuştur. Bu çalışmada kullanılan mantar ve bakterilerin insanlarda hastalığa neden olan patojenler olduğu düşünüldüğünde elde edilen verilerden tuzun (**1**) yeni antimikrobiyallerin sentezi için değerlendirilebileceği söylenebilir.

### 3.1.6. (H<sub>2</sub>BPE)<sup>2+</sup>(PDA)<sup>2-</sup> (**2**) Tuzunun NMR Sonuçları

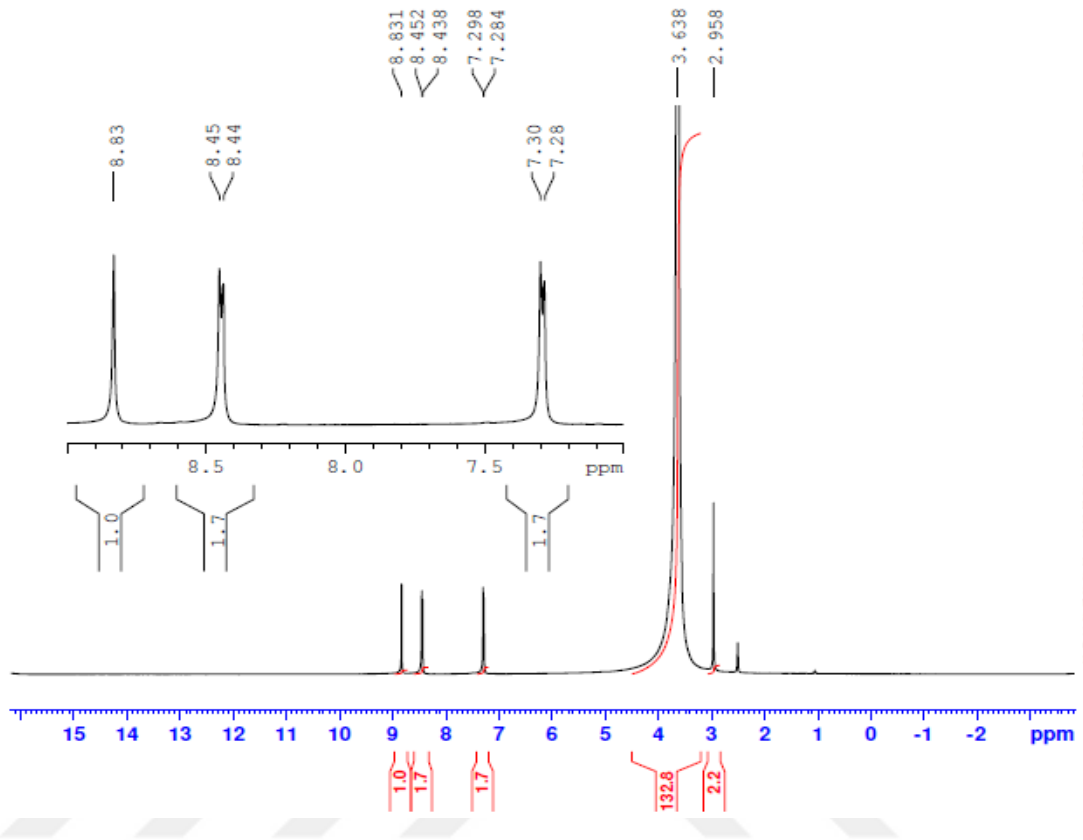
(H<sub>2</sub>BPE)<sup>2+</sup>(PDA)<sup>2-</sup> (**2**) tuzunun DMSO-d<sub>6</sub> içinde alınan <sup>1</sup>H NMR ve <sup>13</sup>C NMR spektrumları sırasıyla Şekil 3.5 ve 3.6'da, kimyasal kaymaları ve eşleşme sabitleri Tablo 3.7'de verilmiştir.

**Tablo 3.7: Proton Transfer Tuzu (H<sub>2</sub>BPE)<sup>2+</sup>(PDA)<sup>2-</sup> (2) İçin <sup>1</sup>H NMR ve <sup>13</sup>C NMR Spektrum Pik Analizi, Kimyasal Kayma (ppm) Değerleri Ve Eşleşme Sabitleri (Hz)**

<sup>1</sup> H NMR		<sup>13</sup> C NMR	
H <sup>3</sup> , H <sup>4</sup>	8,83 (2H, s)	C <sup>1</sup> , C <sup>6</sup>	166,76
H <sup>9,11</sup> -H <sup>16-20</sup>	7,29 (4H, d) ( <sup>3</sup> J <sub>H<sup>9,11</sup>-H<sup>16,20</sup></sub> , <sup>3</sup> J <sub>H<sup>12,14</sup>-H<sup>17,19</sup></sub> = 8,40 Hz)	C <sup>2</sup> , C <sup>5</sup>	145,89
H <sup>12,14</sup> -H <sup>17-19</sup>	8,44 (4H, d) ( <sup>3</sup> J <sub>H<sup>12,14</sup>-H<sup>17,19</sup></sub> , <sup>3</sup> J <sub>H<sup>9,11</sup>-H<sup>16,20</sup></sub> = 8,40 Hz)	C <sup>3</sup> , C <sup>4</sup>	150,96
H <sup>13</sup> -H <sup>18</sup>	-	C <sup>9,11</sup> , C <sup>16,20</sup>	124,76
H <sup>21</sup> , H <sup>22</sup>	2,95 (4H, s)	C <sup>10</sup> , C <sup>15</sup>	146,12
		C <sup>12,14</sup> , C <sup>17,19</sup>	149,53
		C <sup>21</sup> , C <sup>22</sup>	35,00

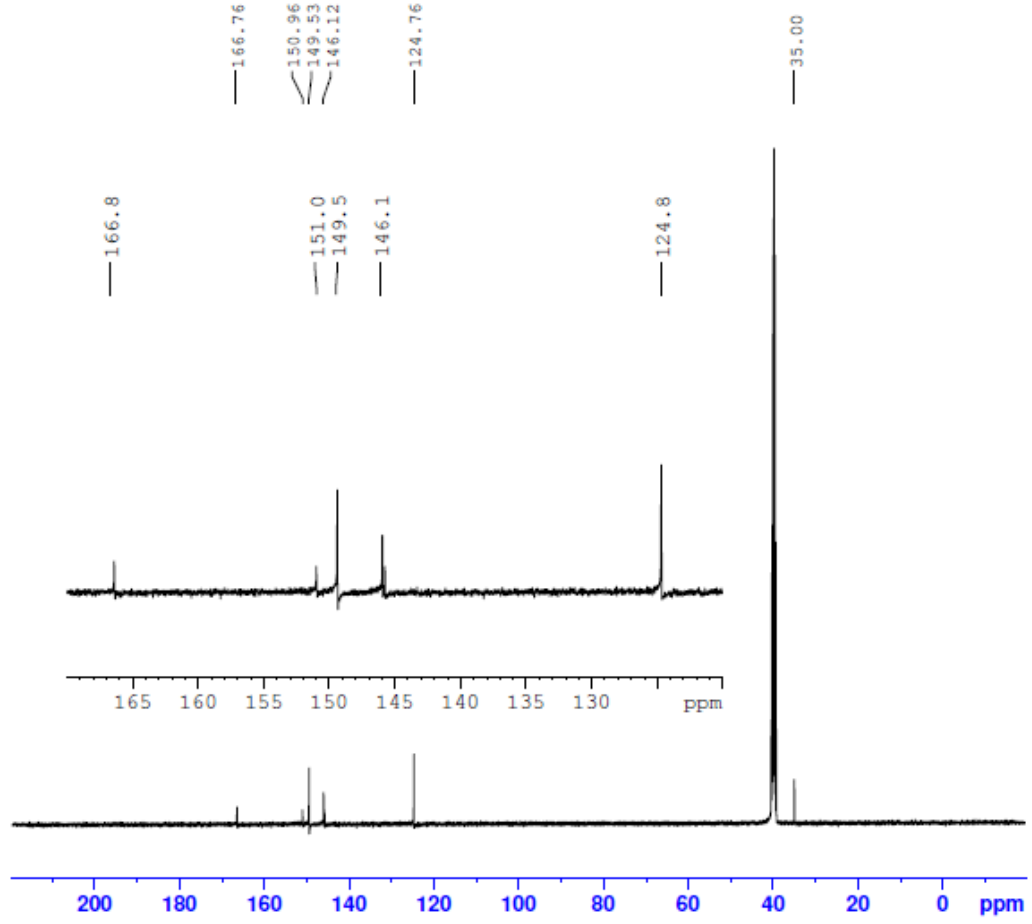
(H<sub>2</sub>BPE)<sup>2+</sup>(PDA)<sup>2-</sup> (2) tuzunun <sup>1</sup>H NMR spektrumunda üç tanesi aromatik bölgede bir tanesi de alifatik bölgede olmak üzere toplam dört adet sinyal gözlenmiştir. 8,83 ppm'de tekli pik olarak gözlenen sinyal pirazin halkasındaki iki eşdeğer H<sup>3</sup>, H<sup>4</sup> protonlarından kaynaklanmaktadır. Proton transfer tuzunun katyonik bileşenindeki H<sup>9,11</sup>-H<sup>16-20</sup> ile H<sup>12,14</sup>-H<sup>17-19</sup> protonlarına ait ve her biri 4H eşdeğerindeki sinyaller sırasıyla 7,29 ppm (<sup>3</sup>J<sub>H<sup>9,11</sup>-H<sup>16,20</sup></sub>, <sup>3</sup>J<sub>H<sup>12,14</sup>-H<sup>17,19</sup></sub> = 5,6 Hz) ve 8,44 ppm'de (<sup>3</sup>J<sub>H<sup>12,14</sup>-H<sup>17,19</sup></sub>, <sup>3</sup>J<sub>H<sup>9,11</sup>-H<sup>16,20</sup></sub> = 5,6 Hz) ikili pik şeklinde gözlenmiştir. Alifatik H<sup>21</sup> ve H<sup>22</sup> protonları 4H şiddetinde tekli pik olarak 2,95 ppm'de rezonansa gelmiştir.

Şekil 3.5:  $(\text{H}_2\text{BPE})^{2+}(\text{PDA})^{2-}$  (2) Tuzunun  $^1\text{H}$  NMR Spektrumu



$(\text{H}_2\text{BPE})^{2+}(\text{PDA})^{2-}$  (2) tuzunun  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumunda yedi tane pik gözlenmiştir. Bu piklerden üç tanesi tuzun anyonik bileşeni olan  $\text{PDA}^{2-}$  anyonuna dördü ise tuzun katyonik bileşenindeki karbon atomlarına aittir. Anyonik bileşende en yüksek kimyasal kaymaya sahip karbon atomları karbonil karbonları ( $\text{C}^1$ ,  $\text{C}^6$ ) olup 2C şiddetinde 166,76 ppm'de, karbonil karbonlarının bağlı olduğu halka karbonları ( $\text{C}^2$ ,  $\text{C}^5$ ) 145,89 ppm'de ve diğer halka karbonları da ( $\text{C}^3$ ,  $\text{C}^4$ ) 150,96 ppm'de gözlenmiştir. Katyonik bileşene ait karbon atomları 124,76 ppm ( $\text{C}^{9,11}$ -  $\text{C}^{16,20}$ ), 146,12 ppm ( $\text{C}^{10}$ ,  $\text{C}^{15}$ ), 149,53 ppm ( $\text{C}^{12,14}$ -  $\text{C}^{17,19}$ ) ve 35,00 ppm'de ( $\text{C}^{21}$ ,  $\text{C}^{22}$ ) bulunmuştur.

Şekil 3.6:  $(\text{H}_2\text{BPE})^{2+}(\text{PDA})^{2-}$  (2) tuzunun  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu



### 3.1.7. $(\text{H}_2\text{BPE}) \{[\text{Cu}(\text{PDA})_2]\}_n$ (5) Kompleksinin Kristal Yapısı

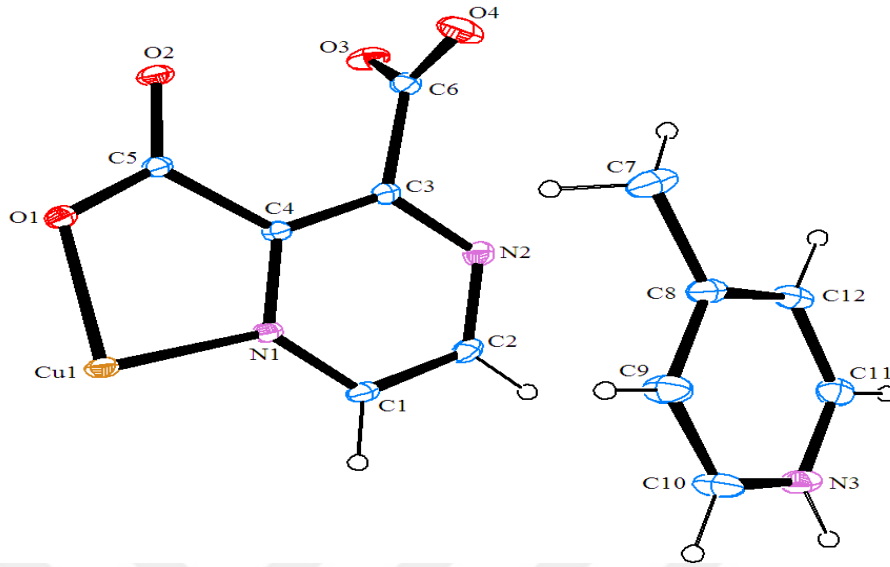
$(\text{H}_2\text{BPE}) \{[\text{Cu}(\text{PDA})_2]\}_n$  (5) kompleksinin atom numaralarını içeren kristal yapısı Şekil 3.7’de, kristal verileri Tablo 3.8’de bazı bağ uzunlukları ve bağ açıları Tablo 3.9’da verilmiştir.

