

KARIŞIK LİGANTLI PİRİDİN-2,6-
DİKARBOKSİLAT'IN PİPERAZİN TÜREVLERİNİN
BAZI GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ
VE KARAKTERİZASYONU

Ceyda KARAHAN

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Haziran-2013

KARIŞIK LİGANTLI PİRİDİN-2,6-DİKARBOKSİLAT'IN PİPERAZİN TÜREVLERİNİN
BAZI GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Ceyda KARAHAN

Dumlupınar Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliđi Uyarınca

Kimya Anabilim Dalında

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Nurgün BÜYÜKKIDAN

Haziran – 2013

KABUL ve ONAY SAYFASI

Ceyda KARAHAN'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “KARIŞIK LİGANTLI 2,6-PİRİDİNDİKARBOKSİLAT'IN PİPERAZİN TÜREVLERİNİN BAZI GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU” başlıklı bu çalışma, jürimizce Dumlupınar Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğın ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

14/06 /2013

Üye : Prof. Dr. Zeki KARTAL

Üye : Doç. Dr. Cengiz YENİKAYA

Üye : Yrd. Doç. Dr. Nurgün BÜYÜKKIDAN (Danışman)

Fen Bilimleri Enstitüsünün Yönetim Kurulu'nun ... / ... / gün ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Hasan GÖÇMEZ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

**KARIŞIK LİGANTLI 2,6-PİRİDİNDİKARBOKSİLAT'IN PİPERAZİN
TÜREVLERİNİN BAZI GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Ceyda KARAHAN

Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2013

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Nurgün BÜYÜKKIDAN

ÖZET

Bu çalışmada, 2-(piperazin-1-il)etanol (ppz) ve *N*-metil piperazin (Meppz) ile 2,6-piridindikarboksilik asitin (H₂dipic) iki yeni proton transfer tuzu [(H₂ppz)(Hdipic)₂] ve [(H₂Meppz)(dipic)] sentezlenmiştir. Sentezlenen proton transfer tuzlarının yapıları, elementel analiz, ICP-OES, FT-IR, NMR, UV-Vis, DTA-TG teknikleri ile aydınlatılmıştır. Elde edilen proton transfer tuzunun, [(H₂ppz)(Hdipic)₂] dört tane geçiş metal kompleksi [Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II)] ve diğer tuzun [(H₂Meppz)(dipic)] iki tane geçiş metal kompleksi [Ni(II) ve Cu(II)] sentezlenmiştir. Metal komplekslerinin yapıları tek kristal X-ışını kırınımı yöntemi, elementel analiz, ICP-OES, FT-IR, UV-Vis, DTA-TG, manyetik duyarlılık ve molar iletkenlik teknikleri ile aydınlatılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Metal Kompleksler, Piperazin, 2,6-Piridindikarboksilik Asit, Proton Transfer Tuzu.

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SOME MIXED LIGAND METAL
COMPLEXES OF MIXED LIGANDS OF 2,6-PYRIDINEDICARBOXYLATE AND
DERIVATIVES OF PIPERAZINE**

Ceyda KARAHAN

Chemistry Department, M. S. Thesis, 2013

Thesis Supervisor: Asst. Prof. Nurgün BÜYÜKKIDAN

SUMMARY

In this study, two novel proton transfer salts [(H₂ppz)(Hdipic)₂] and [(H₂Meppz)(dipic)] have been synthesized from the reaction of 2,6-pyridinedicarboxylic acid (H₂dipic) with 2-(piperazine-1-yl)ethanol (ppz) and *N*-methyl piperazine (Meppz), respectively. The structures of synthesized proton transfer salts have been characterized by ICP-OES, FT-IR, NMR, UV-Vis, DTA-TG techniques. Four transition metal complexes [Co(II), Ni(II), Cu(II), and Zn(II)] of the proton transfer salt, [(H₂ppz)(Hdipic)₂], and two metal complexes (Ni(II) ve Cu(II)) of the proton transfer salt, [(H₂Meppz)(dipic)], have also been synthesized. The structures of synthesized metal complexes have been characterized by means of single crystal X-ray diffraction method, elemental analysis, ICP-OES, FT-IR, UV-Vis, DTA-TG, magnetic susceptibility and molar conductivity methods.

Keywords: Metal Complexes, Piperazine, 2,6-Pyridinedicarboxylic Acid, Proton Transfer Salt.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmasının planlanması ve yürütülmesi süresince beni yönlendiren, benden desteğini ve ilgisini esirgemeyen danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Nurgün BÜYÜKKIDAN'a, teşekkürü bir borç bilirim.

Tez çalışmalarım sırasında bana bu çalışma olanağını sağlayan Kimya Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Yunus ERDOĞAN'a, çalışmalarım sırasında benden ilgi ve alakalarını eksik etmeyen başta Sayın Doç. Dr. Cengiz YENİKAYA'ya, yüksek lisans arkadaşım Nedime DEMİR'e, Kimya Bölümünün Değerli Öğretim Üyelerine, Doktora ve Yüksek Lisans Arkadaşlarıma;

Tek kristal X-ışını analizlerinin yapılmasında emeği geçen Anadolu Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Öğretim Üyesi Sayın Doç. Dr. Hakan DAL'a ve Atatürk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Öğretim Üyesi Sayın Prof. Dr. Ertan ŞAHİN'e;

FT-IR analizlerinin yapılması sırasında emeği geçen Dumlupınar Üniversitesi, Fizik Bölümü Öğretim Elemanı Sayın Prof. Dr. Zeki KARTAL'a;

DTA-TGA, UV-Vis, ICP-OES, Manyetik Duyarlılık analizlerinin yapılması ve deneysel çalışmalarında yardımlarını eksik etmeyen Sayın Dr. Halil İLKİMEN'e;

Aktivite çalışmalarımın yapılmasında ve yorumlanmasında yardımcı olan Sayın Yrd. Doç. Dr. Cihan Darcan ve Sayın Tülin KORKMAZ'a;

Benimle her zaman gurur duyan, maddi manevi desteklerini esirgemeyen ve dualarını her zaman bir güç gibi üzerimde hissettiğim annem Nurhan KARAHAN'a, babam Hakkı KARAHAN'a, kardeşim Ertuğrul KARAHAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Ceyda KARAHAN

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	2
2.1 Proton Transferi	2
2.2 Karboksilik Asitler	3
2.3 Piridindikarboksilikasit ve Türevlerinin Ligant Özelliği	4
2.4 Piperazin	10
2.5 Piperazin ve Türevlerinin Ligant Özelliği	10
2.6 Çalışmanın Amacı	14
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	15
3.1 Materyal	15
3.1.1 Kullanılan kimyasal maddeler	15
3.1.2 Deneysel çalışmada kullanılan cihazlar	15
3.2.1 Ligandların (1 ve 2) sentezi için genel yöntem	17
3.2.1.1 (H ₂ ppz)(Hdipic) ₂ (1) ligandının sentezi	17
3.2.1.2 (H ₂ Meppz)(dipic) ₂ (2) ligandının sentezi	18
3.2.2 Komplekslerin (3-8) sentezi için genel yöntem	18
3.2.3 Antimikrobiyal aktivite çalışmaları	20
3.2.3.1 Materyal metod	20
4. TARTIŞMA VE BULGULAR	21
4.1 (H ₂ ppz)(Hdipic) ₂ (1) Ligandının ve Komplekslerinin (3-6) Analiz Sonuçları	21
4.1.1 (H ₂ ppz)(Hdipic) ₂ (1) ligandının ¹ H ve ¹³ C-NMR spektrumları	21
4.1.2 Komplekslerin (3-6) molekül yapıları	23
4.1.2.1 [(H ₂ ppz)[Co(dipic) ₂].6H ₂ O (3) kompleksinin molekül yapısı	23
4.1.2.2 [(H ₂ ppz)[Ni(dipic) ₂]. 6H ₂ O (4) kompleksinin molekül yapısı	26
4.1.2.3 (H ₂ ppz)[Cu(dipic) ₂]. 6H ₂ O (5) kompleksinin molekül yapısı	30
4.1.2.4 [(H ₂ ppz)[Zn(dipic) ₂]. 6H ₂ O (6) kompleksinin molekül yapısı	34
4.1.3 Ligand 1 ve Co(II) (3), Ni(II) (4), Cu(II) (5) ve Zn(II) (6) komplekslerinin FT-IR spektrumları	37
4.1.4 Ligand 1 ve Co(II) (3), Ni(II) (4), Cu(II) (5) ve Zn(II) (6) komplekslerinin Uv-Vis spektrum ve manyetik duyarlılıkları	38

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
4.1.5 Komplekslerin (3-6) Termal analizi	39
4.1.6 Antimikrobiyal Aktivite Sonuçları	40
4.2 (H ₂ Meppz)(dipic) (2) Ligandının ve Komplekslerinin (7 ve 8) Analiz Sonuçları	42
4.2.1 (H ₂ Meppz)(dipic) (2) ligandının ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları	42
4.2.2 Komplekslerin (7 ve 8) molekül yapıları	44
4.2.2.1 [Ni(H ₂ O) ₆][Ni(dipic) ₂].(Meppz). 5H ₂ O (7) kompleksinin molekül yapısı	44
4.2.2.2 [H ₂ Meppz][Cu(dipic) ₂]. 2H ₂ O (8) kompleksinin molekül yapısı	44
4.2.3 Ligand 2 ve Ni(II) (7) ve Cu(II) (8) komplekslerinin FT-IR spektrumları	47
4.2.4 Ligand 2 ve Ni(II) (7) ve Cu(II) (8) komplekslerinin Uv-Vis spektrum ve komplekslerinin manyetik duyarlılığı	47
4.2.5 [H ₂ Meppz][Cu(dipic) ₂]. 2H ₂ O (8) kompleksinin termal analizi.....	48
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	50
KAYNAKLAR DİZİNİ	52
EKLER	

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Brønsted-Lowry asit-bazın nötralizasyon tepkimesi.	2
2.2. Polar olmayan çözücülerdeki zayıf asit ve bazın nötralizasyon tepkimesi.	2
2.3. Piridindikarboksilik asitlerin izomer yapıları.	4
2.4. 2,6-Piridindikarboksilik asidin yapısı.	4
2.5. 2,6-Piridindikarboksilatın köprü ligant davranışı.	5
2.6. 2,6-Piridindikarboksilat ligantının a) Dört dişli (dört M–O) b) Beş dişli (dört M–O ve M–N) c) Beş dişli (Dört M–O ve M–N) d) Dört dişli (üç M–O ve bir M–N) olarak metale bağlanma biçimleri.	5
2.7. 2,6-Piridindikarboksilatın anyonik kompleks oluşturması.	6
2.8. 2,6-Diaminopiridin ile yapılan proton transfer tuzları ve elde edilen metal kompleksleri.	6
2.9. Keratinin ile yapılan proton transfer tuzu ve elde edilen metal kompleksi.	7
2.10. Aghabozorg ve ark.'nın sentezlediği metal kompleksleri.	7
2.11. Aghabozorg ve ark. 'nın sentezlediği Ni (II) metal kompleksi.	8
2.12. Soleimannejad ve ark. 'nın sentezlediği Y (III) metal kompleksi.	8
2.13. Pombeiro ve ark. 'nın sentezledikleri heteronükleer metal kompleksleri.	9
2.14. Yenikaya ve ark. 'nın sentezledikleri metal kompleksleri.	9
2.15. Yenikaya ve ark. 'nın sentezledikleri metal kompleksleri.	10
2.16. Piperazin ve piperazin türevlerinin koordinasyon şekilleri (D: Donör atom).	12
2.17. Aghobozorg ve ark. (a), Derikvand ve ark.'nın (b) sentezlediği metal kompleksleri. .	13
2.18. Aghabozorg ve ark.'nın sentezledikleri Pd(II) ve Tl(III)' ün metal kompleksleri.	13
2.19. Aghabozorg ve ark.'nın sentezledikleri metal kompleksleri.	14
3.1. (H ₂ ppz)(Hdipic) ₂ (1) ligandının sentezi.	17
3.2. (H ₂ Meppz)(dipic) (2) ligandının sentezi.	18
3.3. Komplekslerin (3-8) sentezi.	19
4.1. (H ₂ ppz)(Hdipic) ₂ (1) bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.	22
4.2. (H ₂ ppz)(Hdipic) ₂ (1) bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.	22
4.3. [(H ₂ ppz)[Co(dipic) ₂].6H ₂ O (3) kompleksinin molekül yapısı.	24
4.4. [(H ₂ ppz)[Co(dipic) ₂].6H ₂ O (3) kompleksinde bulunan pentamer su kümeleri.	26
4.5. [(H ₂ ppz)[Ni(dipic) ₂]. 6H ₂ O (4) kompleksinin molekül yapısı. Hidrojen bağı O–H...O kesikli çizgiler ile gösterilmiştir.	28
4.6. [(H ₂ ppz)[Ni(dipic) ₂]. 6H ₂ O (4) kompleksinde bulunan halkalı tetramer su kümeleri. .	30
4.7. [(H ₂ ppz)[Cu(dipic) ₂]. 6H ₂ O (5) kompleksinin molekül yapısı.	31

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.8. [(H ₂ ppz)[Cu(dipic) ₂]. 6H ₂ O (5) kompleksinde su moleküllerinin yapmış olduğu H-bağı kesikli çizgiler ile gösterilmiştir.....	33
4.9. [(H ₂ ppz)[Zn(dipic) ₂]. 6H ₂ O (6) kompleksinin molekül yapısı. Hidrojen bağı O–H...O kesikli çizgiler ile gösterilmiştir.....	35
4.10. [(H ₂ ppz)[Zn(dipic) ₂].6H ₂ O (6) kompleksinde bulunan su dimeleri.	36
4.11. (H ₂ Meppz)(dipic) (2) bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	43
4.12. (H ₂ Meppz)(dipic) (2) bileşiğinin ¹³ C APT NMR spektrumu.....	43
4.13. [Ni(H ₂ O) ₆][Ni(dipic) ₂].(Meppz).5H ₂ O (7) kompleksinin molekül yapısı.	44
4.14. [H ₂ Meppz][Cu(dipic) ₂]. 2H ₂ O (8) kompleksinin molekül yapısı.	45

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. Bileşiklerin (1-8) elemental analiz sonuçları.	20
3.2. Bileşiklerin (1-8) bazı fiziksel özellikleri.	20
4.1. Bileşik (H ₂ ppz)(Hdipic) ₂ (1) için ¹ H ve ¹³ C-NMR (500 MHz, D ₂ O, 25 °C) spektrum verileri, pik analizleri ve kimyasal kaymaları (ppm).	21
4.2. [(H ₂ ppz)[Co(dipic) ₂].6H ₂ O (3) kompleksine ait kristal veriler.	23
4.3. [(H ₂ ppz)[Co(dipic) ₂].6H ₂ O (3) kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve açıları (°).	25
4.4. [(H ₂ ppz)[Ni(dipic) ₂].6H ₂ O (4) kompleksine ait kristal veriler.	27
4.5. [(H ₂ ppz)[Ni(dipic) ₂].6H ₂ O (4) kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve açıları (°).	29
4.6. [(H ₂ ppz)[Cu(dipic) ₂].6H ₂ O (5) kompleksine ait kristal veriler.	31
4.7. [(H ₂ ppz)[Cu(dipic) ₂]. 6H ₂ O (5) kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve açıları (°).	33
4.8. [(H ₂ ppz)[Zn(dipic) ₂]. 6H ₂ O (6) kompleksine ait kristal veriler.	34
4.9. [(H ₂ ppz)[Zn(dipic) ₂].6H ₂ O (6) kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve açıları (°).	36
4.10. Serbest ligandın (1) ve komplekslerinin (3-6) IR spektral verileri (cm ⁻¹) ^a	37
4.11. Ligand (1) ve komplekslerinin (3-6) UV spektrum verileri.	38
4.12. Komplekslerin (3-6) termogravimetrik analizi.	40
4.13. Bazı mikroorganizmalar üzerine yeni sentezlenmiş komplekslerin MİK değerleri (µg/ml).	41
4.14. Yeni sentezlenmiş komplekslerin bazı mikroorganizmalar ile disk difüzyon değerleri (mm).	41
4.15. Bileşik (H ₂ Meppz)(dipic) (2) için ¹ H ve ¹³ C-NMR (90 MHz, DMSO-d ₆ , 25°C) spektrum verileri, pik analizleri ve kimyasal kaymaları (ppm).	42
4.16. [H ₂ Meppz][Cu(dipic) ₂]. 2H ₂ O (8) kompleksine ait kristal veriler.	45
4.17. [(H ₂ Meppz)[Cu(dipic) ₂].2H ₂ O (8) kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve açıları (°).	46
4.18. Serbest ligandın (2) ve komplekslerinin (7 ve 8) ve IR spektral verileri (cm ⁻¹) ^a	47
4.19. Serbest ligandlar (H ₂ dipic, Meppz ve 2) ve komplekslerin (7 ve 8) su ve DMSO içerisindeki UV spektrum verileri.	48
4.20. [H ₂ Meppz][Cu(dipic) ₂]. 2H ₂ O (8) kompleksinin termogravimetrik analizi.	49

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
°C	Santigrat derece
°	Derece
δ	Kimyasal kayma
λ	Dalga boyu
cm ⁻¹	Dalga sayısı
Å	Angstrom
pm	Pikometre
nm	Nanometre
Hz	Hertz
M	Molarite
g	Gram
<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
UV-Vis	Mor ötesi ve görünür ışık spektroskopisi
FT-IR	Fourier transform infrared spektroskopisi
¹ H-NMR	Proton nükleer magnetik rezonans spektroskopisi
¹³ C-NMR	Karbon-13 nükleer magnetik rezonans spektroskopisi
TG	Termogravimetrik analiz
DTA	Diferansiyel termal analiz
DTG	Diferansiyel termal analiz
ICP-OES	İndüktif eşleşmeli plazma optik emisyon spektrometresi
EtOH	Etil alkol
DMSO	Dimetil sülfoksit
DMSO-d ₆	Dötero dimetil sülfoksit
D ₂ O	Döteryum oksit
Co(CH ₃ COO) ₂ .4H ₂ O	Kobalt(II) asetat tetrahidrat
Ni(CH ₃ COO) ₂ .4H ₂ O	Nikel(II) asetat tetrahidrat
Cu(CH ₃ COO) ₂ .H ₂ O	Bakır(II) asetat monohidrat
Zn(CH ₃ COO) ₂ .2H ₂ O	Çinko(II) asetat dihidrat
H ₂ dipic	2,6-piridindikarboksilik asit
ppz	2-(piperazin-1-il)etanol
Meppz	N-metilpiperazin

1. GİRİŞ

Bir metal atomunun veya iyonunun değişik sayıda atom veya atom gruplarınca koordine edilmesi ile oluşan yapılara *koordinasyon bileşikleri* denir. Koordinasyon bileşikleri ile yapılan araştırmalar sonucunda çok değişik alanlarda birçok pratik uygulamaları da elde edilmektedir.

Karboksilik asitler organik ve inorganik kimyasalların sentezinde kullanılmaktadır (Lampeka and Tsymbal, 2004). Halkalı dikarboksilik asitler, yapısında bulundurduğu iki karboksilik asit grubundaki dört oksijen ve pirazol, pirazin, piridin ve pirimidin gibi bir halka eşliğinde, halkalarda bulunan verici azot atomları ile kolaylıkla polimerik kompleksler verebilen çok yönlü ve değişken ligantlardır.

Piridindikarboksilik asitler, yapısında bulundurduğu iki karboksilik asit grubundaki dört oksijen ve piridin halkasında bulunan elektron verici azot atomu bulunduran organik asitlerdir. Piridindikarboksilik asitlerin türevi olan 2,6-piridindikarboksilik asit (H_2dipic) suda çözünebilen, ticari olarak ucuz, kullanışlı, bitki koruyucu, gıda dezenfektanı ve enzim inhibitörü olarak bilinmektedir.

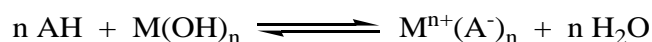
2,6-piridindikarboksilatlar ($Hdipic^-$ ve $dipic^{2-}$) yaygın olarak ya metal merkezlerine karboksilat köprüsü ile bağlanarak dimerik veya polimerik kompleks oluşturabilirler veya O, N, O' uçlarından bir metal atomu ile şelat oluşturabilirler (Aghabozorg, et al., 2008).

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Proton Transferi

Kimya ve biyokimya gibi dalların önemli temel işlemlerinden biri olan proton transfer tepkimeleri, suyun öziyonlaşması, asit-baz nötralizasyon reaksiyonu ve enzim katalizi gibi reaksiyonlarda önemli bir işlev görür (MacDonald, et al., 2000). Bu tür tepkimelerde asitin protonu, bazın ortaklaşmamış elektronu tarafından transfer edilir. Böylece oluşan (+) ve (-) yüklerin bir araya gelerek oluşturdukları tuzlara *proton transfer tuzları* denir.

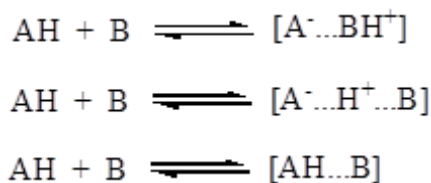
Brønsted-Lowry asitinden, Brønsted-Lowry bazına proton transferi bir nötralleşme tepkimesidir (Şekil 2.1). Bu teoriye göre moleküler asit AH ile moleküler baz M(OH)_n'in reaksiyona girmesi ile su ve elektriksel tuz molekülleri meydana gelir.



Şekil 2.1 Brønsted-Lowry asit-bazın nötralizasyon tepkimesi.

Asit ve baz nötral türleri arasındaki Brønsted-Lowry proton transferi aynı zamanda bazı amfiprotik (aminoasit, peptit, protein) ya da tautomerik (nükleobaz, nükleosid, nüleotit) molekülleri arasında oluşur, ancak bu proton transfer tepkimesi sonucunda nötral su molekülü oluşmaz.

Çözücü ortamındaki proton transfer reaksiyonu, hem çözücünün reaktant üzerine solvasyon gücüne, hemde asit-baz türlerinin gücüne bağlıdır. Bu tür reaksiyonlarda çözücü molekülleri de bu reaksiyona katılır. Çözücü molekülleri proton transfer için iyonik türleri ile etkileşimi için aktivasyon enerjisi farkını azaltarak reaksiyonu hızlandırır. Su veya diğer polar çözücülerde, reaksiyonda eğer bir veya iki tane yeterince güçlü asit veya baz varsa proton tamamen transfer edilerek iyonik türler oluşur. Zayıf asit veya bazın, daha az polar ya da apolar çözücülerde, protonun paylaşılması sonucu H-bağlı iyon çifti kompleksleri görülebilir (Şekil 2.2).



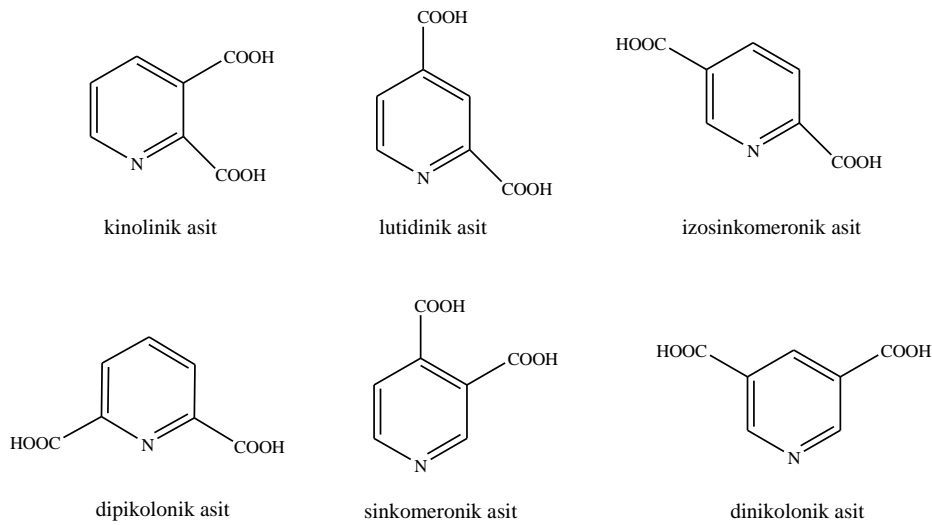
Şekil 2.2 Polar olmayan çözücülerdeki zayıf asit ve bazın nötralizasyon tepkimesi.

Son zamanlarda proton transfer reaksiyonlarının farklı yaklaşımları incelenmeye başlanmıştır (Glaser, et al., 1999; Semo, et al., 1983; He, et al., 1999; Tarkka, et al., 1996; Nogami, et al., 2001). Molekül içi H-bağlı asitlerden ve azottan oksijene veya azottan azota proton transfer reaksiyonları buna ilginç bir örnektir (Kresge, et al., 1981). Aynı zamanda proton transfer polimerizasyonu ile ilgili örnekler ile basınç, çevre ve katalizör gibi bazı faktörlerin bu reaksiyonlara olan etkisi rapor edilmiştir (Gong and Fre'chet, 2000; Chang, et al., 1999; Zhu, et al., 2004; Eichen, et al., 1997; Kikuchi, et al., 1996).

Proton kaynağı olarak, çalışmalarımızda da kullandığımız piridin-2,6-dikarboksilik asit haricinde 1,10-fenantrolin-2,9-dikarboksilik asit, 4-hidroksipiridin-2,6-dikarboksilik asit ve proton alıcı olarak da 2,6-diaminopiridin, kuanidin ve kreatin gibi bir çok proton transfer sistemi rapor edilmiştir (Moghimi, 2003, 2004, 2005a, 2005b). Hem metal hem de organik yapının ikisini birden içeren bu tür metal-organik materyallerin sentezine olan ilgi fonksiyonel ve ilginç yapısal özelliklerinden dolayı giderek artmaktadır.

2.2 Karboksilik Asitler

Karboksilik asitler, proton verici karboksil grubu içeren ve -COOH formülüne sahip organik asitlerdir ve organik ile inorganik kimyasalların sentezinde kullanılmaktadır. Karboksilik asitler zincir şeklinde olabildiği gibi bir halka varlığında da halkalı karboksilik asit şeklinde bulunabilirler. Halkalı yapıya sahip olan piridin karboksilik asitler ve türevleri, tahıllar, yer fıstığı, salata, marul, domates gibi birçok besin maddesinin yapısında bulunurlar. Ayrıca hem doğal yapıları hem de sentezlenmiş türevleri özellikle ilaç kimyasında ve böcek öldürücü ilaçların yapımında kullanılırlar. Piridindikarboksilik asitler, yapısında bulundurduğu iki karboksilik asit grubundaki dört oksijen ve piridin halkasında bulunan elektron verici azot atomu bulduran organik asitlerdir. Piridindikarboksilik asitler, 2,3-piridindikarboksilik asit (kinolinik asit), 2,4-piridindikarboksilik asit (lutidinik asit), 2,5-piridindikarboksilik asit (izosinkomeronik asit), 2,6-piridindikarboksilik asit (dipikolonik asit), 3,4-piridindikarboksilik asit (sinkomeronik asit) ve 3,5-piridindikarboksilik asit (dinikolonik asit) olmak üzere altı farklı izomere sahiptir (Şekil 2.3).

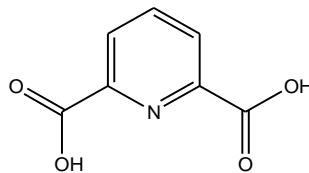


Şekil 2.3 Piridindikarboksilik asitlerin izomer yapıları.

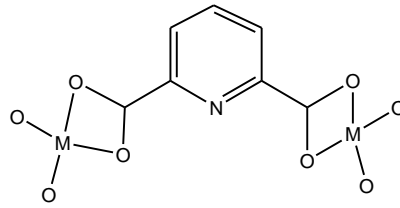
Piridindikarboksilik asitlerin türevi olan 2,6-piridindikarboksilik asit (dipikolinik asit) suda çözünebilir, ticari olarak ucuz, kullanışlı, bitki koruyucu (Kazuhiro, et al., 1994), gıda dezenfektanı (Burdock, 1996) ve enzim inhibitörü (Murakami, et al., 2003) olarak bilinmektedir.

2.3 Piridindikarboksilik asit ve Türevlerinin Ligant Özelliği

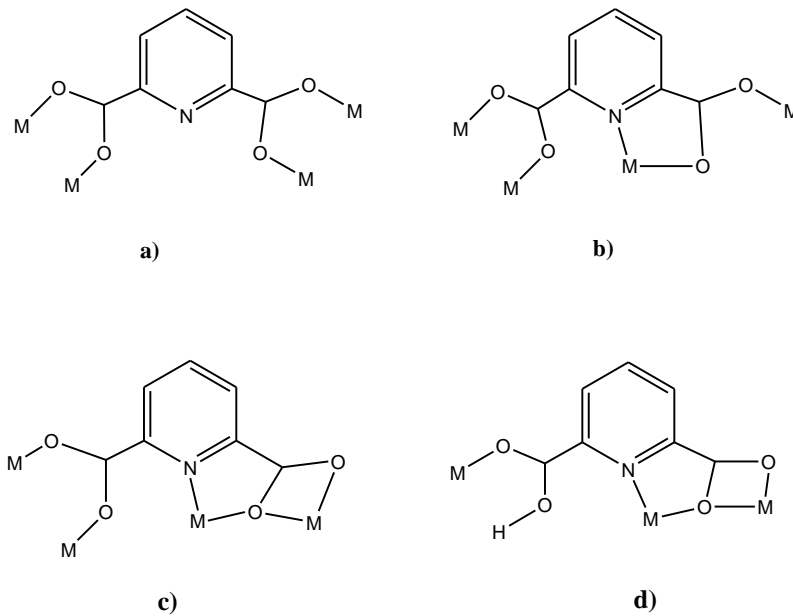
Piridinkarboksilik asit türevi olan 2,6-piridindikarboksilik asidin erime noktası 252 °C dir (Şekil 2.4). Su, etanol ve asetik asit gibi çözücülerde az da olsa çözünmektedir. 2,6-piridindikarboksilat (dipic^{2-}) çok yönlü bir ligant olmamakla birlikte yine de bir köprü ligantı olma özelliğine sahiptir (Şekil 2.5). Ayrıca bu ligandın metale iki, üç, dört ve beş dişli olarak bağlanabilme özelliğinin olması nedeniyle moleküler bileşikler oluşturma özelliği daha fazladır (Şekil 2.6) (Ma, et al., 2005; Aghabozorg, et al., 2005; Liao, et al., 2006).



Şekil 2.4 2,6-Piridindikarboksilik asidin yapısı.



Şekil 2.5 2,6-Piridindikarboksilatın köprü ligant davranışı.