**Tablo 3.8: (H<sub>2</sub>BPE){[Cu(PDA)<sub>2</sub>]}<sub>n</sub> (5) Kompleksinin Kristal Verileri**

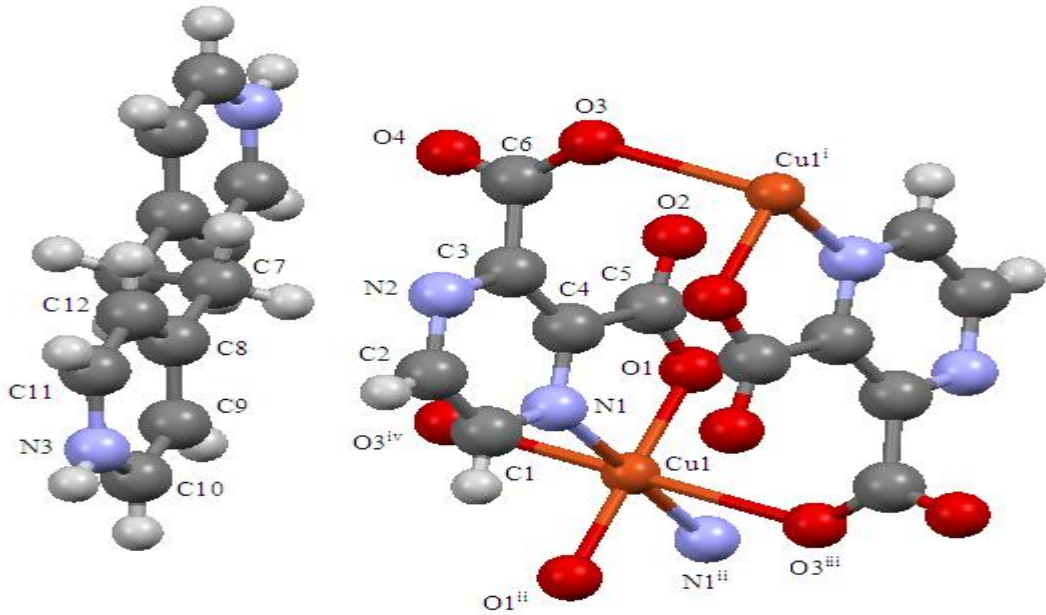
Kristal Verileri	5
Kapalı Formülü	C <sub>24</sub> H <sub>18</sub> CuN <sub>6</sub> O <sub>8</sub>
Molekül Kütlesi	581,99
Sıcaklık (K)	296
Dalga Boyu (Å)	0,71073
Kristal sistemi,	Triklinik
Uzay grubu	P-1
Hücre boyutları (Å,°)	
a	6,1251(19)
b	8,046(3)
c	12,433(4)
α	72,100(11)
β	82,342(11)
γ	87,575(10)
V (Å <sup>3</sup> )	577,9(3)
Z	1
Soğurma Katsayısı μ (mm <sup>-1</sup> )	1,011
d <sub>hesaplanan</sub> (mg/m <sup>-3</sup> )	1,672
F(000)	297
Kristal boyutları (mm)	0,30x0,18x0,14
θ veri toplama aralığı (°)	1,74 to 28,54
İndis Limitleri	-8≤h≤8, -10≤k≤10, -16≤l≤16
Toplanan yansıma sayısı	29354
Bağımsız yansıma sayısı	2936
Veri/parameterler(Data/restraints/parameters)	2481/178
Max, ve min, geçişler	0,804, 0,868
Güvenilirlik Sabitleri [I≥2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0,0357, wR <sub>2</sub> = 0,1026
Güvenilirlik Sabitleri (Bütün datalar)	R <sub>1</sub> = 0,0496, wR <sub>2</sub> = 0,1239
Uygunluk sabiti F <sup>2</sup>	1,203
Δ <sub>ρmin</sub> , Δ <sub>ρmax</sub> (eÅ <sup>-3</sup> )	0,638 ve -0,714

Polimerik (H<sub>2</sub>BPE){[Cu(PDA)<sub>2</sub>]}<sub>n</sub> (5) kompleksi triklinik kristal sisteminde ve P-1 uzay sisteminde kristallenmiştir. Kompleksin asimetric birimi, bir tane PDA<sup>2-</sup> halkası, yarım HBPE<sup>+</sup> bileşiği ve bir tane de Cu(II) iyonunu içermektedir (Şekil 3.7). Simetrik biriminde ise iki tane PDA<sup>2-</sup> anyonu, bir tane H<sub>2</sub>BPE<sup>2+</sup> bileşiği ve iki tane de Cu(II) iyonu bulunmaktadır (Şekil 3.8). Kompleksin polimerik yapısındaki Cu(II) iyonunun koordinasyon küresi, iki tane PDA<sup>2-</sup> bileşiğinden birer azot ve karboksil oksijenine ve komşu iki PDA<sup>2-</sup> anyonunun sadece birer karboksil oksijenine bağlanarak toplam altılı koordinasyondan oluşmuştur (Şekil 3.9). Yapıdaki H<sub>2</sub>BPE<sup>2+</sup> bileşiği metale koordine olmaksızın koordinasyon küresinin dışında tamamlayıcı iyon olarak bulunmaktadır.

Şekil 3.7:  $(\text{H}_2\text{BPE})\{[\text{Cu}(\text{PDA})_2]\}_n$  (5) Kompleksinin Asimetrik Yapısı



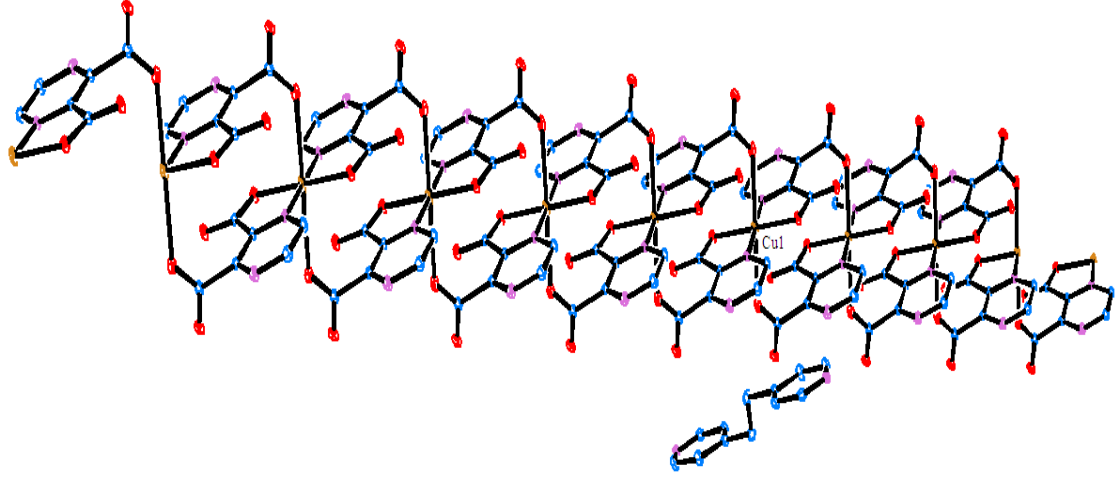
Şekil 3.8:  $(\text{H}_2\text{BPE})\{[\text{Cu}(\text{PDA})_2]\}_n$  (5) Kompleksinin Molekül Yapısı



Aynı  $\text{PDA}^{2-}$  anyonunun hem oksijen hem de azot atomuna koordine olan  $\text{Cu}(\text{II})$  iyonunun,  $\text{Cu1-O1}$  {1,9468(16) Å} bağ uzunluğu komşu  $\text{PDA}^{2-}$  anyonlarının oksijen atomlarıyla yaptığı  $\text{Cu1-O3}^{\text{iii}}$  {2,631(2) Å} bağ uzunluğundan daha kısadır.  $\text{Cu}(\text{II})$  iyonunun azot atomuyla yaptığı bağın uzunluğu { $\text{Cu1-N1} = 1,9781(18)$  Å} ise  $\text{Cu1-O1}$  bağından daha kısadır.  $\text{Cu}(\text{II})$  iyonu çevresindeki oktahedral geometrideki  $\text{O1-Cu1-O1}^{\text{ii}}$

{179,999(2)°}, O3<sup>iii</sup>-Cu1-O3<sup>iv</sup> {180,00°} ve N1-Cu1-N1<sup>ii</sup> {180,00°} trans bağ açılarından geometrinin oktahedral geometriden neredeyse hiç sapma olmadığını göstermektedir.

**Şekil 3.9:** (H<sub>2</sub>BPE){[Cu(PDA)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (5) Kompleksinin Polimerik Yapısı



**Tablo 3.9:** (H<sub>2</sub>BPE) {[Cu(PDA)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (5) Kompleksi İçin Bazı Bağ Uzunlukları (Å) Ve Bağ Açıları (°)

Bağ uzunlukları					
Cu1-O1	1,9468(16)	Cu1-O3 <sup>iii</sup>	2,631(2)		
Cu1-N1	1,9781(18)	O3-Cu1 <sup>i</sup>	2,631(2)		
Bağ açıları					
O1-Cu1-N1	83,87(7)	O1-Cu1-N1 <sup>ii</sup>	96,13(7)	N1 <sup>ii</sup> -Cu1-O3 <sup>iii</sup>	101,34(7)
O1-Cu1-O1 <sup>ii</sup>	179,999(2)	O1 <sup>ii</sup> -Cu1-N1 <sup>ii</sup>	83,87(7)	O3 <sup>iii</sup> -Cu1-O3 <sup>iv</sup>	180,00
N1-Cu1-N1 <sup>ii</sup>	180,00	O1 <sup>ii</sup> -Cu1-O3 <sup>iii</sup>	82,13(6)		

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

(H<sub>2</sub>BPE) {[Cu(PDA)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (5) kompleksinde molekül içi ve moleküller arası H-bağı gözlenmemiştir.

### 3.1.8. (H<sub>2</sub>BPE)<sup>2+</sup>(PDA)<sup>2-</sup> (2) tuzunun ve (H<sub>2</sub>BPE)[Fe(PDA)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (3), (H<sub>2</sub>BPE)[Ni(PDA)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (4) ve (H<sub>2</sub>BPE){[Cu(PDA)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (5) komplekslerinin FTIR spektrumları

Yeni sentezlenen proton transfer tuzunun (2) ve komplekslerinin (3-5) FTIR spektrumları KBr peleti şeklinde 4000–400 cm<sup>-1</sup> aralığında alınmıştır ve sırasıyla EK 2-5'te verilmiştir. Bileşiklere ait spektral veriler Tablo 3.9'da verilmiştir.

**Table 3.10: Tuz (2) Ve Komplekslerinin (3-5) FTIR Spektral Verileri (cm<sup>-1</sup>).**

	2	3	4	5
v(O-H)	-	3421-3199(y)	3445-3200(y)	-
v(C-H) <sub>ar</sub>	3220(z), 3072(z)	3033(z), 3010(z)	3079(z)	3142(z),3088(k) 3053(z), 3007(k)
v(C-H) <sub>alif</sub>	2919(z)	2946(z), 2860(z)	2931(z), 2868(z)	2931(o), 2848(z)
v(N <sup>+</sup> -H)	2513(z)	2500(z)	2599-2500(z)	2562-2463(y)
v(C=O) <sub>asim</sub>	1708(k)	1637(k)	1699(k)	1660(k)
v(C=O) <sub>sim</sub>	1340 (o)	1358(k)	1346(k)	1329(k)
v(C=N)/v(C=C)	1596(k), 1522(k)	1600(k),1570(k) 1505(o),1459(o) 1433(o)	1645(k),1573(k) 1503(k),1451(o) 1427(k)	1574(k),1507(k) 1448(k), 1424(k)
v(Py)	754(o)	750(o)	741(o)	739(k)
v(M-O)	-	538(o)	547(o)	549(k)
v(M-N)	-	434(o)	450(o)	451(k)

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

Yeni sentezlenen bileşiklerin FTIR spektrumlarında, su moleküllerinden kaynaklanan yayvan v(O-H) gerilme bandı kompleks (3) ve (4) için sırasıyla 3421-3199 cm<sup>-1</sup> ve 3445-3200 cm<sup>-1</sup> aralıklarında gözlenmiştir. Aromatik v(C-H)<sub>ar</sub> gerilme bandı tuz (2) için 3220 ve 3072 cm<sup>-1</sup>'de gözlenirken kompleksler (3-5) için bu bandlar 3142-3007 cm<sup>-1</sup> aralığında, alifatik v(C-H)<sub>alif</sub> titreşme gerilmeleri tuz (2) için 2919 cm<sup>-1</sup>'de kompleksler (3-5) için ise 2946-2848 cm<sup>-1</sup> aralığında gözlenmiştir. Pirazin-2,3-dikarboksilik asitteki protonların 1,2-bis(piridin-4-il)etan molekülündeki azot atomları tarafından transfer edilmesinin kanıtı v(N<sup>+</sup>-H) gerilme bandlarıdır. Bileşik (2) için 2513 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen band v(N<sup>+</sup>-H) gerilme titreşmesinden kaynaklanmakta olup tuzun oluştuğunun göstergesidir. Komplekslerin tamamında tamamlayıcı iyon olarak bulunan H<sub>2</sub>BPE<sup>2+</sup> katyonu için v(N<sup>+</sup>-H) gerilme bandı kompleks (3) için 2500 cm<sup>-1</sup>, kompleks (4) için 2599- 2500 cm<sup>-1</sup> ve kompleks (5) için ise 2562-2463 cm<sup>-1</sup> aralığında gözlenmiştir. Aromatik v(C=N)/v(C=C) gerilmelerinden kaynaklanan bandlar tuz (2) için 1596 ve 1522 cm<sup>-1</sup>, kompleks (3) için 1600-1433 cm<sup>-1</sup>, kompleks (4) için 1645-1427 cm<sup>-1</sup> ve kompleks (5) için 1574-1424 cm<sup>-1</sup> aralığında bulunmuştur. Ligandların metale koordine olduğunu gösteren v(M-O) ve v(M-N) gerilme bandları 538-434 cm<sup>-1</sup> (3) için, 547-450 cm<sup>-1</sup> (4) için ve 549-451 cm<sup>-1</sup>'de (5) için gözlenmiştir.