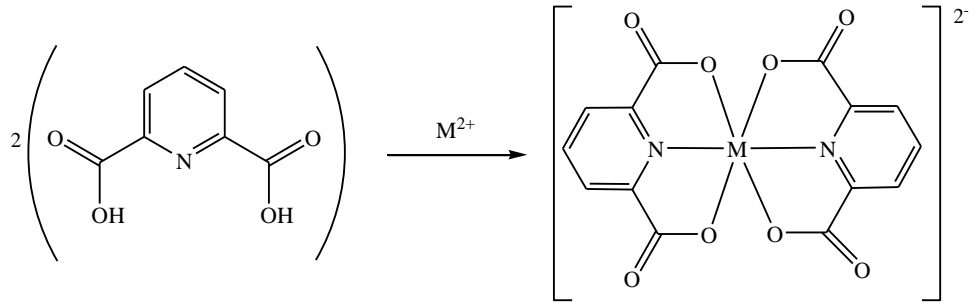


Şekil 2.6 2,6-Piridindikarboksilat ligantının **a)** Dört dişli (dört M–O) **b)** Beş dişli (dört M–O ve M–N) **c)** Beş dişli (Dört M–O ve M–N) **d)** Dört dişli (üç M–O ve bir M–N) olarak metale bağlanma biçimleri.

H_2dipic ve proton vermiş formlarının ($Hdipic^-$ ve $dipic^{2-}$) çeşitli koordinasyon sayılarındaki metal komplekslerinin (Liu, et al., 2007), farklı oksidasyon durumlarındaki kararlılığı (Hoof, et al., 1973), insülin-mimetik etkileri (Buglyo, et al., 2005) ve kataliz (Sheu, et al., 1990) gibi ilginç özellikleri vardır.

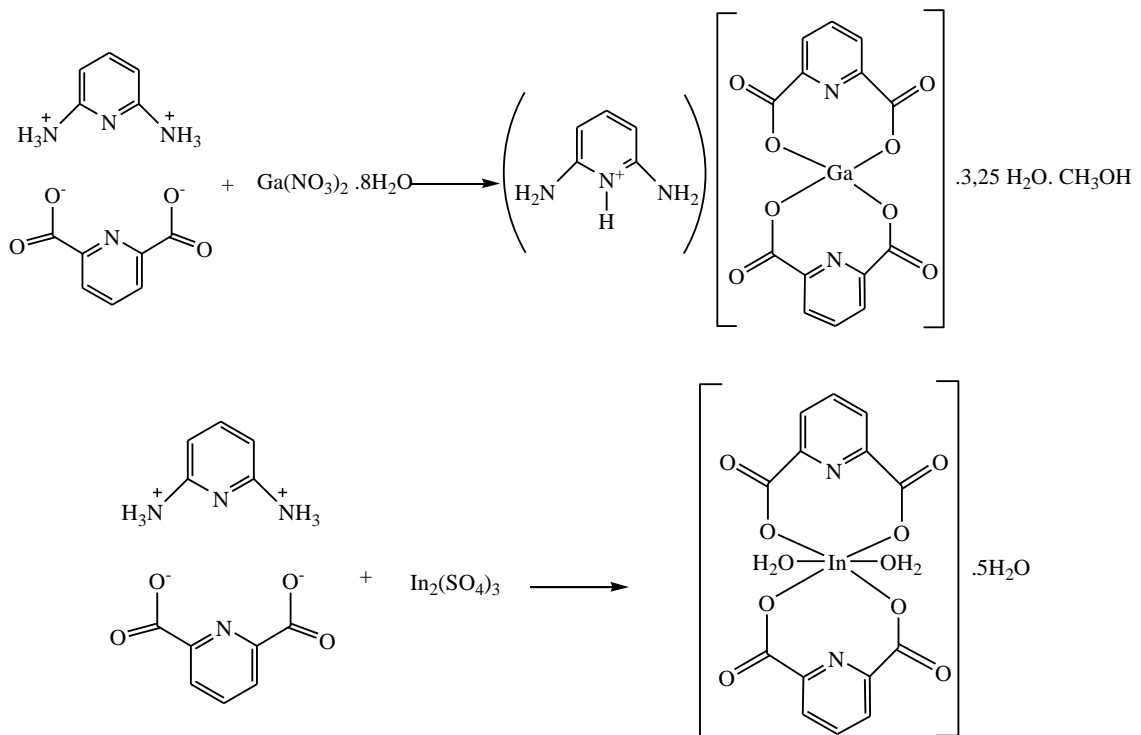
İki tane 2,6-piridindikarboksilik asitin iki karboksilik asitteki birer hidrojeni vermesi ile oluşan 2,6-piridindikarboksilat anyonu, iki karboksilat ucundan ve piridin halkasındaki azot atomu ile üç dişli ligand olarak (O, N, O') metale bağlanarak anyonik kompleksler meydana getirir ($[M(dipic)_2]^{2-}$) (Şekil 2.7) (Das and Baruah, 2011; Soleimannejad, et al., 2011; Eshtiagh-Hosseini, et al., 2010). Bu komplekslerdeki anyon-kasyon değişimiyle polinükleer kompleksler

elde edilmektedir (Zhao, et al., 2009; Cui, et al., 2009; Fainerman-Melnikova, et al., 2009; Prasad and Rajasekharan, 2009).

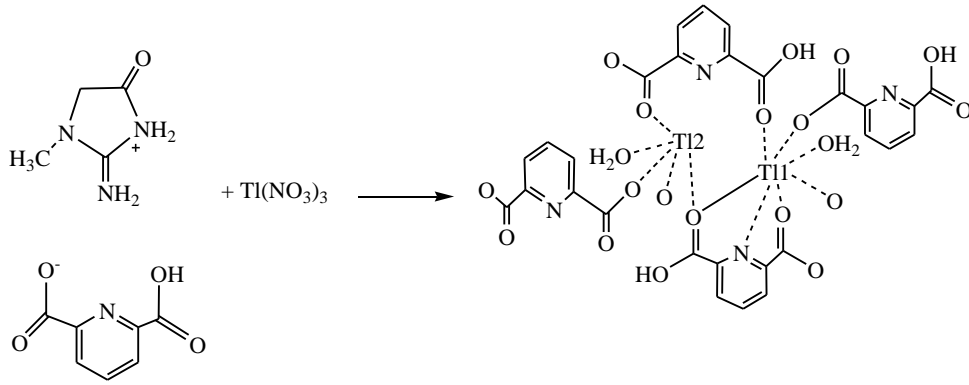


Şekil 2.7 2,6-Piridindikarboksilatın anyonik kompleks oluşturması.

Aghabozorg ve ark. (2005), H_2dipic ile 2,6-diaminopiridin ve keratinin ayrı ayrı proton transfer tuzlarını elde etmiştir. Elde ettikleri tuzların Ga(III) ve In(III) (H_2dipic ile 2,6-diaminopiridin) (Şekil 2.8) ve Tl(III) (H_2dipic ile keratin) (Şekil 2.9) metalleriyle sentezlenen bileşiklerin yapıları NMR ve IR spektroskopileri ve tek kristal X-ışını kırınımı yöntemi ile aydınlatılmıştır.

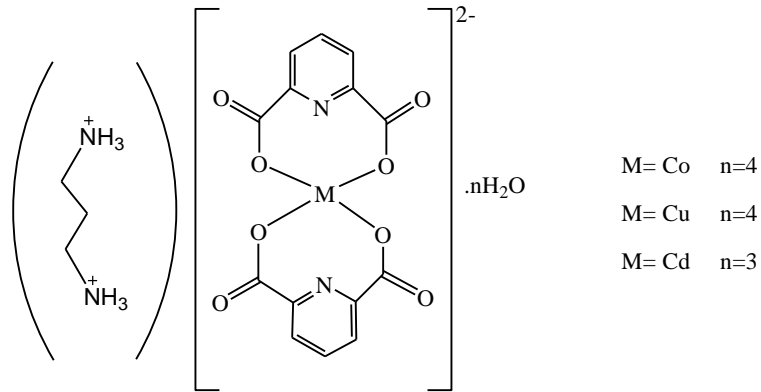


Şekil 2.8 2,6-Diaminopiridin ile yapılan proton transfer tuzları ve elde edilen metal kompleksleri.



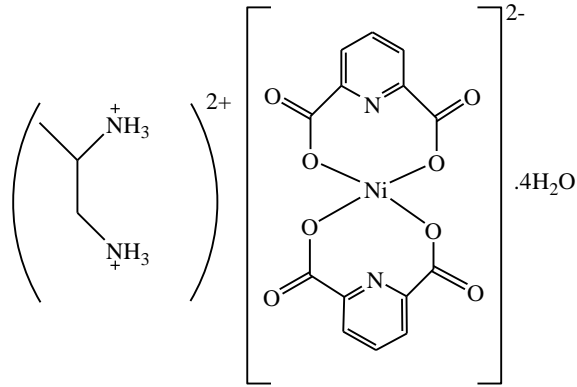
Şekil 2.9 Keratinin ile yapılan proton transfer tuzu ve elde edilen metal kompleksi.

Yine Aghabozorg ve ark. (2007), 1,3-diaminopropan ve H₂dipic tepkimesinden oluşan proton transfer tuzunun Co(II), Cu(II) ve Cd(II) metal komplekslerini sentezlemişlerdir (Şekil 2.10).



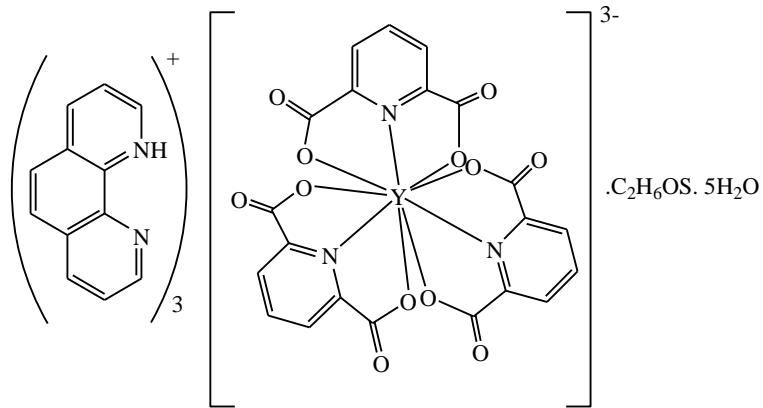
Şekil 2.10 Aghabozorg ve ark.'nın sentezlediği metal kompleksleri.

Aghabozorg ve ark. (2008), farklı bir amin kullanarak (propan-1,2-diamin) yine aynı asitle sentezledikleri proton transfer tuzunun Ni(II) kompleksini elde etmişlerdir (Şekil 2.11).



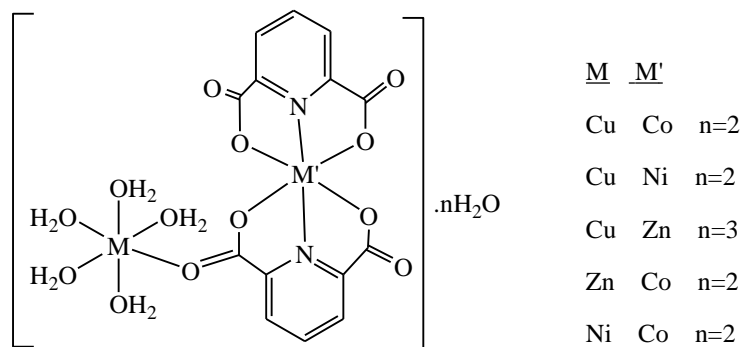
Şekil 2.11 Aghabozorg ve ark. 'nın sentezlediği Ni (II) metal kompleksi.

Soleimannejad ve ark. (2007), 1,10-fenantrolin ile piridin-2,6-dikarboksilik asitin DMSO içerisinde elde ettikleri proton transfer tuzunun yine aynı çözücü içerisinde Y(III) kompleksini sentezlemişler ve molekül yapısını tek kristal X-ışını ile açıklamışlardır (Şekil 2.12).



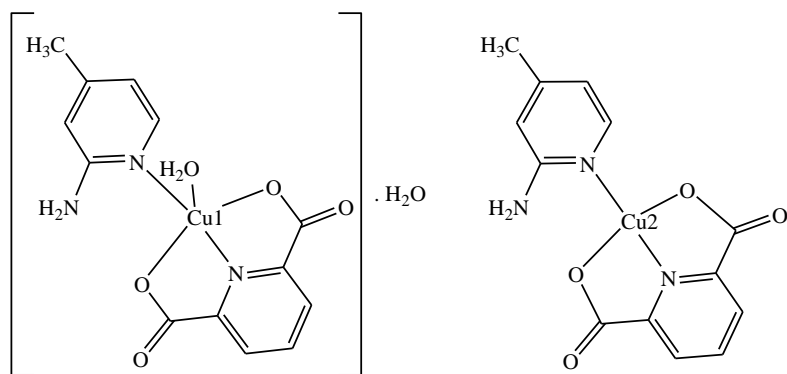
Şekil 2.12 Soleimannejad ve ark. 'nın sentezlediği Y (III) metal kompleksi.

Pombeiro ve ark. (2006), piridin-2,6-dikarboksilik asitin çeşitli metallerle ($M/M' = \text{Cu}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{II}}, \text{Cu}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{II}}, \text{Cu}^{\text{II}}/\text{Zn}^{\text{II}}, \text{Zn}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{II}}$) heteronükleer komplekslerini sentezlemişlerdir (Şekil 2.13).



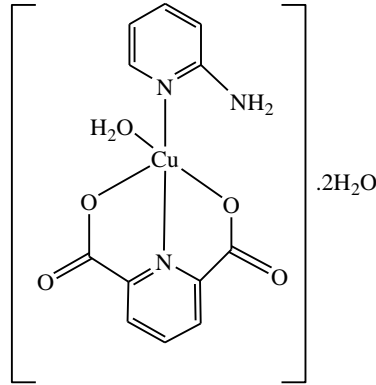
Şekil 2.13 Pombeiro ve ark. 'nın sentezledikleri heteronükleer metal kompleksleri.

Yenikaya ve ark., (2011), 2,6-piridindikarboksilik asit, 2-amino-4-metilpiridin ile proton transfer tuzu elde ederek ve oluşan proton transfer tuzuyla $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ ile reaksiyonundan Cu I ve Cu II kompleksleri sentezlemişlerdir. Cu I'in yeşil renkli kristallerinin yapısı kare piramit geometrili olup Cu 2'nin kristallerinin yapısı ise mavi renkli kare düzlem geometriye sahiptir. Sentezlenen yapılar H-NMR, IR, UV-Vis ve X-ışını kırınımı yöntemiyle aydınlatılmıştır. (Şekil 2.14)



Şekil 2.14 Yenikaya ve ark. 'nın sentezledikleri metal kompleksleri.

Yenikaya ve ark. (2009), 2-aminopiridin, 2,6-piridindikarboksilik asit ve $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ile karışık liganlı metal kompleksini sentezlemişlerdir. Sentezlenen kompleksin yapısı elementel analiz, IR, UV-Vis, termal analiz, manyetik moment ve tek kristal X-ışını kırınımı yöntemiyle aydınlatılmıştır (Şekil 2.15).



Şekil 2.15 Yenikaya ve ark. 'nın sentezledikleri metal kompleksleri.