**3.1.9.  $(\text{H}_2\text{BPE})^{2+}(\text{PDA})^{2-}$  (2) tuzunun ve  $(\text{H}_2\text{BPE})[\text{Fe}(\text{PDA})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (3),  $(\text{H}_2\text{BPE})[\text{Ni}(\text{PDA})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (4) ve  $(\text{H}_2\text{BPE})\{[\text{Cu}(\text{PDA})_2]\}_n$  (5) komplekslerinin UV-Vis spektrumları ve komplekslerin (3-5) manyetik duyarlılık değerleri**

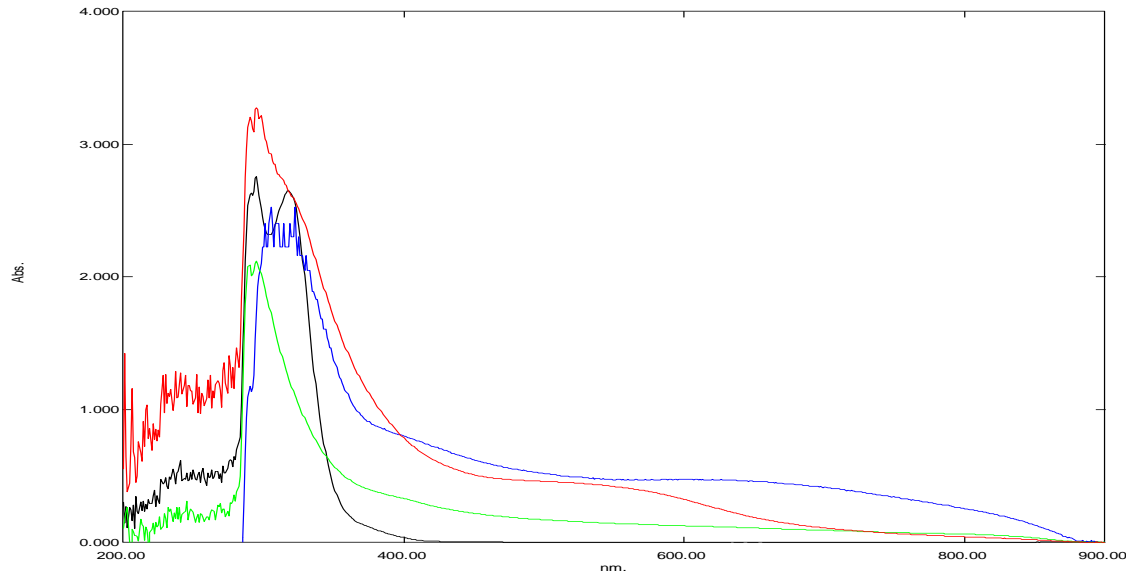
Sentezlenen bileşiklerin (2 ve 3-5) elektronik spektrumları, oda sıcaklığında  $1 \times 10^{-3}$  M'lık DMSO çözeltisinde alınmıştır (Şekil 3.10, Tablo 3.11)

**Tablo 3.11: Tuz (2) Ve Komplekslerinin (3-5) UV-Vis Spektrumları.**

Bileşik No	Bileşikler	$\lambda_{\text{max}}(\text{nm})\{\epsilon(\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1})\}$
2	$(\text{H}_2\text{BPE})^{2+}(\text{PDA})^{2-}$	295(27560), 317(26530)
3	$(\text{H}_2\text{BPE})[\text{Fe}(\text{PDA})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	290(32050), 295(32740), 298(32150), 778(540),
4	$\text{H}_2\text{BPE}[\text{Ni}(\text{PDA})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	290(20900), 295(21190), 603(1260)
5	$(\text{H}_2\text{BPE})\{[\text{Cu}(\text{PDA})_2]\}_n$	305(25290), 322(25270), 611(4770)

$\pi-\pi^*$  ve  $n-\pi^*$  geçişleri tuz (2) için 295 ve 317 nm, kompleks (3) için 290, 295 ve 298 nm, kompleks (4) için 290 ve 295 nm ve kompleks (5) için 305 ve 322 nm'de gözlenmiştir. Metallerin d-d geçişlerinden kaynaklanan zayıf bandlar Fe(II) (3) için 778 nm, Ni(II) (4) için 603 nm ve Cu(II) (5) için 611 nm'de gözlenmiştir.

**Şekil 3.10: Tuz (2) ve komplekslerinin (3-5) UV-Vis spektrumları**



Fe(II) (3), Ni(II) (4) ve Cu(II) (5) komplekslerinin ölçülen manyetik momentleri sırasıyla 6,69 BM, 3,22 BM ve 1,88 BM olarak bulunmuştur. Oktahedral geometriye sahip Fe(II) (3) kompleksi için bulunan değerden kompleksin yüksek spinli  $d^6$  elektronik sisteme sahip olduğu ve eşleşmemiş dört elektron içerdiği saptanmıştır. Ni(II) (4)

kompleksi için ölçülen değerden metalin iki tane eşleşmemiş elektron içerdiği ve  $d^8$  yapısında olduğu belirlenmiştir. Cu(II) (5) kompleksi için elde edilen veriler bakırın bir tane eşleşmemiş elektronu olduğu ve  $d^9$  elektronik sisteme sahip olduğu görülmüştür (Tablo 3.12).

**Tablo 3.12: Komplekslerin (3-5) Manyetik Moment Değerleri**

Komp. No	Kompleks	Manyetik moment (BM)			
		$M_{deneyse}$	$M_{teorik}$	n	$d^x$
3	(H <sub>2</sub> BPE)[Fe(PDA) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	6,69	4,89	4	$d^6$
4	(H <sub>2</sub> BPE)[Ni(PDA) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	3,22	2,83	2	$d^8$
5	(H <sub>2</sub> BPE){[Cu(PDA) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> }	1,88	1,73	1	$d^9$

### 3.1.10. Bileşiklerin antibakteriyel ve antifungal aktiviteleri

Bu çalışmada, başlangıç (BPE, H<sub>2</sub>PDA) ve sentezlenen bileşiklerin (2, 3-5) biyolojik aktiviteleri mikrodilüsyon tekniği kullanılarak test edilmiştir (Tablo 3.13). Bileşiklerin antibakteriyel özellikleri *S. aureus*, *L. monocytogenes*, *B. subtilis* ve *E. faecalis*, *P. aeruginosa* ve *E. coli* bakterileri üzerinde çalışılmıştır. Belirtilen bakteriler için kontrol bileşiği olarak Vankomisin, Levofloksasin, Sefepim kullanılmıştır.

Bileşiklerin antifungal aktivitesinin belirlenmesinde ise *C. albicans* mayası ve kontrol bileşiği olarak da Flukonazol kullanılmıştır.

**Tablo 3.13: Bileşiklerin (BPE, H<sub>2</sub>PDA, 2, 3-5) Antibakteriyel Ve Antifungal Aktiviteleri (µg/mL)**

Bileşik	<i>S. aureus</i>	<i>P. aeruginos</i>	<i>B. subtilis</i>	<i>E. faecalis</i>	<i>E. coli</i>	<i>L. monocytogenes</i>	<i>C. albicans</i>
Vankomisin	31,25	62,50	250	62,50	31,25	125	-
Levofloksasin	31,25	31,25	62,50	62,50	31,25	31,25	-
Sefepim	62,50	31,25	62,50	31,25	62,50	31,25	-
Flukonazol	-	-	-	-	-	-	62,50
BPE	62,50	62,50	62,50	62,50	31,25	31,25	62,50
H <sub>2</sub> PDA	31,25	31,25	15,60	15,60	31,25	31,25	62,50
2	62,50	62,50	31,25	62,50	62,50	62,50	15,60
3	62,50	31,25	7,80	62,50	62,50	62,50	62,50
4	62,50	62,50	7,80	7,80	62,50	62,50	62,50
5	15,60	31,25	62,50	62,50	62,50	62,50	31,25

Bileşiklerin *S. aureus* bakterisine karşı aktiviteleri kontrol bileşikleri (Vankomisin, Levofloksasin ve Sefepim) ile karşılaştırıldığında en iyi aktiviteyi Cu(II) (5) bileşiğinin gösterdiği tespit edilmiştir. *P. aeruginosa* bakterisine karşı, H<sub>2</sub>PDA, Fe(II) ve Cu(II) kompleksleri kontrol bileşikleri olan Levofloksasin ve Sefepim ile, diğer bileşiklerin ise Vankomisin ile aynı aktivite sergiledikleri gözlenmiştir. *B. subtilis* bakterisine karşı, tüm bileşikler kontrol ilacı olan Vankomisin'den daha iyi aktivite gösterirken başlangıç maddesi BPE ve sentezlenen Cu(II) (5) bileşiği Levofloksasin ve Sefepim ile aynı (62,50 µg/mL) aktiviteyi göstermiştir. Kontrol bileşiklerine (Vankomisin, Levofloksasin ve Sefepim) karşı en iyi aktiviteyi 7,80 µg/mL MİK değeri ile Fe(II) ve Ni(II) kompleksleri göstermiştir. Proton transfer tuzu (2) ve başlangıç maddesi H<sub>2</sub>PDA sırasıyla, 31,25 ve 15,60 µg/mL MİK değerleri ile kontrol bileşiklerinden daha iyi aktivite göstermiştir. *E. faecalis* bakterisine karşı antibakteriyel özellikleri açısından kontrol bileşikleri ile karşılaştırıldığında en iyi aktiviteyi Ni(II) (4) (7,80 µg/mL) kompleksi ve daha sonra H<sub>2</sub>PDA (15,60 µg/mL) göstermiştir. Başlangıç maddesi BPE, proton transfer tuzu (2) ve kompleksler (3) ve (5), kontrol bileşikleri Vankomisin ve Levofloksasin ile aynı ancak Sefepim'den daha az aktivite gösterdikleri belirlenmiştir. *E. coli* için başlangıç maddeleri BPE ve H<sub>2</sub>PDA, Vankomisin ve Levofloksasin ile aynı aktiviteyi (31,25 µg/mL) gösterirken diğer bileşikler 62,50 µg/mL MİK değerleri ile Sefepim ile aynı Vankomisin ve Levofloksasin'den daha az aktivite sergilemişlerdir. Bileşiklerin tamamının *L. monocytogenes* bakterisine karşı Vankomisin kontrol bileşiğinden daha iyi aktivite gösterdikleri bulunmuştur. Başlangıç maddeleri (BPE ve H<sub>2</sub>PDA) sentezlenen bileşiklerden (2-5) daha iyi, kontrol bileşikleri Levofloksasin ve Sefepim'le aynı aktiviteyi göstermişlerdir.

Bileşiklerin antifungal özellikleri *C. albicans* mayasına karşı kontrol bileşiği Flukonazol ile kıyaslandığında en iyi aktiviteyi 15,60 µg/mL MİK değeri ile proton transfer tuzu (2) daha sonra 31,25 µg/mL MİK değeri ile Cu(II) (5) kompleksi göstermiştir. Diğer bileşiklerin kontrol bileşiği olan Flukonazol (62,50 µg/mL) ile aynı MİK değerine sahip oldukları görülmüştür.

### 3.1.11. [Co(DP)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>](ADSA) (6) [Ni(DP)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>](ADSA) (7) ve [Zn(DP)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>](ADSA) (8) Komplekslerinin FTIR Spektrumları

Co(II) (6) Ni(II) (7) ve Zn(II) (8) Komplekslerinin FTIR spektrumları (EK 6-8) 4000–400 cm<sup>-1</sup> bölgesinde KBr diskleri oluşturularak alınmıştır (Tablo 3.14). Kompleksler (6-8) için 3500–3200 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen geniş ν(O–H) gerilme bandları su

moleküllerinden kaynaklanmaktadır. Co(II) (6) ve Ni(II) (7) komplekslerinin IR spektrumlarında  $\nu(\text{N}^+-\text{H})$  gerilme bandlarının gözlenmemesi, H<sub>2</sub>DP ligandlarının metallere (Co ve Ni) N atomu ile koordine olduğunu gösterir. Co(II) (6) kompleksi için 3479, 3366 cm<sup>-1</sup>, Ni(II) (7) kompleksi için 3480 ve 3300 cm<sup>-1</sup> ve Zn(II) (8) kompleksi için 3426, 3371 cm<sup>-1</sup>'de görülen bandlar NH/NH<sub>2</sub> titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Aromatik  $\nu(\text{C}-\text{H})$  titreşim bandları, Zn(II) (8) kompleksi için 3045 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmiştir.  $\nu(\text{O}-\text{H})$  titreşme gerilme bandının çok yayvan olması nedeniyle aromatik  $\nu(\text{C}-\text{H})$  titreşim bandları Co(II) (6) ve Ni(II) (7) kompleksleri için gözlenmemiştir. Sentezlenen kompleksler (6-8) için  $\nu(\text{C}=\text{N})/\nu(\text{C}=\text{C})$  bandları 1611-1414 cm<sup>-1</sup> aralığında görüldü. Asimetrik ve simetrik  $\nu(\text{S}=\text{O})$  gerilme modları Co(II) (6) kompleksi için 1214-1007 cm<sup>-1</sup>, Ni(II) (7) kompleksi için 1210-1007 cm<sup>-1</sup> ve Zn(II) (8) kompleksi için ise 1242-1019 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmiştir.  $\nu(\text{S}-\text{O})$  ve  $\nu(\text{C}-\text{S})$  titreşimlerinden kaynaklanan ve -SO<sub>3</sub> gruplarının varlığını destekleyen bandlar Co(II) (6) için 810-670 cm<sup>-1</sup>, Ni(II) (7) için 815-669 cm<sup>-1</sup> ve Zn(II) (8) için 808-665 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmiştir.  $\nu(\text{M}-\text{O})$  ve  $\nu(\text{M}-\text{N})$  titreşimleri sırasıyla Co(II) (6) kompleksi için 557 ve 462 cm<sup>-1</sup>, Ni(II) (7) kompleksi için 557 ve 468 cm<sup>-1</sup> ve Zn(II) (8) kompleksi için ise 559 ve 486 cm<sup>-1</sup>'de görülmüştür.