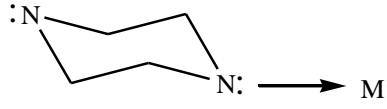
2.4 Piperazin

Yapılan çalışmalar piperazin süstitüentleri taşıyan bileşiklerin antimikrobiyal aktifliği arttırdığını ve antioksidan özelliği ile insan vücudunun savunma sistemini güçlendirdiğini göstermiştir (Nawar and Hosny, 1999). Piperazin bu farmakolojik özelliğinden dolayı geniş kullanım alanına sahiptir. İlk önce 1953'te kıl kurdu ve yassı solucan tedavisinde kullanılmaya başlanmıştır. Sonradan antimikrobiyal, antiparazit, antibakteriyel ve antidepresan etkili ilaçlarda kullanılmıştır. Aynı zamanda kas gerginliğinde, şizofrenide, cinsel gücü artıran ilaçlarda, gebelikteki bulantı ve kusmayı önlemede, lösemide, hafıza kaybında, boğaz enfeksiyonlarında, halisülasyonlarda, ağrı kesicilerde, damar rahatsızlıklarında kan akımının hızlanmasında kullanılan ilaçların yapısında da piperazin ve türevleri yer alır. Piperazin suda, etilenglikolde ve yaygın alkollerde çözünür, ancak dietileterde çözünmez. Açık havada su ve CO₂'i kolaylıkla absorbe eder.

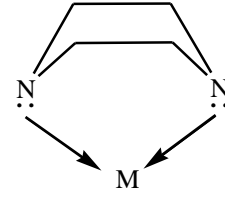
2.5 Piperazin ve Türevlerinin Ligant Özelliği

Piperazin, erime noktası 108-112 °C, kaynama noktası 145-146 °C olan organik bir bileşiktir. Piperazin sahip olduğu iki verici N atomu ve yaygın çözücülerdeki çözünürlüğünün yüksek olması nedeniyle ligand olarak kullanılmaya elverişli bir maddedir. Piperazin sahip olduğu N atomları ile metallere tek dişli veya çift dişli olarak koordine olabildiği gibi iki metal merkezi arasında köprü olarak da bulunabilmektedir. Piperazin halkasına başka grupların bağlanmasıyla ele geçen piperazin türevlerinde bulunan grupların verici atomu varsa, bu grup da yine metale koordine olabilmektedir. Piperazin ve piperazin türevlerinin gözlenen koordinasyon şekilleri Şekil 2.16' te gösterilmiştir.

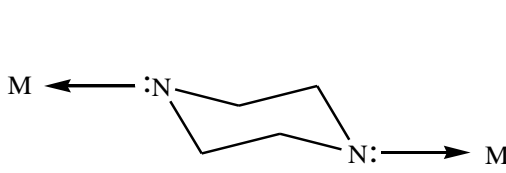
[CoCl₃(HPPz)₂]Cl (Zhaoa, et al., 2004), [CoCl₃(H₂Meppz)] (Clemente, et al., 1999), [PtCl₃(H₂Meppz)] (Ciccarese, et al., 1998), *trans*-[PtCl₂(H₂Meppz)₂]Cl₂.2H₂O (Ciccarese, et al., 1998), [CuCl₃(HMe₂ppz)] (Marzotto , et al.,2001) ve [Zn₂(btec)(ppz)(H₂O)] (Hou, et al., 2004) komplekslerinde piperazin ve türevlerinin Şekil 2.16-a’ da gösterilen koordinasyonu gözlenmiştir. Şekil 2.16-b’ de gösterilen *ppz*’ nin çift dişli koordinasyonu [CoCl₂(ppz)]_n ve [Zn(NCS)₂(ppz)]_n (Suen, et al., 2002) komplekslerinde gözlenmiştir. [Ag₂(sac)₂(Heppz)]_n kompleksinde *Heppz* ligandı, piperazin halkasındaki N atomlarından biri ve hidroksietil grubundaki O atomu ile dimerik birimdeki Ag atomlarına çift dişli olarak koordine olurken diğer N atomu ile komşu Ag atomuna koordine olarak dimerik birimler arasında köprü oluşturur (Hamamcı et al., 2005). [Ag(baep)]NO₃.MeOH (Zhang, et al., 2001), [Cu(NO₃)(bpmp)]NO₃ (Ratilainen, et al., 1999), [Co(NO₃)₂(bpmp)] (Ratilainen, et al., 1999), [Mn(NO₃)₂(bpmp)] (Ratilainen, et al., 1999), [Cu(ClO₄)(amppz)]ClO₄ (Massoud and Mautner, 2004), [CuCl(amppz)]Cl (Kwak, et al., 2004) komplekslerinde piperazin türevleri Şekil 2.16-e’ de gösterildiği gibi dört dişli olarak koordine olmuştur. Literatürde piperazin ve türevlerinin kristal yapıya H-bağı ile bağlandığı, protonlanmış piperazin ve türevlerinin yük denkliliğini sağlayan tamamlayıcı katyon olarak yer aldığı kompleksler de bulunmaktadır (Chen, et al., 2004; Ciccarese, et al.,1998; Lethbridge, et al., 2003; Marzotta, et al.,2001).



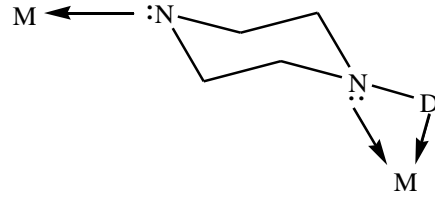
a) Tek dişli koordinasyon



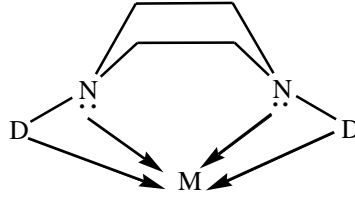
b) Çift dişli koordinasyon



c) Köprü koordinasyon



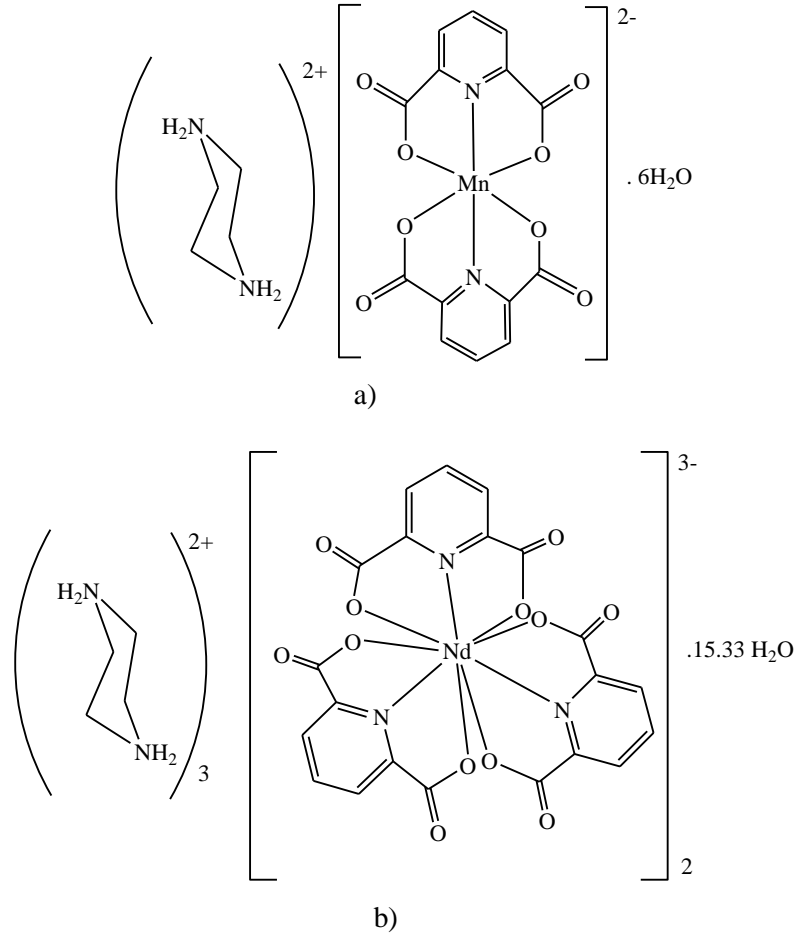
d) Piperazin türevinin çift dişli ve köprü koordinasyonu



e) Piperazin türevinin dört dişli koordinasyonu

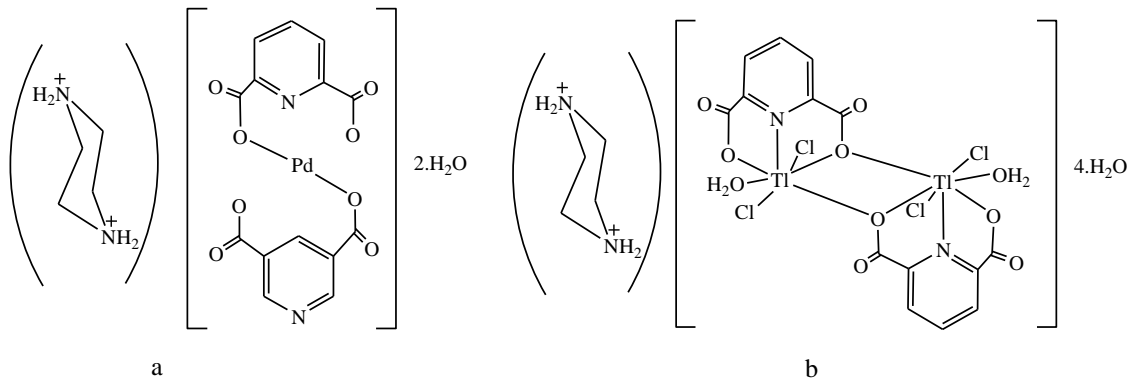
Şekil 2.16 Piperazin ve piperazin türevlerinin koordinasyon şekilleri (D: Donör atom).

Aghobozorg ve ark. (2006) ile Derikvand ve ark.'nın (2007) piperazin ile H_2dipic 'den oluşan proton transfer tuzunun $Mn(II)$ (Şekil 2.17a) kompleksini ile $Nd(III)$ (Şekil 2.17b) kompleksini sentezleyerek yapısını tek kristal X-ışını analizi ile aydınlatmışlardır.

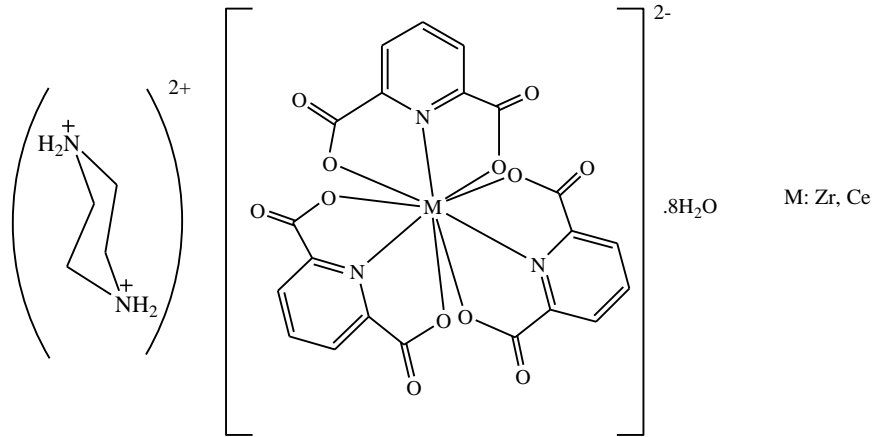


Şekil 2.17 Aghobozorg ve ark. (a), Derikvand ve ark.'nın (b) sentezlediği metal kompleksleri.

Aghobozorg ve ark.'nın (2006, 2010), piperazindiyumun tamamlayıcı katyon olarak bulunduğu 2,6-piridindikarboksilatın Pd(II) ve Tl(III) kompleksleri (Şekil 2.18a ve 2.18b) ile Zr(IV) ve Ce(IV) komplekslerini sentezlemişlerdir (Şekil 2.19).



Şekil 2.18 Aghobozorg ve ark.'nın sentezledikleri Pd(II) ve Tl(III)'ün metal kompleksleri.



Şekil 2.19 Aghabozorg ve ark.'nın sentezledikleri metal kompleksleri.

2.6 Çalışmanın Amacı

Dipiklonik asit (2,6-piridindikarboksilik asit) çok fonksiyonlu bir ligand özelliği göstermektedir. 2,6-piridindikarboksilik asitin hangi koşullarda ne tür bağlanma şekli göstereceğine dair bilgi ancak çok sayıda metal 2,6-piridindikarboksilik asit kompleksinin sentezlenmesi ve yapılarının aydınlatılması ile mümkün olabilir. İkincil ligand olarak kullanılan ppz ve Meppz ligantları yapılarında bulunan amin ve hidroksil gruplarından dolayı şelat etkili ligand özelliği göstermektedir. Ayrıca yapılarındaki bu gruplar H-bağına katılarak oluşan kompleksin katı haldeki kararlılığını artırmaktadır.

Bu çalışmada, önce ppz ve Meppz ile H_2dipic 'den proton transfer tuzu sentezlenerek bir seri şeklinde kobalt(II), nikel(II), bakır(II) ve çinko(II), metal iyonlarının piperazin türevlerini (ppz ve Meppz) ve 2,6-piridindikarboksilik asit ligantlarını içeren metal komplekslerini sentezlemek ve yapılarının aydınlatılması amaçlanmıştır. Bu çalışma bu alanda yapılacak olan diğer çalışmalara yardımcı olacaktır.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Materyal

3.1.1 Kullanılan kimyasal maddeler

Bu çalışmada kullanılan, 2,6-piridindikarboksilik asit (H_2dipic), 2-(piperazin-1-il)etanol (ppz), *N*-metilpiperazin (Meppz), metal tuzları, etanol ve diğer çözücüler Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir.

3.1.2 Deneysel çalışmada kullanılan cihazlar

X-ray çalışmaları, Anadolu Üniversitesi, Bitki İlaç ve Bilimsel Araştırma Merkezinde (AUBİBAM) bulunan Bruker Kappa APEX-II CCD alan-dedektör difraktometresi ile yapıldı.

Elemental analiz çalışmaları, TÜBİTAK, Marmara Araştırma Merkezi, Kimya Enstitüsünde bulunan Thermo Finnigan Flash EA 1112 Model elementel analiz cihazı ile yapıldı.

ICP-OES çalışmaları, Dumlupınar Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Enstitüsünde bulunan Perkin Elmer Optima 4300 DV ICP-OES cihazı ile yapıldı.

FT-IR çalışmaları, Dumlupınar Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümünde bulunan Bruker Optics VERTEKS 70 cihazı ile ATR aparatı kullanılarak yapıldı.

1H -NMR spektrumları, Anadolu Üniversitesi, Bitki İlaç ve Bilimsel Araştırma Merkezinde (AUBİBAM) bulunan 500 MHz UltraShield NMR Spektrometresi ile d_6 -DMSO çözücü ortamında alındı.

Termal analiz çalışmaları, Dumlupınar Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümünde bulunan SII Exstar 6000 TG/DTA 6300 cihazında yapıldı ve TG, DTG ve DTA eğrileri aynı anda alındı. Ölçümler platin krozede, kuru hava ortamında, dakikada on derece artırılarak, 300-900 °C aralığında yapıldı. Referans olarak sinterlenmiş α - Al_2O_3 kullanıldı.

UV-Vis ölçümleri, çalışmaları, Dumlupınar Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümünde bulunan SHIMADZU UV-2550 Spektrometresi ile 200-900 nm aralığında DMSO ve su/etanol (1:1) ortamında maddelerin $10^{-3}M$ 'lık çözeltileri kullanılarak yapıldı. Lambert-Beer eşitliğinde kullanılarak ϵ_0 değerleri hesaplandı.

Molar iletkenlik ölçümleri, Dumlupınar Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümünde bulunan WTW Cond 315i/SET Model cihazı ile DMSO ve su/etanol (1:1) ortamında 10^{-3} M'lık çözeltileri kullanılarak yapıldı.

Manyetik duyarlılık çalışmaları, Dumlupınar Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümünde bulunan Sherwood Scientific Magway MSB MK1 cihazı kullanılarak yapıldı. Numune tüpüne madde 1.5-2.5 cm yükseklikte toz halinde dolduruldu. Aşağıda verilen eşitlikler kullanılarak μ değeri hesaplandı.

$$\mu = 2.282 \sqrt{\frac{C_{ter} \cdot l \cdot (R_d - R_b) \cdot T \cdot M_A \cdot 10^{-9}}{m_d - m_b}} \quad \text{ve} \quad \mu = \sqrt{n(n+2)}$$

C_{ter} : Kalibrasyon sabiti ($C_{ter} = 1.011$),

l : Tüpe konulan maddenin yüksekliği (cm),

R_d : Dolu tüpün gösterdiği direnç,

R_b : Boş tüpün gösterdiği direnç,

T : Çalışılan mutlak sıcaklık (K),

M_A : Maddenin molekül kütlesi (g/mol),

m_d : Dolu tüpün ağırlığı (g),

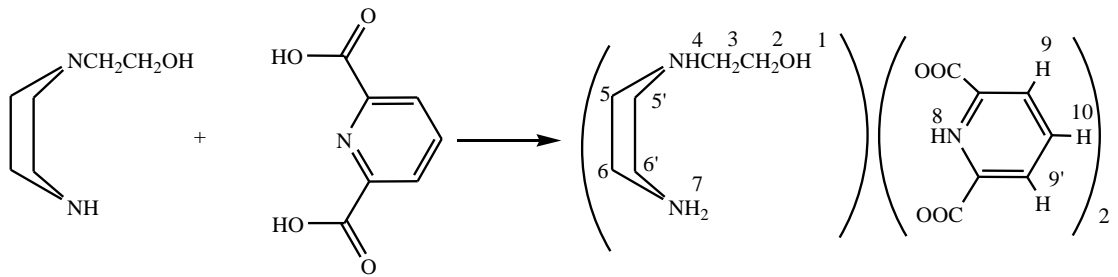
m_b : Boş tüpün ağırlığı (g).

3.2 Yöntem

3.2.1 Ligandların (1 ve 2) sentezi için genel yöntem

Piperazin türevlerinin (ligand **1** için 2-(piperazin-1-il)etanol ve ligand **2** için *N*-metilpiperazin) (10 mmol) 10 mL etanol içerisindeki çözeltisine piridin-2,6-dikarboksilik asitin (H_2dipic) (10 mmol) etanol (10 mL) çözeltisi damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı üç gün karıştırıldıktan sonra oluşan beyaz çökelek süzüldü, su ile yıkandı ve havada kurutuldu. Elde edilen ligand **1** ve ligand **2**'nin yapıları sırası ile Şekil 3.20 ve Şekil 3.21'de ayrıca bileşiklere (**1** ve **2**) ait elementel analiz sonuçları ve bazı fiziksel özellikleri sırasıyla Çizelge 3.1 ve Çizelge 3.2'de verilmiştir.

3.2.1.1 (H_2ppz)($Hdipic$)₂ (**1**) ligandının sentezi

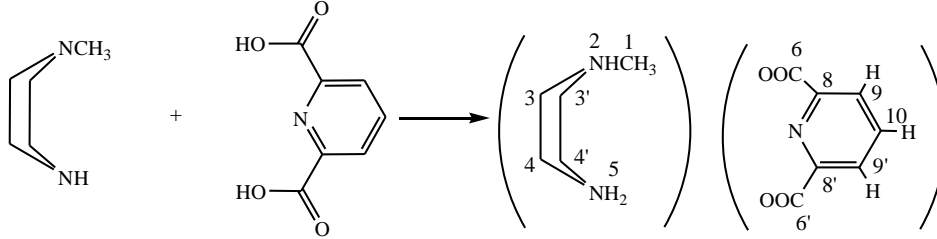


Şekil 3.1 (H_2ppz)($Hdipic$)₂ (**1**) ligandının sentezi.

1H NMR (500 MHz, D_2O , 25 °C, δ (ppm)): δ 3.35 (t, $^3J_{H3-H2} = 5.22$ Hz, 2H, H-3), 3.95 (t, $^3J_{H2-H3} = 5.22$ Hz, 2H, H-2), 3.60 (br s, 8H, H-5, H-5' ve H-6, H-6'), 8.35 (d, $^3J_{H9,9'-H10} = 7.84$ Hz, 4H, H-9 ve H-9'), 8.57 (t, $^3J_{H10-H9,9'} = 7.83$ Hz, 2H, H-10).

^{13}C NMR (500 MHz, D_2O , 25 °C, δ (ppm)): δ 43.64 (C-3, C-3'), 51.52 (C-4, C-4'), 58.03 (C-2), 61.23 ppm (C-1), 129.92 (C-7, C-7'), 148.43 (C-6, C-6'), 149.66 (C-8), 168.50 (C-5, C-5').

3.2.1.2 (H₂Meppz)(dipic)(2) ligandının sentezi



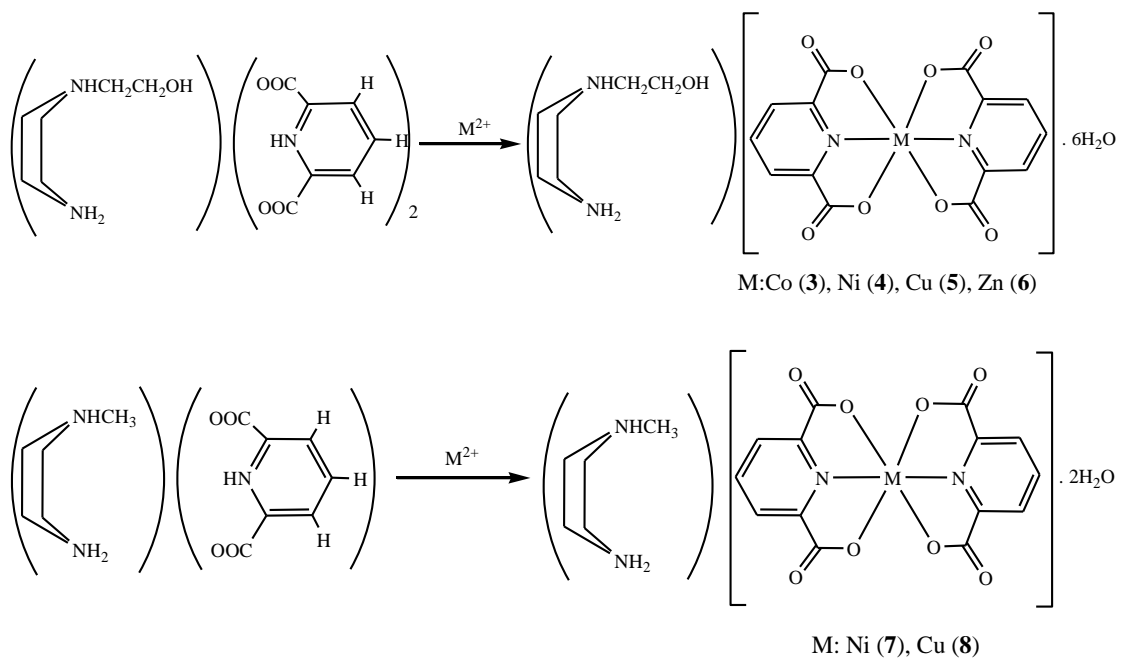
Şekil 3.2 (H₂Meppz)(dipic) (2) ligandının sentezi.

¹H NMR (90 MHz, DMSO-d₆, 25 °C, δ (ppm)): δ 2.30 (s, 3H, H-1), 2.65 (t, ³J_{H₃,H_{3'}-H₄,H_{4'}} = 4.97 Hz, 4H, H-3, H-3'), 3.15 (t, ³J_{H₄,H_{4'}-H₃,H_{3'}} = 4.97 Hz, 4H, H-4, H-4'), 6.70-7.80 (br s, 3H, H-2, H-5), 8.01 (t, ³J_{H₉-H_{9'},H-10} = 7.50 Hz, 1H, H-10), 8.57 (d, ³J_{H₉-H_{9'},H-10} = 7.50 Hz, 2H, H-9, H-9')

¹³C NMR (90 MHz, DMSO-d₆, 25 °C, δ (ppm)): δ 42.49 (C-4,C-4'), 45.67 (C-1), 51.67 (C-3,C-3'), 126.32 (C-9, C-9'), 138.62 (C-10), 151.61 (C-8, C-8'), 167.90 (C-6, C-6').

3.2.2 Komplekslerin (3-8) sentezi için genel yöntem

Metal tuzunun (kompleks **3** için Co(CH₃COO)₂.4H₂O, kompleks **4** ve **7** için Ni(CH₃COO)₂.4H₂O, kompleks **5** ve **8** için Cu(CH₃COO)₂.H₂O ve kompleks **6** için Zn(CH₃COO)₂.2H₂O) (2 mmol) su içerisindeki (10 mL) çözeltisine (H₂ppz)(Hdipic)₂ (**1**)'in sulu çözeltisi (4 mmol, 10 mL) ilave edilerek 2 saat karıştırılmıştır. Çözelti 24 saat bekletildikten sonra (H₂ppz)[Co(dipic)₂].6H₂O (**3**) için pembe, (H₂ppz)[Ni(dipic)₂].6H₂O (**4**) için yeşil, (H₂ppz)[Cu(dipic)₂].6H₂O (**5**) için mavi ve (H₂ppz)[Zn(dipic)₂].6H₂O (**6**) için beyaz renkli kristaller elde edilmiştir. Ayrıca [Ni(H₂O)₆][Ni(dipic)₂].(Meppz).5H₂O (**7**) için yeşil ve (H₂Meppz)Cu(dipic)₂.2H₂O (**8**) için ise mavi renkli kristaller ilgili metal tuzları ile (H₂Meppz)(Hdipic) (**2**) ligandının reaksiyonundan elde edilmiştir (Şekil 3.3). Bileşiklere ait elementel analiz sonuçları ve bazı fiziksel özellikleri sırasıyla Çizelge 3.1 ve Çizelge 3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.3 Komplekslerin (3-8) sentezi.

Çizelge 3.1 Bileşiklerin (1-8) elementel analiz sonuçları.

ELEMENTEL ANALİZ						
Bileşik No	C [%]		H [%]		N [%]	
	Teorik	Bulunan	Teorik	Bulunan	Teorik	Bulunan
1	51.72	51.82	5.21	5.42	12.06	12.16
2	52.53	52.61	5.10	5.22	12.9	12.97
3	38.16	37.97	5.44	5.28	8.90	8.80
4	38.18	37.78	5.45	5.28	8.90	8.77
5	37.77	38.11	5.70	5.45	8.81	9.06
6	37.78	37.31	5.39	5.22	8.81	8.63
7	30.59	30.63	5.41	5.71	7.51	7.56
8	42.9	42.18	4.55	4.59	10.53	10.32

Çizelge 3.2 Bileşiklerin (1-8) bazı fiziksel özellikleri.

Bileşik	Kapalı Formülü	Molekül Ağırlığı	Verim %	Renk	Erime Noktası (°C)	μ_{eff} (BM)
1	C ₂₀ H ₂₄ N ₄ O ₉	464.15	95	Beyaz	194	-
2	C ₁₉ H ₂₂ N ₄ O ₈	434.4	72	Beyaz	190	-
3	C ₂₀ H ₃₄ N ₄ CoO ₁₅	629.43	60	Pembe	318*	3.87
4	C ₂₀ H ₃₄ N ₄ NiO ₁₅	629.2	65	Yeşil	340*	2.83
5	C ₂₀ H ₃₄ N ₄ CuO ₁₅	632	60	Mavi	288*	1.67
6	C ₂₀ H ₃₄ N ₄ ZnO ₁₅	635.89	70	Beyaz	300*	0
7	C ₁₉ H ₄₀ N ₄ Ni ₂ O ₁₉	745.92	73	Yeşil	330*	4.32
8	C ₁₉ H ₂₄ N ₄ CuO ₁₀	531.96	75	Mavi	296*	1.63

*Bozunma noktası

3.2.3 Antimikrobiyal aktivite çalışmaları

Bu çalışma Yrd. Doç. Dr. Cihan Darcan ve grubunun yardımı ile Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümünde gerçekleştirilmiştir.

3.2.3.1 Materyal metod

Başlangıç maddeleri, proton transfer ile yeni sentezlenen proton transfer tuzları ve onların metal komplekslerinin antimikrobiyal aktivite çalışması gram-negative bakteriler *E. coli* W3110, *P. aeruginosa* ATCC 27853, gram-pozitif bakteriler *S. aureus*, *S. epidermidis*, *B. cereus*, *B. subtilis*, ve klinik izolatlar *M. morgannii*, *P. vulgaris*, *E. aeruginosa* kullanılarak brot dilisyon ve disk difüzyon metodu ile gerçekleştirilmiştir (NCCLS 2006). Stoklar saf su ile sıcak su banyosunda hafifçe ısıtılarak hazırlanmıştır.

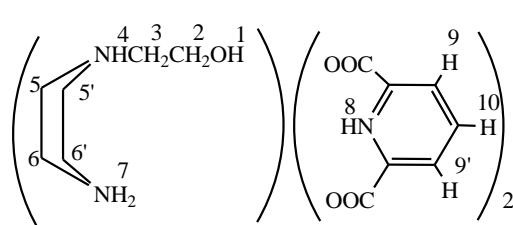
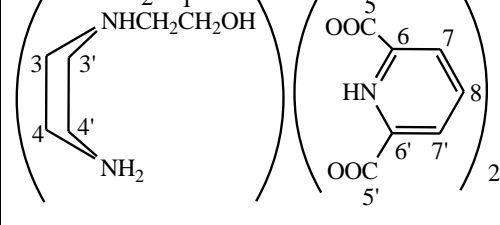
4. TARTIŞMA VE BULGULAR

4.1 (H₂ppz)(Hdipic)₂ (1) Ligandının ve Komplekslerinin (3-6) Analiz Sonuçları

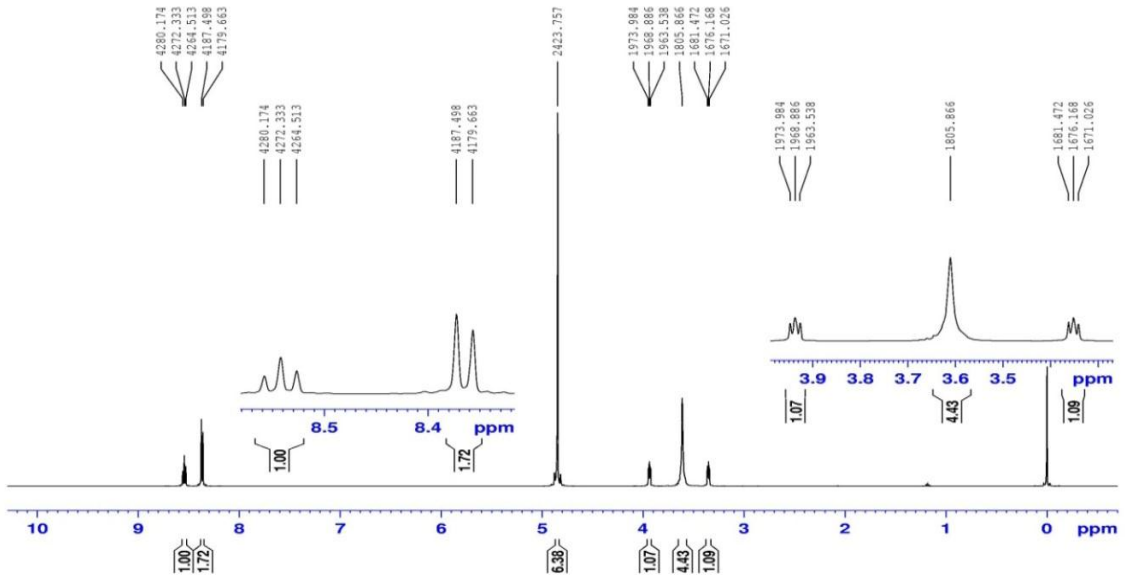
4.1.1 (H₂ppz)(Hdipic)₂ (1) ligandının ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları

NMR spektrumları 1:2 oranında H₂ppz²⁺ ve Hdipic⁻ iyonlarının varlığından kaynaklanan iki rezonans seti göstermiştir. ¹H ve ¹³C-NMR kimyasal kaymaları Çizelge 4.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1 Bileşik (H₂ppz)(Hdipic)₂ (1) için ¹H ve ¹³C-NMR (500 MHz, D₂O, 25 °C) spektrum verileri, pik analizleri ve kimyasal kaymaları (ppm).