**Tablo 3.14: Co(II) (6), Ni(II) (7) ve Zn(II) (8) Komplekslerinin FTIR Spektrumları**

	6	7	8
$\nu(\text{O}-\text{H})$	3500-3200(y)	3500-3200(y)	3500-3200(y)
$\nu(\text{N}-\text{H})$	3479(z), 3366(z)	3480(z), 3300(z)	3426(z), 3371(z)
$\nu(\text{C}-\text{H})_{\text{ar.}}$	-	-	3045(z)
$\nu(\text{N}^+-\text{H})$	-	-	2208(y)
$\nu(\text{C}=\text{N})/\nu(\text{C}=\text{C})$	1613(k), 1561(o) 1536(o), 1512(o) 1491(o), 1477(o) 1419(k)	1614(k), 1562(o) 1538(o), 1491(o) 1480(o), 1422(k)	1611(k), 1563(o), 1532(o), 1481(o), 1414(k)
$\nu(\text{S}=\text{O})_{\text{asym}}$	1214(k)	1210(k)	1242(k)
$\nu(\text{S}=\text{O})_{\text{sym}}$	1007(k)	1007(k)	1019(k)
$\nu(\text{S}-\text{O})$	810(k)	815(k)	808(k)
$\nu(\text{C}-\text{S})$	670(k)	669(k)	665(k)
$\nu(\text{M}-\text{O})$	557(z)	557(o)	559(o)
$\nu(\text{M}-\text{N})$	462(z)	468(z)	486(o)

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

### 3.1.12. ([Co(DP)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>](ADSA) (6) [Ni(DP)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>](ADSA) (7) ve [Zn(DP)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>](ADSA) (8) Komplekslerinin UV-Vis Spektrumları ve Manyetik Momentleri

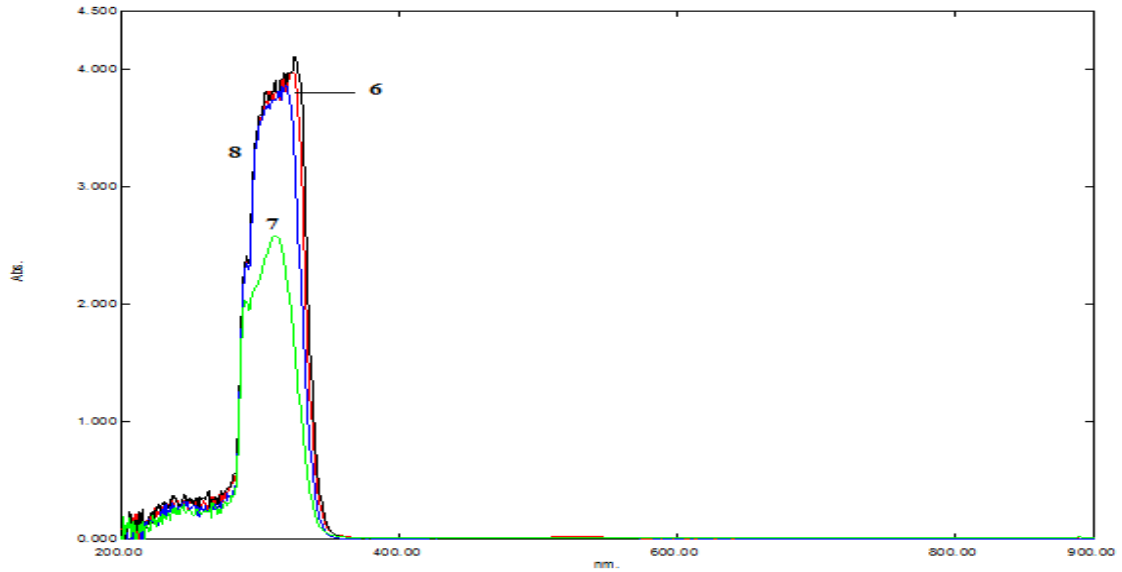
Bileşikler (6-8) için UV-Vis spektrumları DMSO (1 x 10<sup>-3</sup> M) çözeltilerinde alınmıştır (Şekil 3.11 ve Tablo 3.15).  $\pi-\pi^*$  ve  $n-\pi^*$  geçişleri, Co(II) (6) kompleksi için 312, 317 ve 323 nm, Ni(II) (7) kompleksi için 289 ve 311 nm ve Zn(II) (8) kompleksi

için 290, 314 ve 319 nm'de gözlenmiştir. Co(II) (**6**) kompleksi için 529, 866 ve 895 nm'de üç tane ve Ni(II) (**7**) için 783 ve 889 nm'de iki tane gözlenen geniş absorpsiyon bandları metal iyonlarının d orbitalleri arasındaki geçişlerden kaynaklanmaktadır. Bu bandların konumu kobalt ve nikel iyonları etrafında altılı koordinasyondan kaynaklanan oktahedral geometriyi önermektedir (Bağihalli, vd., 2008). Beklendiği üzere Zn(II) iyonları tam dolu  $d^{10}$  orbitalleri içerdiğinden d-d geçişleri gözlenmemiştir.

**Tablo 3.15: Komplekslerinin (6-8) UV-Vis Spektrumları**

Bileşik No	Bileşikler	$\lambda_{max}(nm)(\epsilon(Lmol^{-1}cm^{-1}))$
<b>6</b>	[Co(DP) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ](ADSA)	312 (38180), 317 (39140), 323 (39720), 529(270), 866(60) ve 895(70)
<b>7</b>	[Ni(DP) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ](ADSA)	289 (20370), 311 (25890), 783 (170) ve 889(240)
<b>8</b>	[Zn(DP) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ](ADSA)	290(23540), 314(38180), 319 (3864)

**Şekil 3.11: Sentezlenen bileşiklerin (6-8) UV-Vis spektrumları**



Co(II) (**6**) ve Ni(II) (**7**) komplekslerinin ölçülen manyetik momentleri sırasıyla 3,83 BM ve 3,22 BM'dir. Oktahedral Co(II) (**6**) kompleksi için bulunan değerden kompleksin yüksek spinli  $d^7$  elektronik sisteme sahip olduğu ve eşleşmemiş üç elektron içerdiği saptanmıştır. Ni(II) (**8**) kompleksi için ölçülen değerden metalin iki tane eşleşmemiş elektron içerdiği ve  $d^8$  yapısında olduğu belirlenmiştir. Diyamanyetik Zn(II) iyonunun d orbitallerinde eşleşmemiş tek elektron olmadığı ve elektronlarının tamamı eşleşmiş olduğu için manyetik momenti sıfırdır (Tablo 3.16).

**Tablo 3.16: Komplekslerin (6-8) Manyetik Duyarlılık Ölçümü**

Komp. No	Kompleksler	Manyetik moment (B.M)			
		M <sub>deneysel</sub>	M <sub>teorik</sub>	n	d <sup>x</sup>
6	Co(DP) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ](ADSA)	3,83	3,87	3	d <sup>7</sup>
7	Ni(DP) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ](ADSA)	3,22	2,82	2	d <sup>8</sup>
8	Zn(DP) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ](ADSA)	0	0	0	d <sup>10</sup>

**3.1.13. Bileşiklerin antibakteriyel ve antifungal aktiviteleri**

Bu çalışmada, başlangıç (DP, H<sub>2</sub>ADSA) ve sentezlenen bileşiklerin (6-8) biyolojik aktiviteleri mikrodilüsyon tekniği kullanılarak test edilmiştir (Tablo 3.17). Bileşiklerin antibakteriyel özellikleri *S. aureus*, *L. monocytogenes*, *B. subtilis* ve *E. faecalis*, *P. aeruginosa* ve *E. coli* bakterileri üzerinde çalışıldı. Belirtilen bakteriler için kontrol bileşiği olarak Vankomisin, Levofloksasin, Sefepim kullanılmıştır.

Bileşiklerin antifungal aktivitesinin belirlenmesinde ise *C. albicans* mayası ve kontrol bileşiği olarak da Flukonazol kullanılmıştır.

**Tablo 3.17: Bileşiklerin (DP, H<sub>2</sub>ADSA, 6-8) Antibakteriyel Ve Antifungal Aktiviteleri (µg/mL)**

Bileşik	<i>S. aureus</i>	<i>P. aeruginos</i>	<i>B. subtilis</i>	<i>E. faecalis</i>	<i>E. coli</i>	<i>L. monocytogenes</i>	<i>C. albicans</i>
Vankomisin	31,25	62,50	250	62,50	31,25	125	-
Levofloksasin	31,25	31,25	62,50	62,50	31,25	31,25	-
Sefepim	62,50	31,25	62,50	31,25	62,50	31,25	-
Flukonazol	-	-	-	-	-	-	62,50
DP	62,50	62,50	62,50	62,50	31,25	15,60	15,60
H <sub>2</sub> ADSA	62,50	31,25	62,50	62,50	7,80	62,50	15,60
6	62,50	62,50	62,50	31,25	62,50	62,50	62,50
7	31,25	31,25	31,25	31,25	62,50	62,50	31,25
8	62,50	31,25	31,25	31,25	31,25	31,25	31,25

Bileşiklerin MİK değerleri *S. aureus* bakterisine karşı kontrol bileşikleri (Vankomisin, Levofloksasin ve Sefepim) ile kıyaslandığında 31,25 µg/mL MİK değeri ile Ni(II) (7) kompleksi diğer bileşikler arasında en iyi aktiviteye sahip olup Sefepim'den daha iyi, Vankomisin ve Levofloksasin ile aynı aktiviteye sahiptir. *P. aeruginosa* bakterisine karşı sentezlenen bileşiklerden Ni(II) (7) ve Zn(II) (8) kompleksleri ve H<sub>2</sub>ADSA başlangıç maddesi Levofloksasin ve Sefepim ile aynı Vankomisin'den daha düşük MİK değerine sahip olduğu görüldü. *B. subtilis* bakterisine karşı en iyi aktiviteyi 31,25 µg/mL MİK değeri ile Ni(II) (7) ve Zn(II) (8) kompleksleri göstermiştir. *E. faecalis*

bakterisine karşı komplekslerin (6-8) Sefepim kontrol bileşiği ile aynı diğer bileşiklerden ve kontrol (Vankomisin ve Levofloksasin) ilaçlarından daha iyi aktiviteye sahip oldukları belirlendi. *E. coli* bakterisine karşı bileşiklerin ve kontrol bileşiklerinin aktivite sıralaması; H<sub>2</sub>ADSA > H<sub>2</sub>DP = Zn(II) (8) = Vankomisin = Levofloksasin > Co(II) (6) = Ni(II) (7) = Sefepim olarak bulunmuştur. *L. monocytogenes* bakterisine karşı en iyi aktiviteyi DP bileşiği gösterirken Zn(II) (8) kompleksi, kontrol bileşikleri olan Levofloksasin ve Sefepim ile aynı aktiviteyi göstermiştir.

Bileşiklerin antifungal aktivitesinin belirlenmesinde *C. albicans* mayasına karşı çalışmada kullanılan ve sentezlenen bileşiklerin ve kontrol bileşiği Flukonazol'un aktivite sıralaması; DP = H<sub>2</sub>ADSA > Ni(II) (7) = Zn(II) (8) > Co(II) (6) = Flukonazol olarak ölçülmüştür.



**DÖRDÜNCÜ BÖLÜM**

**SONUÇ**

#### 4.1.ÇALIŞMADA ELDE EDİLEN SONUÇLAR

Bu tez kapsamında, iki tane proton transfer tuzu  $\{(HABT)_2^+(ADSA)^{2-} \cdot 2H_2O$  (**1**) ve  $(H_2BPE)^{2+}(PDA)^{2-}$  (**2**) $\}$  ve bazı geçiş metalleriyle altı tane de kompleks sentezlenmiştir. Bu komplekslerden üç tanesi  $\{(H_2BPE)[Fe(PDA)_2(H_2O)_2]$  (**3**),  $(H_2BPE)[Ni(PDA)_2(H_2O)_2]$  (**4**),  $(H_2BPE)\{[Cu(PDA)_2]\}_n$  (**5**) $\}$  proton transfer tuzu (**2**)’den oda koşullarında sentezlenirken diğer üç tanesi  $\{ [Co(DP)_2(H_2O)_4](ADSA)$  (**6**),  $[Ni(DP)_2(H_2O)_4](ADSA)$  (**7**) ve  $[Zn(DP)_2(H_2O)_4](ADSA)$  (**8**) $\}$  karışık ligandlı olarak hidrotermal yöntemi ile sentezlenmiştir.  $(H_2BPE)\{[Cu(PDA)_2]\}_n$  (**5**) kompleksinin eldesinde ayrıca hidrotermal koşullar da denenmiştir. Sentezlenen tuzların (**1** ve **2**) yapıları  $^1H$  ve  $^{13}C$  NMR, FTIR ve UV-Vis ve elementel analiz yöntemleri ile komplekslerin (**3-8**) yapıları ise spektral (FTIR, NMR ve UV-Vis) manyetik duyarlılık ve elementel analiz yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Bunlara ilave olarak  $\{(HABT)_2^+(ADSA)^{2-} \cdot 2H_2O$  (**1**) proton transfer tuzunun ve  $(H_2BPE)\{[Cu(PDA)_2]\}_n$  (**5**) kompleksinin molekül yapısı tek kristal X-ışını kırınımı yöntemi ile belirlenmiştir.