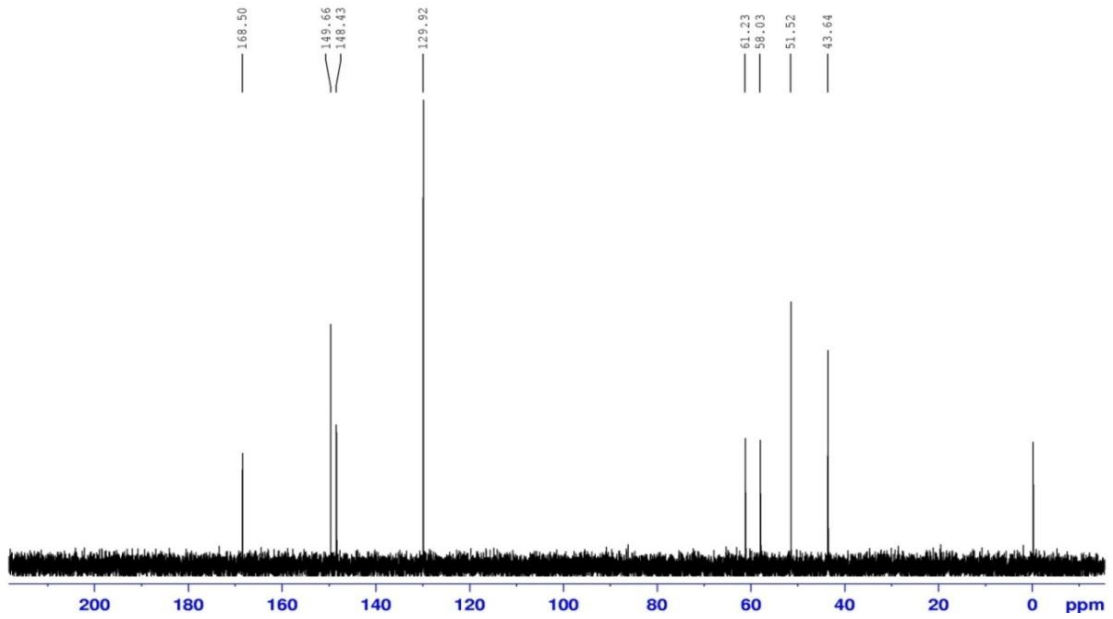
¹ H NMR	¹³ C NMR
 <p>3.35 (t, ³J_{H3-H2} = 5.22 Hz, 2H, H-3) 3.95 (t, ³J_{H2-H3} = 5.22 Hz, 2H, H-2) 3.60 (s, 8H, H-5, H-5', H-6, H-6') 8.35 (d, ³J_{H9,9'-H10} = 7.84 Hz, 4H, H-9, H-9') 8.57 (t, ³J_{H10-H9,9'} = 7.83 Hz, 2H, H-10)</p>	 <p>43.64 (C-3, C-3') 51.52 (C-4, C-4') 58.03 (C-2) 61.23 (C-1) 129.92 (C-7, C-7') 148.43 (C-6, C-6') 149.66 (C-8) 168.50 (C-5, C-5')</p>

¹H NMR spektrumundaki birinci pik seti 3.35, 3.60, ve 3.95 ppm'de gözlenen H₂ppz²⁺ grubuna ait iken ikinci pik seti 8.35 ve 8.57 ppm'de gözlenen Hdipic⁻ grubuna aittir (Şekil 4.1). İki adet triplet seti her biri 2H şiddetinde olmak üzere H-3 ve H-2 protonları için sırasıyla 3.35 ppm (³J_{H3-H2} = 5.22 Hz) ve 3.95 ppm'de (³J_{H2-H3} = 5.22 Hz) gözlenmiştir. Tüm H₂ppz²⁺ halka protonları (H-5, H-5' ve H-6, H-6') yayvan singlet olarak ve 8H şiddetinde 3.60 ppm'de gözlenmiştir. 8.35 ppm (³J_{H9,9'-H10} = 7.84 Hz) ve 8.57 ppm'de (³J_{H10-H9,9'} = 7.83 Hz) bulunan 4 H şiddetindeki ikili pik ve 2 H şiddetindeki üçlü pik sırasıyla H-9 ve H-9' protonları ile H-10 protonuna aittir. Bunlara ilave olarak H₂ppz²⁺ halkasının H-1 (OH), H-4 (N⁺H) ve H-7 (N⁺H₂) protonlarına ayrıca iki adet Hdipic⁻ halkasının H-8 (NH) protonlarına ait pikler gözlenmemiştir.



Şekil 4.1 (H₂ppz)(Hdipic)₂ (1) bileşiğinin ¹H NMR spektrumu.

Bileşiğin (1) ¹³C NMR spektrumunda 8 tane rezonans piki bulunmaktadır (Şekil 4.2). Bunlardan dördü 43.64 (C-3, C-3'), 51.52 (C-4, C-4'), 58.03 (C-2), ve 61.23 ppm (C-1) H₂ppz²⁺ grubuna ait piklerdir. 129.92 (C-7, C-7'), 148.43 (C-6, C-6'), 149.66 (C-8) ve 168.50 ppm'de (C-5, C-5') gözlenen diğer dört pik ise Hdipic⁻ karbonlarından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.2 (H₂ppz)(Hdipic)₂ (1) bileşiğinin ¹³C NMR spektrumu.

4.1.2 Komplekslerin (3-6) molekül yapıları

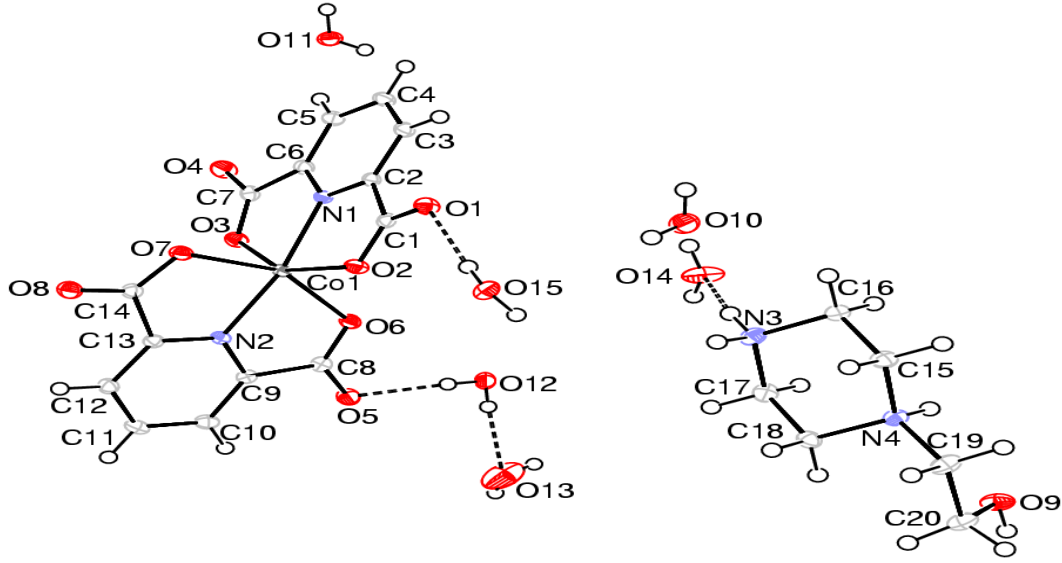
4.1.2.1 [(H₂ppz)[Co(dipic)₂].6H₂O (3) kompleksinin molekül yapısı

Kompleksin (3) molekül yapısı X-ışını kırınımı yöntemiyle açıklanmıştır (Şekil 4.3). Komplekse ait kristal veriler, seçilmiş bağ uzunlukları ve açıları, ile H-bağı geometrisi (Şekil 4.4) sırası ile Çizelge 4.2, Çizelge 4.3 ve EK 1.1’de verilmiştir.

Kompleks monoklinik kristal sistemine sahip olup, *P2₁/c* uzay grubundadır. Kompleksin asimetrik birimi, tamamlayıcı iyon olarak bir tane 1-(2-hidroksietil)-piperazin-1-4-diyum (H₂ppz²⁺) kationu, bir tane bis(piridin-2,6-dikarboksilat)kobalt(II) anyonu ve altı tane koordine olmamış su molekülü içerir. Birim hücrede Co(II) iyonu iki tane üç dişli dipic²⁻ anyonuna altılı koordinasyonu verecek şekilde bağlanmıştır. CoN₂O₄ koordinasyonu sonucunda kompleksin geometrisi bozulmuş oktahedrali vermektedir.

Çizelge 4.2 [(H₂ppz)[Co(dipic)₂].6H₂O (3) kompleksine ait kristal veriler.

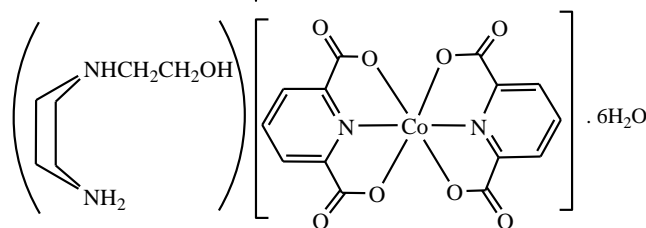
Parametreler	Değerleri
Kimyasal formül	C ₂₀ H ₃₄ N ₄ O ₁₅ Co
Formül ağırlığı	629.44
Sıcaklık/K	293(2)
Kristal Sistemi	monoklinik
Uzay Grubu	<i>P2₁/c</i>
a (Å)	12.0728(2)
b (Å)	17.7903(3)
c (Å)	13.2960(2)
α (°)	90
β (°)	114.4020(10)
γ (°)	90
Birim hücre hacmi V (Å ³)	2600.60(7)
Birim hücredeki molekül sayısı (Z)	4
Hesaplananyoğunluk (ρ _{calc} /mm ³)	1.608
Çizgisel soğurma katsayısı μ(mm ⁻¹)	0.742
Elektron sayısı (F000)	1592
Kristal boyutları (mm ³)	0.35 × 0.25 × 0.15
2θ Veri Toplama Aralığı	4.06 to 56.88°
İndex Aralığı	-15 ≤ h ≤ 13, -22 ≤ k ≤ 23, -14 ≤ l ≤ 17
Toplanan Yansıma Sayısı	23962
Bağımsız Yansıma Sayısı	6498[R(int) = 0.0240]
Veri/restraints/parametreler	6498/10/416
Goodness-of-fit on F ²	1.109
Son R indeksi ([I] ≥ 2σ (I))	R ₁ = 0.0330, wR ₂ = 0.0930
Son R indeksi (tüm veriler)	R ₁ = 0.0388, wR ₂ = 0.0976
Largest diff. pik/hole / e Å ⁻³	0.662/-0.708



Şekil 4.3 [(H₂ppz)[Co(dipic)₂].6H₂O (**3**) kompleksinin molekül yapısı.

Co(II) iyonunun çevresindeki *trans* verici atom çiftlerini içeren bağ açıları aralığı (152.61(5)^o-168.90(6)^o) bağlanmanın doğrusallıktan saptığını göstermektedir. *Cis*- konumundaki verici atom çiftlerine ait değerler ise 75.75(6)^o-111.63(6)^o aralığındadır. Bu veriler, üç dişli dipic²⁻ ligandlarının Co(II) iyonuna bağlanmasıyla oluşan oktahedral geometrinin ideal yapıdan büyük oranda saptığını göstermektedir. Co-O (2.1404(13) Å-2.1724(13) Å) ve Co-N (2.0211(15) ve 2.0243(15) Å) bağ uzunlukları ise normal sınırlar içerisindedir (Çizelge 4.3). Komplekste (**3**) bulunan dipic ligandları düzlemseldir ve dihedral açısı 87.10(2)^o'dir. [(H₂ppz)[Co(dipic)₂].6H₂O (**3**) kompleksindeki kristal boşluklarda bulunan altı adet hidrat su molekülünden iki tanesi (O12 ve O15) ile dipic ligandının karboksilat oksijen atomları (O1 ve O5) arasında H-bağı bulunmaktadır. H-bağı aynı zamanda hidrat su molekülleri O12 ile O13 ve diğer hidrat su moleküllerinden O14 ile H₂ppz²⁺ katyonunun azot atomlarından birisi arasında da bulunmaktadır (EK 1.1).

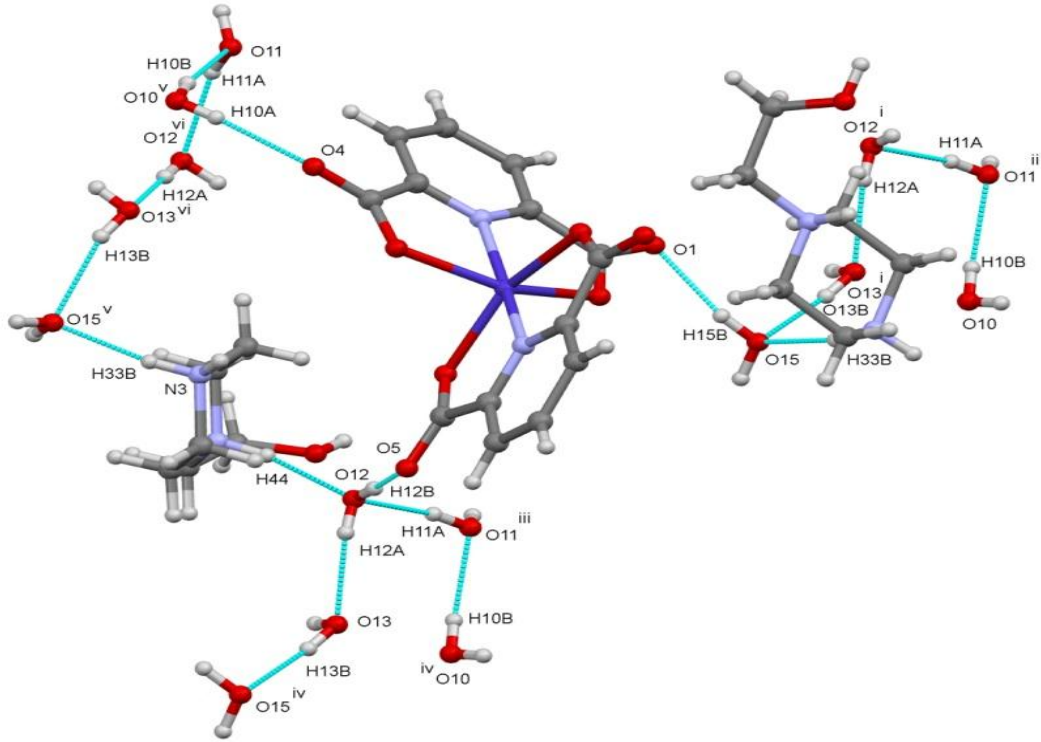
Çizelge 4.3 [(H₂ppz)[Co(dipic)₂].6H₂O (3) kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve açıları (°).