Tuzların  $^1H$  ve  $^{13}C$  NMR spektrumlarının pik analizi sonucunda, tuzu oluşturan asit: baz oranlarının  $(HABT)_2^+(ADSA)^{2-} \cdot 2H_2O$  (**1**) tuzunda 2:1 ve  $(H_2BPE)^{2+}(PDA)^{2-}$  (**2**) tuzunda ise 1:1 olduğu bulunmuştur. FTIR spektrumlarında proton transferi ile tuzların oluştuğunu gösteren en önemli gerilme bandı  $\nu(N^+-H)$  gerilme titreşmesidir.  $(H_2BPE)^{2+}(PDA)^{2-}$  (**2**) tuzundan sentezlenen komplekslerin FTIR spektrumunda bu gerilme bandlarının gözlenmesi tuzun katyonik bileşeni olan bazın metale koordine olmadığını ve tamamlayıcı iyon olarak bulunduğu belirlenmiştir.  $(H_2BPE)\{[Cu(PDA)_2]\}_n$  (**5**) kompleksinin kristal yapısı bu durumu doğrulamaktadır.

Sentezlenen tuzların ve komplekslerin UV-Vis spektrumlarında beklendiği gibi  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerinden kaynaklanan bandların kuvvetli, metallerin d orbitallerinde bulunan elektronların  $d \rightarrow d$  geçişlerinden kaynaklanan bandların ise zayıf ve yayvan olduğu gözlenmiştir.

Tek kristal X-ışını kırınım ile proton transfer tuzu (**1**) ve metal kompleksi (**5**)’in triklinik kristal sisteminde ve P-1 uzay grubunda kristallendiği bulunmuştur.

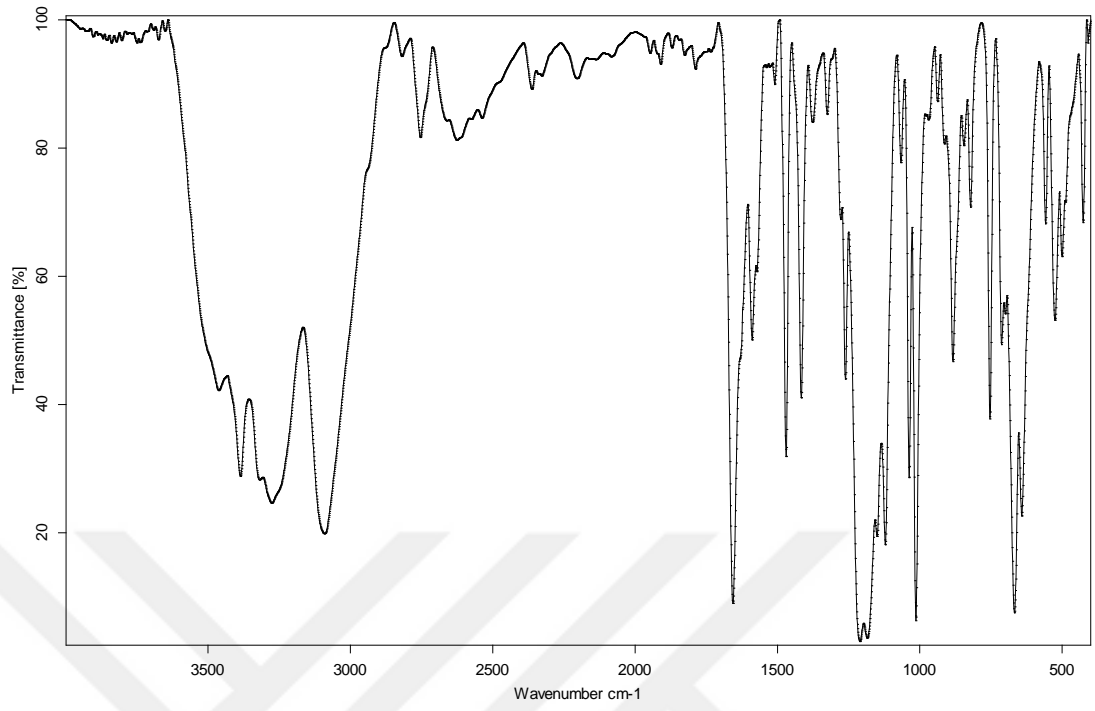
Koordinasyon bileşiklerinin oda sıcaklığında ölçülen manyetik momentlerinden Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) metal iyonlarının sırasıyla  $d^6, d^7, d^8, d^9$  ve  $d^{10}$  spin sistemine sahip oldukları bulunmuştur.

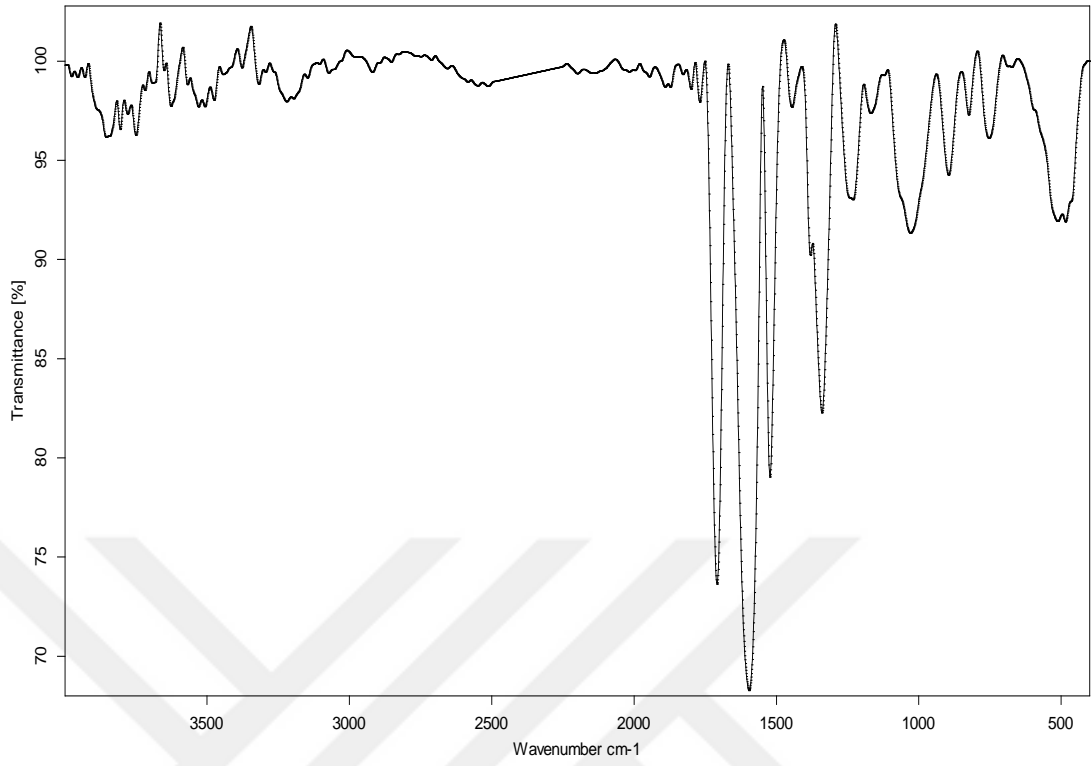
Başlangıç maddelerinin, tuzların ve metal komplekslerinin antibakteriyel özellikleri; *Bacillus subtilis*, *Listeria monocytogenes* (ATCC 7644), *Enterococcus faecalis* (ATCC 29212), *Staphylococcus aureus* (NRRL B-767), *Escherichia coli* (ATCC 25922), *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 27853) bakterilerine ve antifungal özellikleri de *Candida albicans* (F89) mayasına karşı test edilmiştir. Bileşiklerin antibakteriyel aktiviteleri referans bileşikleri olan Levofloksasin, Sefepim ve Vankomisin ile antifungal aktiviteleri ise antifungal referans bileşiği olan Flukanozol ile kıyaslanmıştır. Aktivite sonuçlarından yeni sentezlenen bileşiklerin çalışmada kullanılan bakteri ve mayalara karşı etkin oldukları tespit edilmiştir. Sentezlenen bileşiklerden *S. aureus*'a karşı kompleks Cu(II) (5), *B. subtilis*'e karşı Fe(II) (3) ve Ni(II) (4) kompleksleri ve *E. Faecalis*'e karşı ise Ni(II) (4) kompleksi kontrol bileşiklerinden daha iyi aktivite göstermiştir. Cu(II) (5) kompleksi, *C. albicans* mayasına karşı kontrol bileşiği Flukonazole kıyasla daha iyi aktivite göstermiştir.

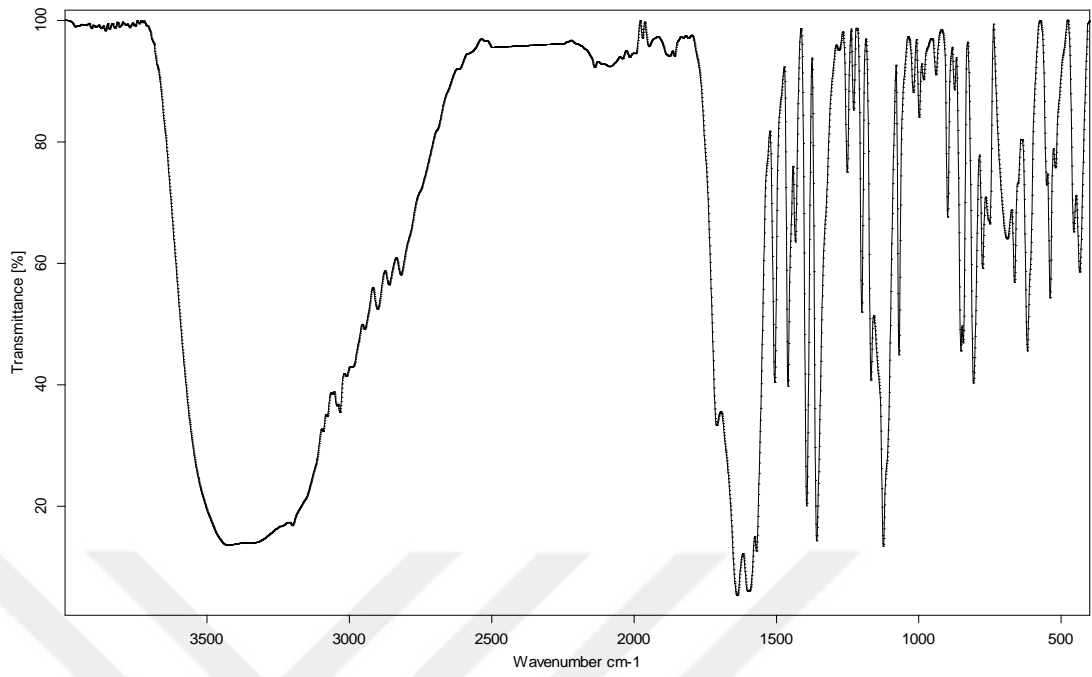
Bu tez, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenen 2020/07 ve 2021/42 nolu projelerin katkılarıyla yapılmıştır. Destekleri için Kütahya Dumlupınar Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu'na teşekkür ederiz.