Co-O2	2.1517(13)	O2-Co-O3	152.40(5)
Co-O3	2.1489(14)	O2-Co-O6	96.56(5)
Co-O6	2.1404(13)	O2-Co-O7	90.83(5)
Co-O7	2.1724(13)	O3-Co-O6	90.01(5)
Co-N1	2.0211(15)	O3-Co-O7	95.57(5)
C -N2	2.0243(15)	O6-Co-O7	152.61(5)
N1-Co-O2	76.77(6)	N2-Co-O3	95.97(6)
N1-Co -O3	75.78(6)	N2-Co-O6	77.00(6)
N1-Co-O6	109.96(6)	N2-Co-O7	75.75(6)
N1-Co-O7	97.39(5)	N2-Co-N1	168.90(6)
N2-Co-O2	111.63(6)		

Kompleks (3) iki tip pentamer su kümesine (O15, O13, O12, O11, O10) sahiptir (Şekil 26). Bunlardan birincisi O15 oksijeninin 1-(2-hidroksietil)-piperazin-1-4-diyum katyonundan (H₂ppz²⁺) hidrojen alıcısı olarak ve dipic²⁻ anyonuna hidrojen vericisi olarak davrandığı şeklinde iken diğeri O12 oksijenin H₂ppz²⁺ katyonundan hidrojen alıcısı olarak ve dipic²⁻ anyonuna hidrojen vericisi olarak davrandığı yapıdır. Her iki durumda da su molekülleri birbirleri ile ve karboksilat O atomları ve H₂ppz²⁺ katyonu ile kuvvetli H-bağı yapmaktadır.

Su kümelerine ait H-bağı verileri EK 1.1' de verilmiştir. Kristal yapıdaki moleküller arası H-hidrojen bağları (N-H...O, O-H...O ve C-H...O) kristal yapısının oluşmasında önemli rol oynamakta olup molekülü süpramoleküler ağa bağlamaktadır.



Şekil 4.4 [(H₂ppz)[Co(dipic)₂].6H₂O (3) kompleksinde bulunan pentamer su kümeleri.

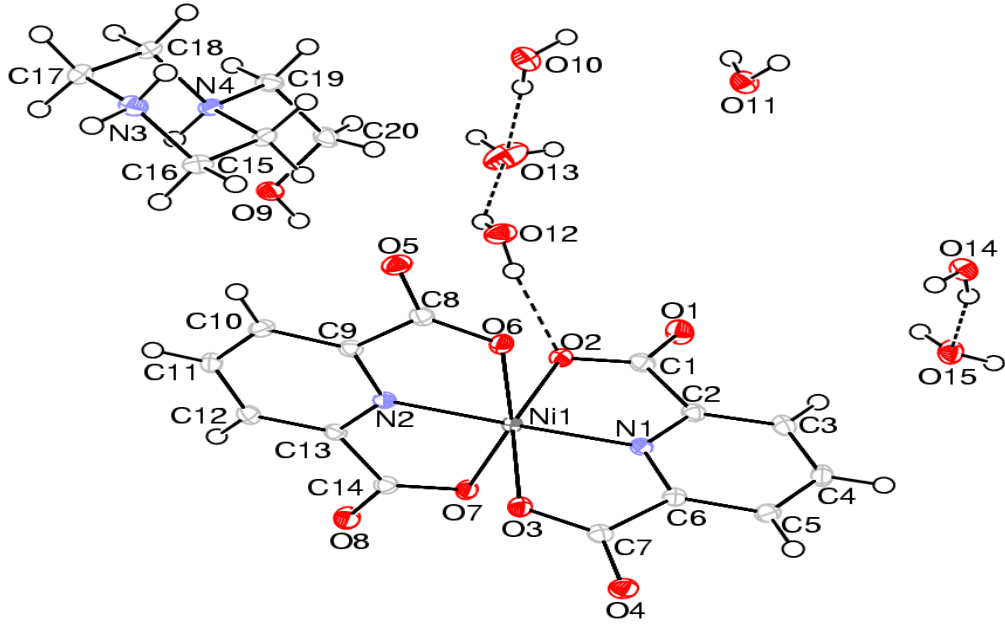
i; $-1+x, y, z$ ii; $-1+x, 3/2-y, -1/2+z$ iii; $x, 3/2-y, -1/2+z$ iv; $1+x,y,z$ v; $1+x, 3/2-y, 1/2+z$ vi; $x, 3/2-y, 1/2+z$.

4.1.2.2 [(H₂ppz)[Ni(dipic)₂]. 6H₂O (4) kompleksinin molekül yapısı

Kompleksin (4) molekül yapısı X-ışını kırınımı yöntemiyle açıklanmıştır (Şekil 4.5). Komplekse ait kristal veriler, seçilmiş bağ uzunlukları ve açıları ile H-bağı geometrisi (Şekil 4.6) sırası ile Çizelge 4.4, Çizelge 4.5 ve EK 1.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.4 [(H₂ppz)[Ni(dipic)₂].6H₂O (**4**) kompleksine ait kristal veriler.

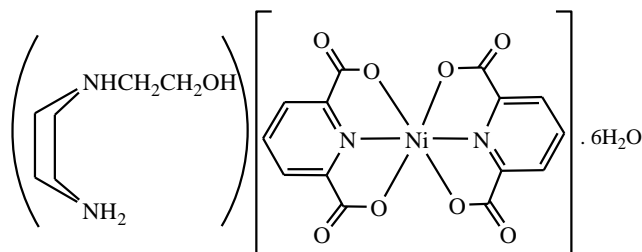
Parametreler	Değerleri
Kimyasal formül	C ₂₀ H ₃₄ N ₄ NiO ₁₅
Formül ağırlığı	629.2
Sıcaklık/K	293(2)
Kristal Sistemi	monoklinik
Uzay Grubu	P2 ₁ /c
a (Å)	11.8475(3)
b (Å)	17.9158(4)
c (Å)	13.2610(3)
α (°)	90
β (°)	112.8130(10)
γ (°)	90
Birim hücre hacmi V (Å ³)	2594.56(11)
Birim hücredeki molekül sayısı (Z)	4
Hesaplanan yoğunluk (ρ _{calc} mg/mm ³)	1.611
Çizgisel soğurma katsayısı μ(mm ⁻¹)	0.831
Elektron sayısı (F000)	1320
Kristal boyutları (mm ³)	0.294 × 0.261 × 0.208
2θ Veri Toplama Aralığı	4.36 to 56.84°
İndex Aralığı	-15 ≤ h ≤ 13, -22 ≤ k ≤ 23, -14 ≤ l ≤ 17
Toplanan Yansıma Sayısı	24562
Bağımsız Yansıma Sayısı	6486[R(int) = 0.0337]
Ver/restraints/parametreler	6486/15/421
Goodness-of-fit on F ²	1.057
Son R indeksi ([I] ≥ 2σ (I))	R ₁ = 0.0320, wR ₂ = 0.0806
Son R indeksi (tüm veriler)	R ₁ = 0.0414, wR ₂ = 0.0856
Δρmin.;Δρmak.(e/Å ³)	0.54; -0.41



Şekil 4.5 [(H₂ppz)[Ni(dipic)₂]. 6H₂O (**4**) kompleksinin molekül yapısı. Hidrojen bağı O–H···O kesikli çizgiler ile gösterilmiştir.

Kompleks (**4**) monoklinik kristal sistemine sahip olup, $P2_1/c$ uzay grubundadır. Kompleksin asimetrik birimi, tamamlayıcı iyon olarak bir tane H₂ppz²⁺ kationu, Ni(II) iyonuna koordine olmuş iki tane dipic²⁻ anyonu ve altı mol hidrat suyu içermektedir. Birim hücrede Ni(II) iyonu iki tane üç dişli dipic²⁻ anyonunun dört oksijen ve iki azot atomuna oktahedral geometriyi verecek şekilde bağlanmıştır. Ni(II) iyonunun çevresindeki *trans* verici atom çiftlerini içeren bağ açıları aralığı (156.39(5)°-174.49(6)°) bağlanmanın doğrusal olmadığını göstermektedir. *Cis*- konumundaki verici atom çiftlerine ait değerler ise 77.73(5)°-104.38(5)° aralığındadır. Bu veriler, üç dişli dipic ligandlarının Ni(II) iyonuna bağlanmasıyla oluşan oktahedral geometrinin ideal yapıdan büyük oranda saptığını göstermektedir. Ni-O (2.1108(12) Å-2.1402(12) Å) ve M-N (1.9601(14) Å ve 1.9642(15) Å) bağ uzunlukları ise normal sınırlar içerisindedir (Çizelge 4.5). Komplekste (**4**) bulunan düzlemsel dipic ligandlarının dihedral açısı 87.57(2)°'dir.

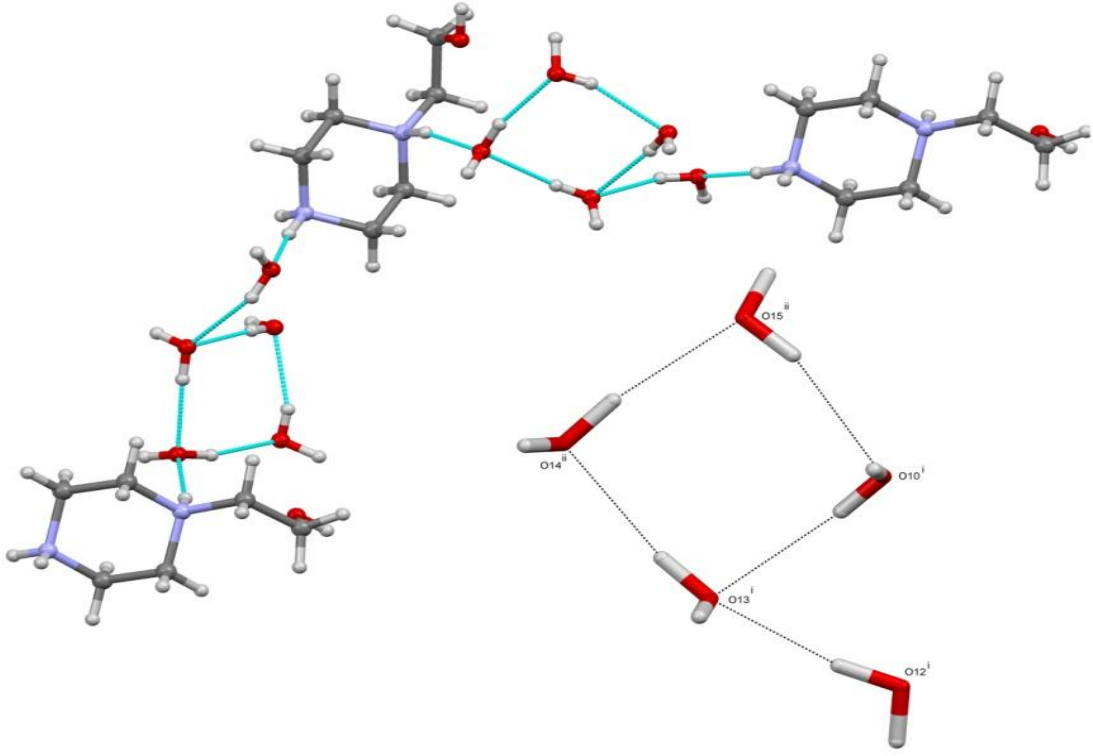
Çizelge 4.5 [(H₂ppz)[Ni(dipic)]₂].6H₂O (**4**) kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve açıları (°).



Ni-O2	2.1108(12)	O2-Ni-O3	155.86(5)
Ni-O3	2.1402(12)	O2-Ni-O6	90.47(5)
Ni-O6	2.1312(12)	O2-Ni-O7	93.03(5)
Ni-O7	2.1172(12)	O3-Ni-O6	95.59(5)
Ni-N1	1.9642(15)	O3-Ni-O7	90.70(5)
Ni-N2	1.9601(14)	O6-Ni-O7	156.39(5)
N1-Ni-O2	77.73(5)	N2-Ni-O3	106.50(5)
N1-Ni-O3	78.13(5)	N2-Ni-O6	78.40(5)
N1-Ni-O6	104.38(5)	N2-Ni-O7	77.99(5)
N1-Ni-O7	99.18(5)	N2-Ni-N1	174.49(6)
N2-Ni-O2	97.60(5)		

[(H₂ppz)[Ni(dipic)]₂].6H₂O (**4**) kompleksindeki hidrat su moleküllerinden O12 ile dipic ligandının karboksilat oksijen atomlarından O2 arasında H-bağı vardır. H-bağı aynı zamanda hidrat su molekülleri O10 ile O13, O12 ile O13 ve O14 ile O15 arasında da bulunmaktadır (EK 1.2)

[(H₂ppz)[Ni(dipic)]₂].6H₂O (**4**) kompleksi ilginç olarak halkalı su tetramerlerine sahiptir (Şekil 4.6). O13 su molekülü O10, O12 ve O14 su molekülleri ile üç tane H-bağı yaparken O10, O14 ve O15 su moleküllerinin her biri diğer iki su molekülü ile ikişer tane H-bağı oluşturur. İçerdiği tetramerde bulunan su molekülleri (O10, O13 ve O14) ikili H-bağı vericisi ve tekli H-bağı alıcısı olarak davranırken su molekülü O15 tekli H-bağı vericisi ve tekli H-hidrojen bağı alıcısı olarak davranır. O-H...O bağ açıları (166(4)° ve 168(3)°), [(Bpyph)SCN₂].2H₂O bileşiğindeki tetramer su kümelerindeki açılardan daha büyüktür (159.1(4) and 156.7(4)⁰) ve dört hidrojen atomu düzlem dışında bulunmaktadır. Moleküller arası (O13-O12) etkileşimden dolayı O13-H13A...O14 açısı (130(4)°) çok küçüktür. O...O mesafesi 2.72(3)-2.83(2) Å aralığında olup literatürde rapor edilen değerlerle uyum içerisindedir (2.68–2.76 Å) (Madhab, et al., 2009). Dört üyeli halkaların bu şekildeki düzenlenmeleri kristal yapının kararlılığında önemli rol oynamaktadır.



Şekil 4.6 [(H₂ppz)[Ni(dipic)₂]. 6H₂O (4) kompleksinde bulunan halkalı tetramer su kümeleri.