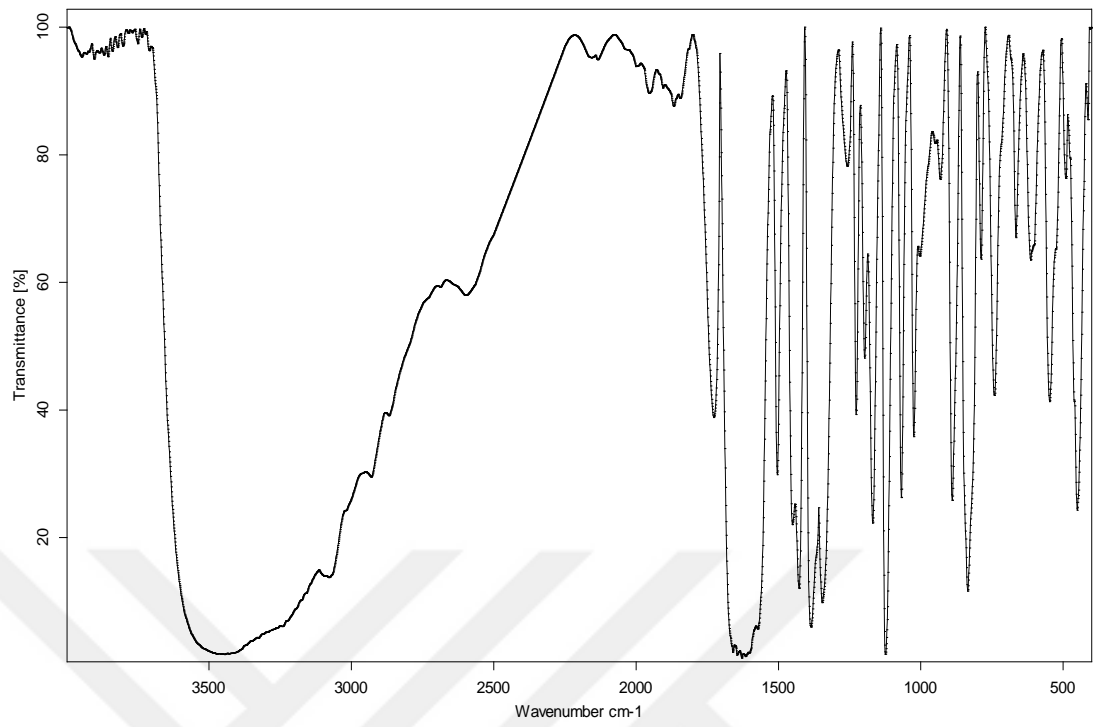


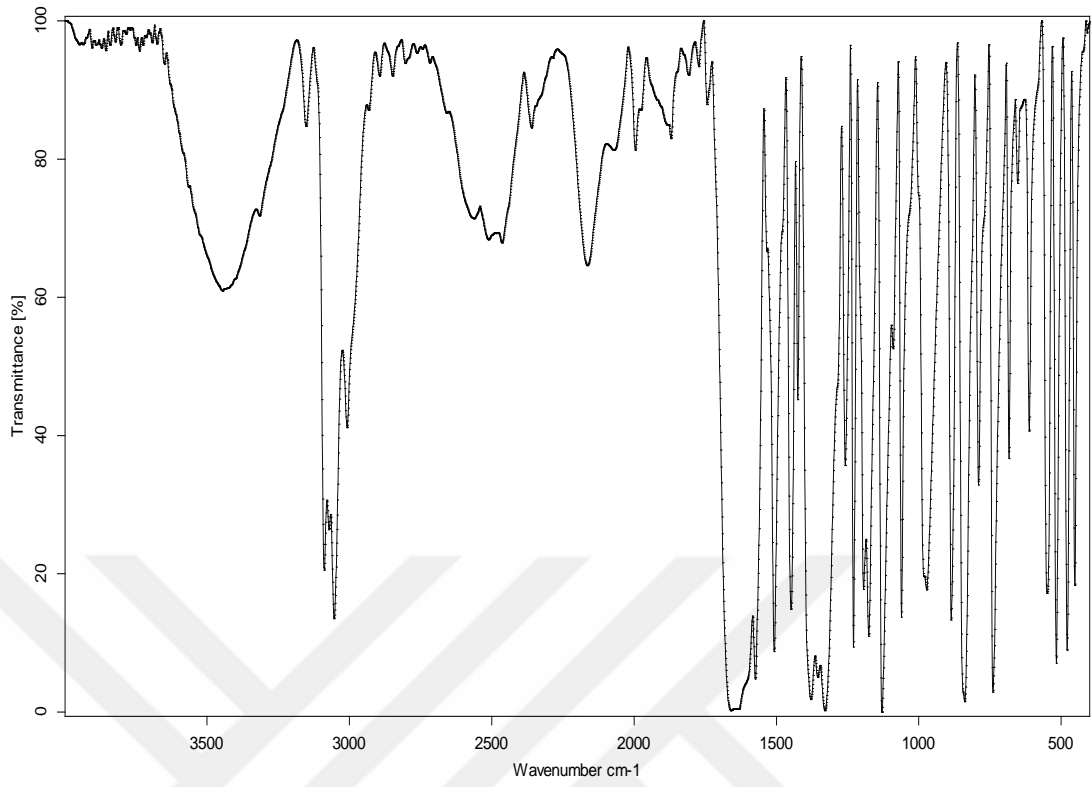
**EKLER**

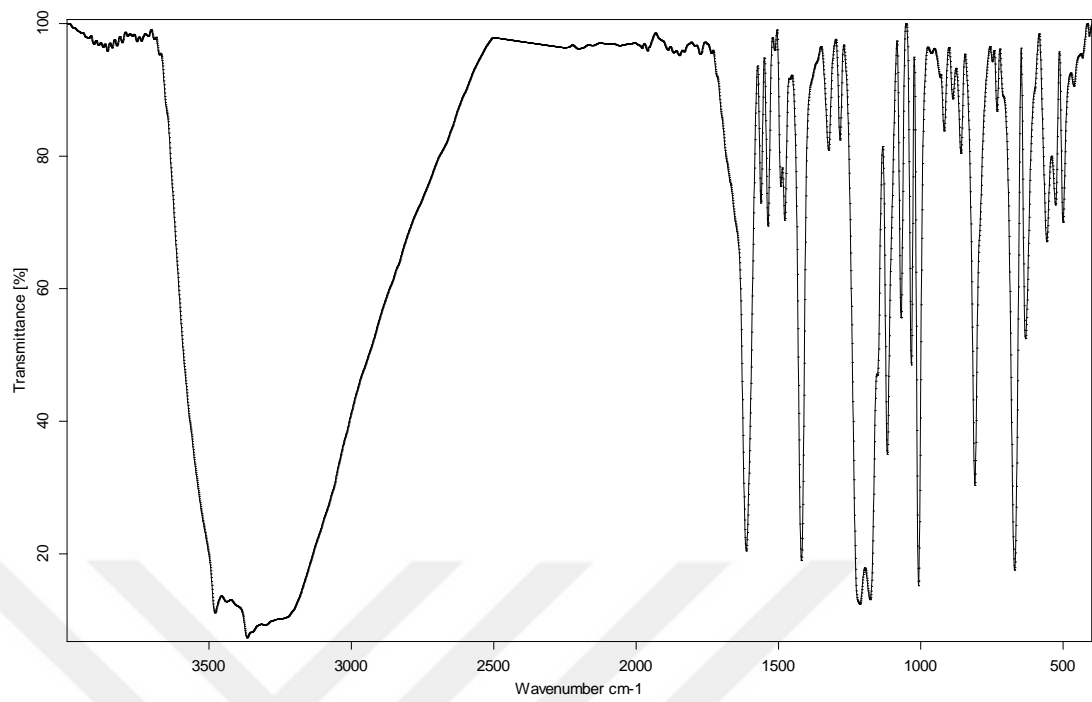
**EK 1. (H<sub>2</sub>ABT)<sub>2</sub><sup>+</sup>(PDA)<sub>2</sub><sup>-</sup> (1) tuzunun FTIR spektrumu**

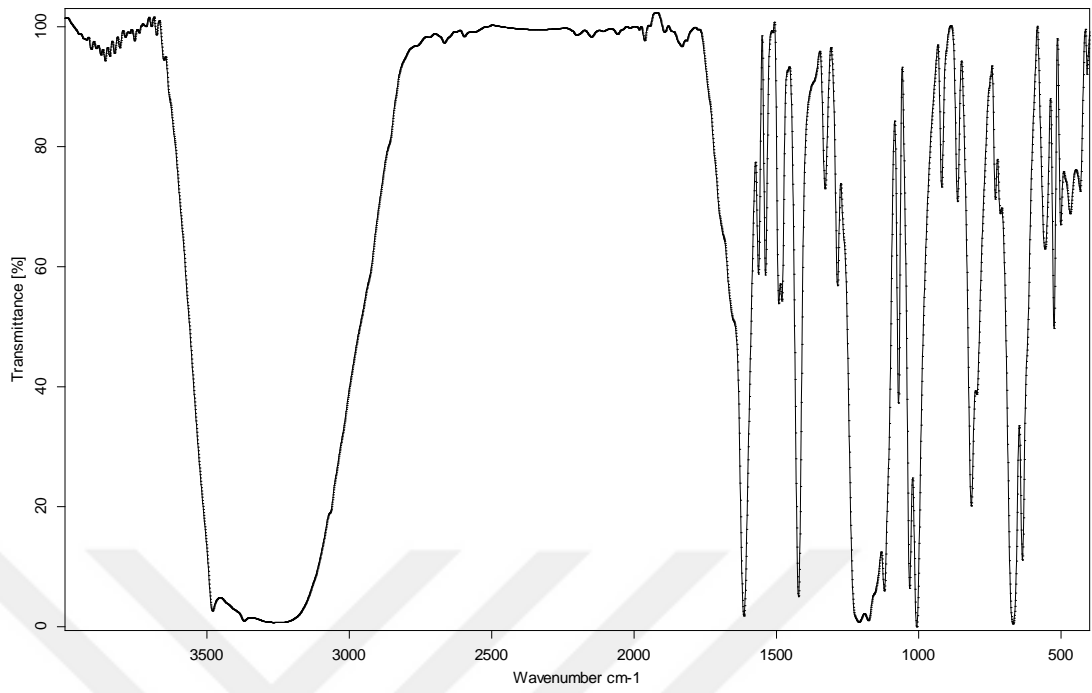
**EK 2. (H<sub>2</sub>BPE)<sup>2+</sup>(PDA)<sup>2-</sup> (2) tuzunun FTIR spektrumu**

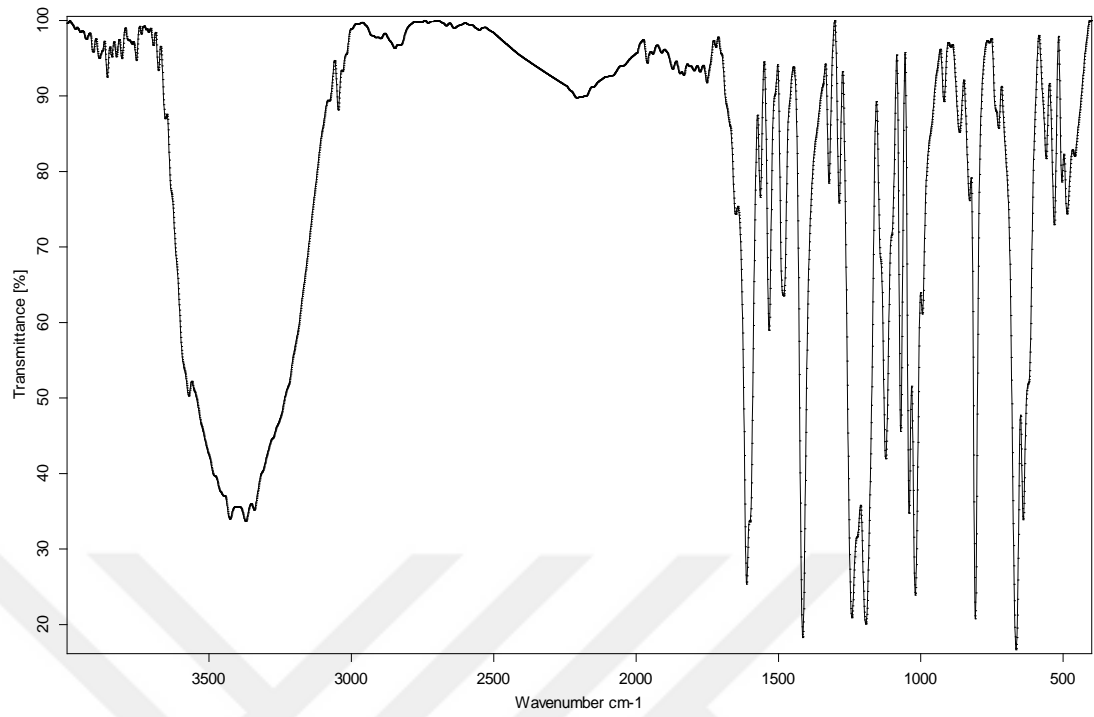
**EK 3. (H<sub>2</sub>BPE)[FE(PDA)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (3) kompleksinin FTIR spektrumu**

**EK 4. (H<sub>2</sub>BPE)[Ni(PDA)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (4) kompleksinin FTIR spektrumu**

**EK 5. (H<sub>2</sub>BPE){[Cu(PDA)<sub>2</sub>]}<sub>n</sub> (5) kompleksinin FTIR spektrumu**

**EK 6. . [Co(DP)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>](ADSA) (6) kompleksinin FTIR spektrumu**

**EK 7. [Ni(DP)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>](ADSA) (7) kompleksinin FTIR spektrumu**

**EK 8.  $[\text{Zn}(\text{DP})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ADSA})$  (8) kompleksinin FTIR spektrumu**

**KAYNAKÇA**

- Aghabozorg, H., Manteghi, F. & Sheshmani, S. (2008). A brief review on structural concepts of novel supramolecular proton transfer compounds and their metal complexes. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 5(2), 184-227. <https://doi.org/10.1007/BF03246111>.
- Altaf, M. & Stoeckli-Evans, H. (2009). 1,3-Benzothiazol-2-amine. *Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications*, 65(8), 1894-1895. <https://doi.org/10.1107/S1600536809027561>.
- Ay, B., Yıldız, E. & Zubieta, J. (2020). PH effect on hydrothermal synthesis of the coordination polymers containing pyrazine-2,3-dicarboxylate: investigation of thermal stability, luminescence, and electrical conductivity properties. *Journal of the Turkish Chemical Society Section A: Chemistry*, 7(1), 243-258. <https://doi.org/10.18596/jotcsa.565700>.
- Bagihalli, G.B., et al. (2008). Synthesis, spectral characterization, in vitro antibacterial, antifungal and cytotoxic activities of Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes with 1,2,4-triazole Schiff bases. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 43(12), 2639-2649. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2008.02.013>.
- Batten S. R., et al. (2013). Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers. *Pure and Applied Chemistry*, 85(8), 1715-1724. <https://doi.org/10.1351/PAC-REC-12-11-20>.
- Beobide, G., et al. (2006). Supramolecular architectures and magnetic properties of coordination polymers based on pyrazinedicarboxylato ligands showing embedded water clusters. *American Chemical Society Inorganic Chemistry*, 45(14), 5367-5382. <https://doi.org/10.1021/ic060221r>.
- Bie H., et al. (2005). Syntheses, characterization and fluorescent properties of two square pyramidal Cu(II) inorganic-organic hybrid polymers. *Journal of Molecular Structure*, 741(1-3), 77-84. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2005.01.055>.
- Bruker (2005). *SADABS*. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.

- Burriel, R., Conner, C.J. & Carlin, R.L. (1985). Magnetic properties of (2,3-pyrazinedicarboxylato) copper(II) hydrochloride: another look, at lower temperatures. *American Chemical Society Inorganic Chemistry*, 24(22), 3706-3708. <https://doi.org/10.1021/ic00216a048>.
- Büyükkıdan N., vd. (2023). The syntheses, structural and biological studies of Co(II) complexes of 1,2-Bis(pyridin-4-yl)ethane with 2-Aminobenzene-1,4-disulfonic acid and 2,6-Pyridinedicarboxylic acid. *Journal of Molecular Structure*, 1275, 134586. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.134586>.
- Büyükkıdan, N., vd. (2011). Synthesis, characterization and biological evaluation of novel Cu(II) complexes with proton transfer salt of 2,6-pyridinedicarboxylic acid and 2-amino-4- methylpyridine. *Journal of Coordination Chemistry*, 64(19), 3353-3365. <https://doi.org/10.1080/00958972.2011.620608>.
- Carballo, R., et al. (2007). Supramolecular architectures and magnetic behavior of coordination polymers from copper(II) carboxylates and 1,2-bis(4-pyridyl)ethane as a flexible bridging ligand. *American Chemical Society*, 7(6), 1069-1077. <https://doi.org/10.1021/cg060616l>.
- Carliccu, L., Ciani, G. & Proserpio, D.M. (2003). Polycatenation, polythreading and polyknotting in coordination network chemistry. *Coordination Chemistry Reviews*, 246(1-2), 247-289. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(03\)00126-7](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(03)00126-7).
- Castillo, O., et al. (2003). Dipotassium aquabis(pyrazine-2,3-dicarboxylato- $\kappa^2$ N,O)cuprate(II) hexahydrate. *Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online*, 59(9), 800-802. <https://doi.org/10.1107/S160053680301732X>.
- Che, G.B., et al. (2015). Syntheses, structures and photoluminescence of lanthanide-organic frameworks assembled from multifunctional N-O-donor ligand. *Journal of Solid State Chemistry*, 225(1), 378-382. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2015.01.015>.
- Cheetham, A.K., Férey, G. & Loiseau, T. (1999). Open-framework inorganic materials. *Angewandte Chemie International Edition*, 38(22), 3268-3292. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3773\(19991115\)38:22<3268::AID-ANIE3268>3.0.CO;2-UCitations: 2,094](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(19991115)38:22<3268::AID-ANIE3268>3.0.CO;2-UCitations: 2,094).

- Csöreg, I., Weber, E. & Hens, T. (1998). The role of chloro substituents in solid inclusion formation. crystal structures formed by a bulky hydroxy host with ethyl acetate (2:1) and cyclohexylamine (1:2) as guest. *Supramolecular Chemistry*, 10(1), 133-142 <https://doi.org/10.1080/10610279808055405>.
- Dale, S.H., Elsegood, M.R.J. & Coombs A.E.L. (2004). Hydrogen bond directed supramolecular arrays utilising hemimellitic acid: Solvent inclusion clathrates. *Cryst Eng Comm. Journal-The Royal Society of Chemistry*, 6(59), 328-335. <https://doi.org/10.1039/b410461g>.
- Ene, C.D., et al. (2008). One-dimensional and two-dimensional coordination polymers constructed from copper(II) nodes and polycarboxylato spacers: Synthesis, crystal structures and magnetic properties. *Polyhedron*, 27(2), 574-582. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2007.10.011>.
- Fang, M.J., et al. (2009). Synthesis, structure and thermal stability of ternary metal complexes based on polycarboxylate and N-heterocyclic ligands. *Journal of Molecular Structure*, 921(1-3), 137-143. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2008.12.054>.
- Farrugia, L.J. (1997). ORTEP-3 for Windows - a version of ORTEP-III with a Graphical User Interface (GUI). *Applied Crystallography*, 30(5), 565-665. <https://doi.org/10.1107/S0021889897003117>.
- Fazıl, S., vd. (2012). Structural studies of 1-phenyl-2,3-dimethyl-5-oxo-1,2-dihydro-1H-pyrazol-4-ammonium 2[(2-carboxyphenyl) disulfanyl] benzoate. *Journal of Molecular Structure*, 1021(1-6), 147-152. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2012.04.065>.
- Feng, S. & Greenblatt, M. (1992). Galvanic cell type humidity sensor with nasicon-based material operative at high temperature. *Chemistry of Materials*, 4(6), 1257-1262. <https://doi.org/10.1021/cm00024a027>.
- Feng, S. & Xu, R. (2001). New materials in hydrothermal synthesis. *Accounts of Chemical Research*, 34(3), 239-47. <https://doi.org/10.1021/ar0000105>.
- Filarowski, A., Koll, A. & Głowiak, T. (1997). The influence of steric and polar effects on hydrogen bonding in 2-(N,N-diethylamino)-methyl-4-NO<sub>2</sub>-phenols. *Journal of Chemical Crystallography*, 27(12), 707-719. <https://doi.org/10.1007/BF02576550>.

- Fujita, M., et al. (1994). Preparation, clathration ability, and catalysis of a two-dimensional square network material composed of cadmium(ii) and 4,4'-bipyridine. *American Chemical Society Inorganic Chemistry*, 116(3), 1151-1152. <https://doi.org/10.1021/ja00082a055>.
- Grabowskia, S.J. & Krygowski, T.M. (1999). The proton transfer path for C-O...H-O systems modelled from crystal structure data. *Chemical Physics Letters*, 305(1-4), 247-250. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(99\)00381-4](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(99)00381-4).
- Gryz, M., et al. (2005). Doubly bridged molecular ribbons in the structure of an ionic complex, hydronium zinc(II) pyrazine-2,3-dicarboxylate. *Journal of Coordination Chemistry*, 58(11), 931-935. <https://doi.org/10.1080/00958970500055492>.
- Guan, L., et al. (2014). Synthesis, crystal structures and luminescent properties of two compounds containing disulfonate groups. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 30(8), 1954-1960. <https://doi.org/10.11862/CJIC.2014.237>.
- Günay, G., vd. (2013). Synthesis, crystal structures, molecular simulations for hydrogen gas adsorption, fluorescent and antimicrobial properties of pyrazine-2,3-dicarboxylate complexes. *Inorganica Chimica Acta*, 399, 19-35. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2012.12.036>.
- Haldar, R., et al. (2016).  $^{113}\text{Cd}$  Nuclear magnetic resonance as a probe of structural dynamics in a flexible porous framework showing selective  $\text{O}^2/\text{N}^2$  and  $\text{CO}^2/\text{N}^2$ . *Inorganic Chemistry*, 55(9), 4166-4172. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b02873>.
- Han, J.H., et al. (2015).  $^1\text{H}$  nuclear magnetic resonance study of hydrated water dynamics in perfluorosulfonic acid ionomer nafion. *Applied Physics Letters*, 106(2), 1-4. <https://doi.org/10.1063/1.4905602>.
- Hehre, W.J., et al. (1970). Self-consistent molecular orbital methods IV. use of gaussian expansions of slater-type orbitals. Extension to second-row molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 52(5), 2769-2769. <https://doi.org/10.1063/1.1673374>.

- Hernandez-Maldonado, A.J. & Garcia-Ricard, O.J. (2010). Cu<sub>2</sub>(pyrazine-2,3-dicarboxylate)<sub>2</sub>(4,4'-bipyridine) porous coordination sorbents: activation temperature, textural properties, and CO<sub>2</sub> adsorption at low pressure range. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 114(4), 1827-1834 <https://doi.org/10.1021/jp9103068>.
- Holman, K.T., et al. (2001). Metric Engineering of Soft Molecular Host Frameworks. *Accounts of Chemical Research*, 34(2), 107-118. <https://doi.org/10.1021/ar970272f>.
- Hu, M.L., et al. (2004). Polymeric aqua-(nitrate-κ<sup>2</sup>O,O')(1,10-phenanthroline-κ<sup>2</sup>N,N')(2,3-pyrazine-di-carboxylato-κ<sup>2</sup>N,O)-europium(III) monohydrate. *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry*, 60(4), 186-188. <https://doi.org/10.1107/S0108270104005773>.
- Husain, A., et al. (2013). Single-crystal-to-single-crystal transformation of a novel 2-fold interpenetrated cadmium-organic framework with trimesate and 1,2-bis(4-pyridyl) ethane into the thermally desolvated form which exhibits liquid and gas sorption properties. *American Chemical Society Inorganic Chemistry*, 13(4), 1526-1534. <https://doi.org/10.1021/cg301760a>.
- Jaber, F., Charbonnier F. & Faure R. (1994). Crystal structures of 2-pyrazinecarboxylato silver(I) and ammine 2,3-pyrazinecarboxylato disilver(I). *Journal Of Chemical Crystallography*, 24(10), 681-684. <https://doi.org/10.1007/BF01668230>.
- Kapor, R., et al. (2010). Syntheses, X-ray crystal structure and magnetic studies of a new dinuclear Cu(II) complex, [Cu<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>2</sub>L<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>].2CH<sub>3</sub>CN, L:N,N,N',N'-tetraisopropylpyridine-2,6-dicarboxamide. *Journal of Molecular Structure*, 981(1-3), 40-45. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2010.07.021>.
- Khan, I.M. & Ahmad, A. (2013). Synthesis, spectroscopic characterization and structural studies of a new proton transfer (H-bonded) complex of o-phenylenediamine with L-tartaric acid. *Journal of Molecular Structure*, 1050(1), 122-127. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2013.07.015>.
- Khan, I.M., Ahmad, A. & Ullah, M.F. (2013). Synthesis, spectroscopic investigations, antimicrobial and DNA binding studies of a new charge transfer complex of o-phenylenediamine with 3,5-dinitrosalicylic acid. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 102(1), 82-87. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.10.027>.

- Konar, S., vd. (2004). Crystal structure and magnetic behavior of a copper(II)-(pyrazine 2,3-dicarboxylate) coordination polymer: 3D architecture stabilized by H-bonding. *Inorganica Chimica Acta*, 357(5), 1593-1597. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2003.12.003>.
- Lee, E.Y., et al. (2005). Multifunctionality and crystal dynamics of a highly stable, porous metal-organic framework [Zn<sub>4</sub>O(NTB)<sub>2</sub>]. *American Chemical Society Inorganic Chemistry*, 127(17), 6374-6381. <https://doi.org/10.1021/ja043756x>.
- Lehn, J.M. (1988). Supramolecular chemistry-scope and perspectives molecules, supermolecules, and molecular devices (nobel lecture). *Angewandte Chemie International Edition*, 27(1), 89-112. <https://doi.org/10.1002/anie.198800891>.
- Li, C.P. & Du, L.M. (2011). Recent advances in Cd(II) coordination polymers: Structural aspects, adaptable assemblies, and potential applications. *Inorganic Chemistry Communications*, 14(3), 502-513. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2010.12.025>.
- Li, G., et al. (1999). An effective synthetic route for a novel electrolyte: nanocrystalline solid solutions of (CeO<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>(BiO<sub>1.5</sub>)<sub>x</sub>. *Advanced Materials*, 11(2), 146-149. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(199902\)11:2<146::AID-ADMA146>3.0.CO;2-7](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199902)11:2<146::AID-ADMA146>3.0.CO;2-7).
- Lin, X.M., et al. (2009). Construction of three one-dimensional zinc(II) complexes containing pyrazine-2,3-dicarboxylic acid. *Inorganica Chimica Acta*, 362(8), 2619-2626. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2008.11.033>.
- Ma, Y., et al. (2006). Catena-Poly[[triaqua-cadmium(II)]-μ<sub>2</sub>-pyrazine-2,3-dicarboxylato]. *Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications*, 62(10), 2528-2529. <https://doi.org/10.1107/S1600536806035793>.
- Macrae, C.F., et al. (2008). Mercury CSD 2.0-new features for the visualization and investigation of crystal structures. *Applied Crystallography*, 41(1), 466-470. <https://doi.org/10.1107/S0021889807067908>.

- Moamen, S.R., Lamia, A.Ī. & Abdel-Majid, A.A. (2015). Shedding light on the photostability of two intermolecular charge-transfer complexes between highly fluorescent bis-1,8-naphthalimide dyes and some  $\pi$ -acceptors: A spectroscopic study in solution and solid states. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, *134(1)*, 288-301. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.06.107>.
- Moamen, S.R., Elfalaky, A. & Eleshhd, E. (2011). Spectroscopic and physical measurements on charge-transfer complexes: Interactions between norfloxacin and ciprofloxacin drugs with picric acid and 3,5-dinitrobenzoic acid acceptors. *Journal of Molecular Structure*, *990(1-3)*, 217-226. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2011.01.049>.
- Moghimi, A., et al. (2007). Pyridine-2,6-bis(monothiocarboxylic) acid and 2-aminopyridine as building blocks of a novel proton transfer compound: Solution and X-ray crystal structural studies. *Journal of Molecular Structure*, *828(1-3)*, 38-45. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2006.05.034>.
- Muesmann, T., et al. (2013). Octahydropentalene 2,5-disulfonic acid – a new linker molecule for coordination polymers. *Synlett*, *24(8)*, 959-962. <https://doi.org/10.1055/s-0032-1317806>.
- Neeti, S. & Afaq, A. (2014). Synthesis and spectrophotometric studies of charge transfer complexes of p-nitroaniline with benzoic acid in different polar solvents. *Journal of Molecular Structure*, *1074*, 408-415. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2014.05.076>.
- Nour, E.M. & Refat, M.S. (2011). Spectroscopic and structural studies on charge-transfer complexes of lanthanum (III) acetylacetonate with  $\sigma$ -acceptor iodine and  $\pi$ -acceptor DDQ. *Journal of Molecular Structure*, *994(1-3)*, 289-294. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2011.03.035>.
- Oeneman, R.H., MacGillivray, L.R. & Atwood, J.L. (1999). One-dimensional coordination polymers based upon bridging terephthalate ions. *Inorganic Chemistry*, *38(2)*, 208-209. <https://doi.org/10.1021/ic9807137>.

- Okubo, T., Kondo, M. & Kitagawa S. (1997). Synthesis, structure, and magnetic properties of one-dimensional copper(II) coordination polymer, [Cu(pyrazine-2,3-dicarboxylate) (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].2H<sub>2</sub>O<sub>n</sub>. *Synthetic Metals*, 85(1), 1-3. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(97\)80386-4](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(97)80386-4).
- Ölmez, H. & Yılmaz, V.T. (2008). *Anorganik Kimya Temel Kavramlar*, (s. 324). Bursa: Marmara Kitabevi.
- Özdemir, N. (2012). Structural and spectroscopic characterization of 2-mesityl-1H-benzo[d]imidazol-3-ium chloride: A combined experimental and theoretical analysis. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 91, 51-60. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.01.069>.
- Paz, F.A.A., et al. (2002). A one-dimensional Co(II) coordination polymer exhibiting an unusual conformation for 1,2-bis(4-pyridyl) ethane. *Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications*, 58(12), 691-693. <https://doi.org/10.1107/S1600536802019888>.
- Prasad, T.K. & Rajasekharan, M.V. (2010). Heterometallic coordination compounds of dipicolinic acid with Ce(III, IV) and Cu(II): Synthesis, crystal structure and spectral studies. *Inorganica Chimica Acta*, 363(12), 2971-2976 <https://doi.org/10.1016/j.ica.2010.03.070>.
- Ptasiewicz-Bak, H. & Leciejewicz, J. (1999). Crystal and Molecular Structure of a Zn(II) Complex with Pyrazine-2,3-dicarboxylate Ligand. *Polish Journal of Chemistry*, 73(11), 1187-1894. <https://doi.org/10.1021/ic034796p>.
- Richard, P., Tranqui, D. & Bertaut, E.F. (1974). Structure cristalline du polychélate Zn-2,3-PYD.3H<sub>2</sub>O. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering And Materials*, 30(3), 628-633. <https://doi.org/10.1107/S0567740874003438>.
- Saleh, A.A., et al. (2003). Synthesis, spectral and magnetic studies of mononuclear and binuclear Mn(II), Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes with semicarbazone ligands derived from sulfonamide. *Journal of Coordination Chemistry*, 56(6), 467-480. <https://doi.org/10.1080/0095897031000099992>.

- Shang, K.X., et al. (2018). Six Ln(III) coordination polymers with a semirigid tetracarboxylic acid ligand: bifunctional luminescence sensing, NIR-Luminescent emission, and magnetic properties. *American Chemical Society Inorganic Chemistry*, 18(4), 2112-2120. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b01565>.
- Sheldrick, G.M. (2007). A short history of SHELX. *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*, 64(1), 112-122. <https://doi.org/10.1107/S0108767307043930>.
- Song, J.H., Gu, Y.K. & Li, X. (2010). Structure and properties of mononuclear containing N-donor ligands Zinc(II) and Nickel(II) complexes. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 26(8), 1457-1462.
- Starosta, W. & Leciejewicz, J. (2012). Catena-Poly[[[(diaqua-zinc)- $\mu$ -3-carb-oxy-pyrazine-2-carboxylato- $\kappa^4$ N<sup>1</sup>,O<sup>2</sup>,N<sup>4</sup>,O<sup>3</sup>] nitrate]. *Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications*, 68(1), 75. <https://doi.org/10.1107/S1600536811054031>.
- Sun, F., et al. (2014). Design, structure and luminescent properties of a novel two-dimensional Cd(II) coordination polymer constructed from in situ generated 1-methyl-2-(3H-[1-3]triazol-4-yl)-1H-benzoimidazole. *Inorganic Chemistry Communications*, 43, 78-80. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2014.02.007>.
- Sundararajan, K., et al. (2011). Hydrogen bonded complexes of acetylene and boric acid: A matrix isolation infrared and ab initio study. *Journal of Molecular Structure*, 991(1-3), 35-41. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2011.01.055>.
- Suresh, E. & Bhadbhade, M.M. (2001). Metal-organic supramolecular architecture containing cationic cavities: Synthesis and single crystal investigation of  $\{[\text{Co}(\text{bpe})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ . *Cryst Eng Comm. Journal-The Royal Society of Chemistry*, 3(13), 50-52. <https://doi.org/10.1039/B009706N>.
- Takaoka, K. (2005). In situ observation of a reversible singlecrystal-to-single-crystal apical-ligandexchange reaction in a hydrogen-bonded 2D coordination network. *Angewandte Chemie International Edition*, 44(14), 2151-2154. <https://doi.org/10.1002/anie.200462214>.

- Tang, H., et al. (1998). Highly sulfonated polyaniline electrochemically synthesized by polymerizing aniline-2,5-disulfonic acid and copolymerizing it with aniline. *Synthetic Metals*, 96(1), 43-48. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(98\)00061-7](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(98)00061-7).
- Tong, M.L. et al. (2005). A new (3,4)-connected three-dimensional anionic porous coordination net templated by  $\text{Me}_4\text{N}^+$  cations. *Inorganic Chemistry Communications*, 8(1), 48-51. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2004.10.023>.
- Tunca, E., vd. (2020). Investigation of the effects of the proton transfer salts of 2-aminopyridine derivatives with 5-sulfosalicylic acid and their Cu(II) complexes on cancer-related carbonic anhydrases: CA IX and CA XII. *Chemical Papers*, 74(4), 2365–2374. <https://doi.org/10.3109/14756366.2012.737323>.
- Wang, C.C., et al. (2011). Assembly of two Zinc(II)-squarate coordination polymers with noncovalent and covalent bonds derived from flexible ligands, 1,2-bis(4-pyridyl)ethane (dpe). *Cryst Eng Comm. Journal-The Royal Society of Chemistry*, 13(6), 2130-2136. <https://doi.org/10.1039/C0CE00644K>.
- Wang, E.B., et al. (2003). A new type of single-helix coordination polymer with mixed ligands  $[\text{M}_2(\text{phen})_2(\text{e},\text{a-cis-1,4-chdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  (M = Co and Ni; phen = 1,10-phenanthroline; chdc = cyclohexanedicarboxylate). *American Chemical Society Inorganic Chemistry*, 42(25), 8519–852. <https://doi.org/10.1021/ic034796p>.
- Wang, M.S., et al. (2003). Dipotassium disodium trans-bis(pyrazine-2,3-dicarboxylato)copper(II) dithiocyanate dihydrate. *Chemistry A European Journal*, 9(4), 212-214 <https://doi.org/10.1107/S1600536803006883>.
- Wen, D.C., Liu, S.X. & Ribas, J. (2007). Syntheses, structures and magnetic property of two copper complexes with cyclic dimer and 2D herringbone-like network built from helical motif. *Inorganic Chemistry Communications*, 10(6), 661-665. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2007.02.025>.
- Wong, K.L., et al. (2004). Green and red three-photon upconversion from polymeric Lanthanide(III) complexes. *Angewandte Chemie*, 116(35), 4759-4762. <https://doi.org/10.1002/ange.200460576>.
- Xu, H., et al. (2008). Catena-Poly[[[diaqua-iron(II)]- $\mu$ -pyrazine-2,3-dicarboxylato] dihydrate] *Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications*, 64(1), 104. <https://doi.org/10.1107/S1600536807064501>.

- Xue, D.X., et al. (2008). Single-crystal-to-single-crystal transformation involving release of bridging water molecules and conversion of chain helicity in a chiral three-dimensional metal organic framework. *Chemical Communications*, 13, 1551-1553. <https://doi.org/10.1039/B717885A>.
- Yaghi, O.M., et al. (2003). Reticular synthesis and the design of new materials. *Nature*, 423(6941), 705-714. <https://doi.org/10.1038/nature01650>.
- Yang, G. & Park, S.J. (2019). Conventional and microwave hydrothermal synthesis and application of functional materials: A Review. *Materials*, 12(7), 1177-1194.
- Yang, R., et al. (2011). Synthesis, structure and luminescent properties of neodymium(III) coordination polymers with 2,3-pyrazinedicarboxylic acid. *Synthetic Metals*, 161(9-10), 647-654. <https://doi:10.1016/j.synthmet.2010.12.005>.
- Yang, Y., Wang, K.Z. & Yan, D. (2017). Smart luminescent coordination polymers toward multimode logic gates: time-resolved, tribochromic and excitation-dependent fluorescence/phosphorescence emission. *American Chemical Society Inorganic Chemistry*, 9(20), 17399-17407. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b00594>.
- Yenikaya, C., vd. (2009). 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. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2009.05.079>.
- Yeşilel, O.Z., Mutlu, A. & Büyükgüngör, O. (2009). Novel dinuclear and polynuclear copper(II)-pyrazine-2,3-dicarboxylate supramolecular complexes with 1,3-propanediamine, N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine and 2,2'-bipyridine. *Polyhedron*, 28(3), 437-444. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2008.11.044>.
- Yeşilel, Z., Mutlu, A. & Büyükgüngör, O. (2008). A new coordination mode of pyrazine-2,3-dicarboxylic acid and its first monodentate complexes: Syntheses, spectral, thermal and structural characterization of [[Cu(PDA)(H<sub>2</sub>O)(en)<sub>2</sub>].H<sub>2</sub>O and [Cu(PDA)(H<sub>2</sub>O)(dmpen)<sub>2</sub>]. *Polyhedron*, 27(11), 2471-2477. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2008.04.046>.

- Yin, H. & Liu, S.X. (2009). Copper and zinc complexes with 2,3-pyridinedicarboxylic acid or 2,3-pyrazinedicarboxylic acid: Polymer structures and magnetic properties. *Journal of Molecular Structure*, 918(1-3), 165-173. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2008.07.033>.
- Yin, H. & Liu, S.X. (2007). Syntheses, crystal structures and photoluminescence of three coordination polymers with 2,3-pyrazinedicarboxylic acid and N-donor ligands. *Polyhedron*, 26(13), 3103-3111. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2007.02.011>.
- Yin, H.D., Li, F.H. & Wang, C.H. (2007). Syntheses, characterization and crystal structure of diorganotin and triorganotin heterocyclicdicarboxylates with monomeric, 2D network and 3D framework structures. *Inorganica Chimica Acta*, 360(8), 2797-2808. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2006.12.012>.
- You, L., et al. (2014). Synthesis, structure and luminescence properties of lanthanide coordination polymers using in situ decarboxylation of a H<sub>3</sub>cppdc ligand. *Inorganic Chemistry Communications*, 46, 340-343. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2014.05.011>.
- Yu, J. (2007). 4,4'-(Ethane-1,2-di-yl)dipyridinium di- $\mu$ -citrate-bis-[aqua-cobaltate(II)]. *Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications*, 63(11), 2729-2729. <https://doi.org/10.1107/s1600536807049124KO>.
- Zhang, M., et al. (2017). Metal-organic framework with functionalized piperazine exhibiting enhanced CH<sub>4</sub> storage. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(1), 349-354. <https://doi.org/10.1039/C6TA06037D>.
- Zhang, R., et al. (2013). Design and synthesis of new 1D and 2D R-isophthalic acid-based coordination polymers (r = hydrogen or bromine). *Chimia International Journal for Chemistry*, 67(6), 393-396. <https://doi.org/10.2533/chimia.2013.393>.
- Zhao, Y.H., et al. (2008). Syntheses and characterizations of four metal coordination polymers constructed by the pyridine-3,5-dicarboxylate ligand. *Polyhedron*, 27(2), 583-592. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2007.10.020>.

- Zheng, X.J., Jin, L.P. & Lu, S.Z. (2002). Hydrothermal syntheses, structures, and properties of first examples of Lanthanide(III) 2,3-Pyrazinedicarboxylates with three-dimensional framework. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2022(12), 3356-3363. [https://doi.org/10.1002/1099-0682\(200212\)2002:12%3C3356::AID-EJIC 3356 %3E3 .0.CO;2-V](https://doi.org/10.1002/1099-0682(200212)2002:12%3C3356::AID-EJIC 3356 %3E3 .0.CO;2-V).
- Zou, J.Z., et al. (1999). Synthesis, structure and magnetic properties of new polymeric compounds containing manganese(II)–Pzdc (PzdcH<sub>2</sub>: 2,3-Pyrazinedicarboxylic acid). *Polyhedron*, 18(10), 1507-1512. [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(99\)00019-4](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(99)00019-4).



## DİZİN

1,2-Bis(4-piridyl)etan..... xiv	Koordinasyon.....xii, 1, 6, 8, 14,
2,3-Pirazindikarboksilik asit ..... xiv	15, 18, 40
2-Amino-benzotiyazol..... xiv	Koordine .....1, 5, 7, 8, 13, 14, 15,
4-4-Dipridyl ..... xiv	16, 30, 32, 35, 40
<b>-A-</b>	Kovalent .....6, 13
Anilin 2,5-disülfonik asit ..... xiv	Köprü.....5, 7, 9, 14, 15, 16
Antibakteriyel.....v, viii, xi, 21, 25,	<b>-L-</b>
34, 35, 38, 41	Ligand.....xii, 9, 57
Antifungal.....v, vi, viii, xi, 21, 24,	<b>-M-</b>
25, 34, 35, 38, 39, 41, 50	Moleküller .....3, 6
<b>-F-</b>	<b>-N-</b>
Flukonazol..... 21, 25, 34, 35, 38, 39	NMR.....v, vi, viii, xi, xiii, xiv,
FTIR spektrumu ..... viii, 22	16, 19, 20, 21, 22, 25, 26, 27, 28, 40
<b>-H-</b>	<b>-P-</b>
Hidrotermal ..... v, 2, 9, 10, 15, 40	Polimerik .....xiii, 6, 18, 29, 31
<b>-K-</b>	Potansiyel .....2, 5, 6, 15
Karboksil..... 5	Proton transfer reaksiyonu.....3
	<b>-U-</b>
	UV-Vis spektrumu .....viii, 23
	Uzay grubu .....8, 10, 18, 40