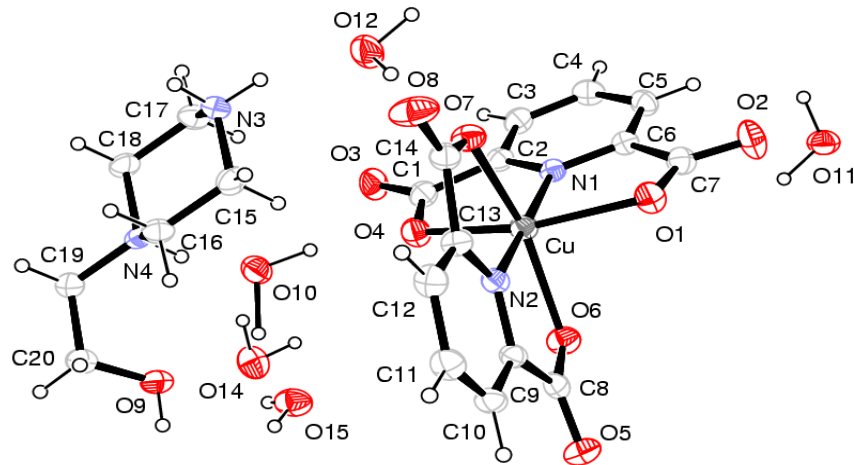
i; x, -1/2-y, -1/2+z ii; 1-x, -1/2+y, 1/2-z.

4.1.2.3 (H₂ppz)[Cu(dipic)₂]. 6H₂O (5) kompleksinin molekül yapısı

Kompleksin (5) molekül yapısı X-ışını kırınımı yöntemiyle açıklanmıştır (Şekil 4.7). Komplekse ait kristal veriler, seçilmiş bağ uzunlukları ve açıları ve H-bağı geometrisi (Şekil 4.8) sırası ile Çizelge 4.6 ve Çizelge 4.7’de verilmiştir.

Çizelge 4.6 [(H₂ppz)[Cu(dipic)₂].6H₂O (5) kompleksine ait kristal veriler.

Parametreler	Değerleri
Kimyasal formül	C ₂₀ H ₃₄ N ₄ CuO ₁₅
Formül ağırlığı	632
Sıcaklık/K	293(2)
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
a (Å)	12.0754(2)
b (Å)	17.9239(2)
c (Å)	13.3694(4)
α (°)	
β (°)	113.16(3)
γ (°)	
Birim hücre hacmi V (Å ³)	2658.89(1)
Birim hücredeki molekül sayısı (Z)	4
Hesaplanan yoğunluk (ρ _{calc} mg/cm ³)	1.58 0.902
Çizgisel soğurma katsayısı (mm ⁻¹)	1316
Elektron sayısı (F000)	0.12 × 0.13 × 0.21
Kristal boyutları (mm ³)	2.2–26.4
θVeri Toplama Aralığı	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -22 ≤ <i>k</i> ≤ 17, -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16
İndex Aralığı	15707
Toplanan Yansıma Sayısı	5405 (<i>R</i> _{int} = 0.075)
Bağımsız Yansıma Sayısı	3400/0/352
Ver/restraints/parametreler	1.052
Goodness-of-fit on F ²	<i>R</i> ₁ = 0.066, <i>wR</i> ₂ = 0.144
Son R indeksi (<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²))	<i>R</i> ₁ = 0.113, <i>wR</i> ₂ = 0.169
R indeksi (tüm veriler)	0.343; -0.499
Δρ _{min} ; Δρ _{mak} . (e/Å ³)	0.54; -0.41

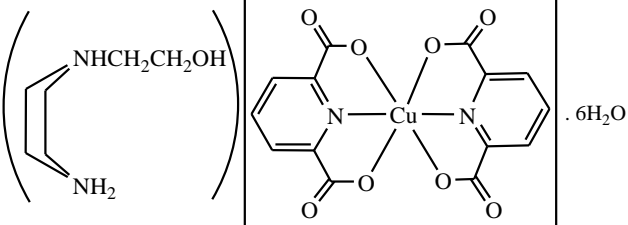


Şekil 4.7 [(H₂ppz)[Cu(dipic)₂]. 6H₂O (5) kompleksinin molekül yapısı.

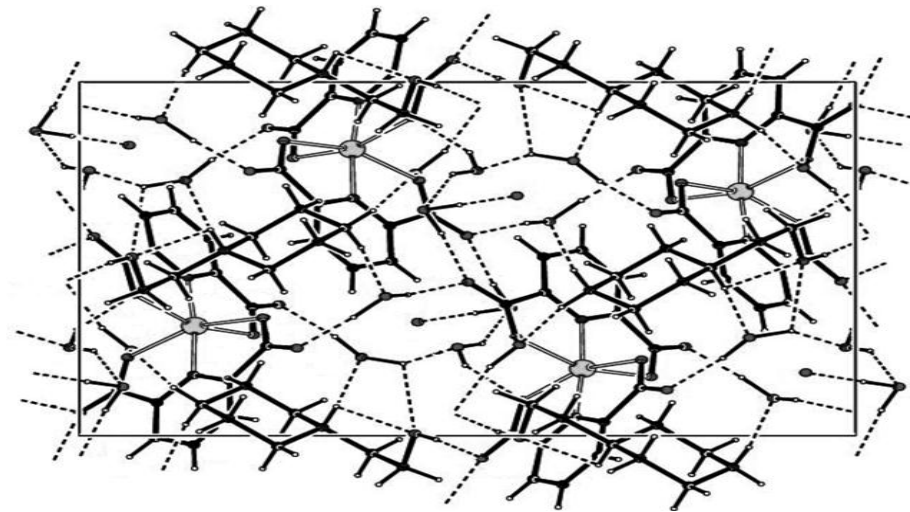
Kompleks monoklinik kristal sistemine sahip olup, $P2_1/c$ uzay grubundadır. Kompleksin asimetric birimi, bir tane H_2ppz^{2+} katyonu bir tane $[Cu(dipic)_2]^{2-}$ anyonu ve altı tane koordine olmamış hidrat suyu molekülünden oluşmaktadır. Birim hücrede iki tane $dipic^{2-}$ anyonunun dört tane O atomu ve iki tane N atomu, Cu(II) metaline koordine olarak oktahedral geometriyi oluşturmaktadır. İki $dipic^{2-}$ anyonunun karboksilat oksijen atomları (O1 ve O4 ile O6 ve O7) Cu(II) metal iyonuna oktahedral yapıda birbirine trans konumunda koordine olmuştur. Cu-O1, Cu-O6, Cu-O7 bağ uzunlukları sırasıyla 2.178(4), 2.210(4), 2.175(4) Å'dur. O-Cu-O trans açıları oldukça düşük bir değere sahiptir. O1-Cu-O4'ün trans bağ açısı $156.3(3)^\circ$ ve O6-Cu-O7'nin trans bağ açısı $155.6(3)^\circ$ 'dir. Buna karşılık, metal iyonuna trans konumunda koordine olan iki $dipic^{2-}$ anyonunun azot atomları (N1 ve N2) ile Cu(II) arasındaki N1-Cu-N2 trans bağ açısı 180° 'ye yakındır ($174.0(3)^\circ$). İki $dipic^{2-}$ anyonunun düzlemlerinden tanımlanan dihedral açı 87.3° 'dir. Cu-N1 ve Cu-N2'nin bağ uzunlukları sırasıyla 1.927(4) ve 1.935(4) Å'dur (Çizelge 4.7). Kompleksin kristal yapısına ait bu bağ uzunlukları ve bağ açıları literatürde bulunan benzer Cu(II) komplekslerde gözlenen değerler ile uyum içerisindedir (Yenikaya et al., 2009; Kirillova, et al., 2007).

2-(piperazin-1-il)etanol molekülü, piperazin grubundaki her iki N atomu üzerinden protonlanarak kristal yapıda tamamlayıcı katyon olarak bulunmaktadır ve sandalye konformasyonuna sahiptir. 1-(2-hidroksietil)piperazin-1,4-dium katyonuna ait Q , θ , ve ϕ puckering parametreleri sırasıyla 0.575(5) Å, $0.0(5)^\circ$ ve $139.0(3)^\circ$ 'dir (Cremer, et al., 1975). İdeal sandalye konformasyonun θ değeri ise 0 veya 180° 'dir.

Çizelge 4.7 $[(H_2ppz)[Cu(dipic)_2] \cdot 6H_2O$ (5) kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve açıları (°).

			
Cu-N2	1.935(4)	O9-C20	1.419(7)
Cu-N1	1.927(4)	O5-O4	2.189(6)
Cu-O1	2.178(4)	O2-C7	1.233(7)
Cu-O7	2.175(4)	O6-C8	1.253(6)
Cu-O6	2.210(4)	O1-C7	1.258(6)
O7-C14	1.260(6)		
Cu-N2-C9	119.1(3)	C2-N1-C6	120.9(4)
Cu-N2-C13	120.0(4)	O1-Cu-O4	156.3(3)
C9-N2-C13	120.8(4)	O7-Cu-O6	155.6(3)
Cu-N1-C2	119.3(3)	N1-Cu-N2	174.0(3)

Kompleksteki (5) $dipic^{2-}$ ligandlarının karboksilat grubu ile su molekülleri arasındaki hidrojen bağları, kristal yapısının oluşmasında önemli rol oynamaktadır. H...A ve D...A uzunlukları ve aralarındaki D-H...A bağ açıları güçlü ve zayıf hidrojen bağlarının varlığına işaret etmektedir.



Şekil 4.8 $[(H_2ppz)[Cu(dipic)_2] \cdot 6H_2O$ (5) kompleksinde su moleküllerinin yapmış olduğu H-bağı kesikli çizgiler ile gösterilmiştir.

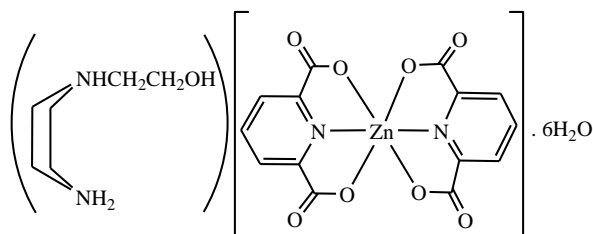
4.1.2.4 [(H₂ppz)[Zn(dipic)₂]. 6H₂O (6) kompleksinin molekül yapısı

Kompleksin (6) molekül yapısı X-ışını kırınımı yöntemiyle açıklanmıştır (Şekil 4.9). Komplekse ait kristal veriler, seçilmiş bağ uzunlukları ve açıları ile H-bağı geometrisi (Şekil 4.10) sırası ile Çizelge 4.8, Çizelge 4.9 ve EK 1.3'de verilmiştir.

Çizelge 4.8 [(H₂ppz)[Zn(dipic)₂]. 6H₂O (6) kompleksine ait kristal veriler.

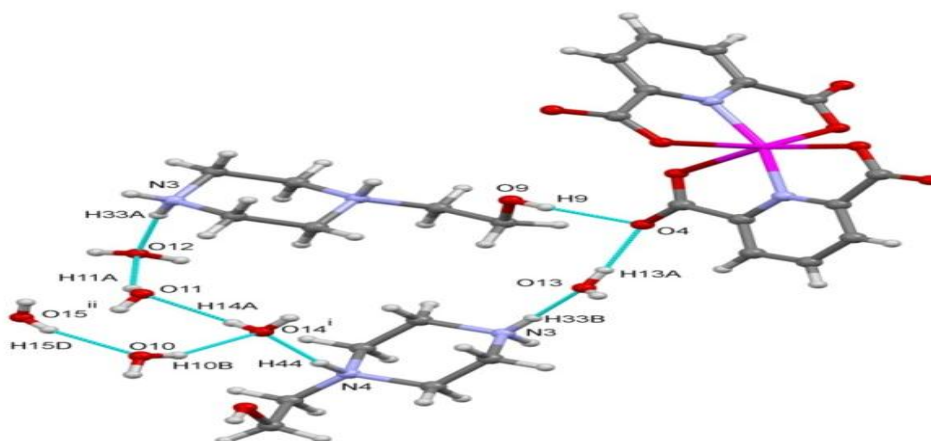
Parametreler	Değerleri
Kimyasal formül	C ₂₀ H ₃₄ N ₄ O ₁₅ Zn
Formül ağırlığı	635.88
Sıcaklık/K	293(2)
Kristal Sistemi	monoklinik
Uzay Grubu	P2 ₁ /c
a (Å)	12.1156(4)
b (Å)	17.7872(6)
c (Å)	13.3058(4)
α (°)	90
β (°)	114.7260(10)
γ (°)	90
Birim hücre hacmi V (Å) ³	2604.54(15)
Birim hücredeki molekül sayısı (Z)	4
Hesaplanan yoğunluk (ρ _{calc} mg/mm ³)	1.622 1.025
Çizgisel soğurma katsayısı μ(mm ⁻¹)	1328
Elektron sayısı (F000)	0.278 × 0.242 × 0.07
Kristal boyutları (mm ³)	4.08 to 56.76°
2θ Veri Toplama Aralığı	-16 ≤ h ≤ 16, -20 ≤ k ≤ 23, -17 ≤ l ≤ 17
İndex Aralığı	44156
Toplanan Yansıma Sayısı	6475[R(int) = 0.0353]
Bağımsız Yansıma Sayısı	6475/15/421
Ver/restraints/parametreler	1.029
Goodness-of-fit on F ²	R ₁ = 0.0284, wR ₂ = 0.0691
Son R indeksi ([I] ≥ 2σ (I))	R ₁ = 0.0381, wR ₂ = 0.0735
Son R indeksi (tüm veriler)	0.77; -0.55
Δρmin.; Δρmak. (e/Å ³)	0.54; -0.41

Çizelge 4.9 $[(H_2ppz)[Zn(dipic)_2].6H_2O$ (6) kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve açıları ($^{\circ}$).



Zn-O2	2.1279(11)	O2-Zn-O3	152.63(5)
Zn-O3	2.2413(11)	O2-Zn-O6	99.24(4)
Zn-O6	2.1427(11)	O2-Zn-O7	90.09(4)
Zn-O7	2.2074(11)	O3-Zn-O6	90.20(4)
Zn-N1	2.0229(13)	O3-Zn-O7	93.22(4)
Zn-N2	2.0205(13)	O6-Zn-O7	152.53(4)
N1-Zn-O2	77.91(5)	N2-Zn-O3	95.47(5)
N1-Zn-O3	74.75(5)	N2-Zn-O6	77.58(5)
N1-Zn-O6	112.45(5)	N2-Zn-O7	74.96(5)
N1-Zn-O7	94.71(5)	N2-Zn-N1	165.57(5)
N2-Zn-O2	111.60(5)		

$[(H_2ppz)[Zn(dipic)_2].6H_2O$ (6) kompleksindeki hidrat su moleküllerinden O12 ile dipic ligandının karboksilat oksijen atomlarından O2 arasında H-bağı bulunmaktadır. H-bağı aynı zamanda hidrat su molekülleri O11 ile O12 arasında da bulunmaktadır (EK 1.3). Kompleksteki (6) dipic²⁻ ligandlarının karboksilat grubu ile su molekülleri arasındaki hidrojen bağları, kristal yapısının oluşmasında önemli rol oynamaktadır.



Şekil 4.10 $[(H_2ppz)[Zn(dipic)_2].6H_2O$ (6) kompleksinde bulunan su dimeleri.

i; 1-x, -1/2+y, 1/2-z ii; x, -1+y, z.

4.1.3 Ligand 1 ve Co(II) (3), Ni(II) 4), Cu(II) (5) ve Zn(II) (6) komplekslerinin FT-IR spektrumları

Ligand 1 ve komplekslerinin (3-6) IR spektrumları EK 2.1-EK 2.5'de ve analiz sonuçları Çizelge 4.10'de verilmiştir. Liganda (1) ait yayvan $\nu(\text{OH})$ titreşme gerilmesi 3230cm^{-1} 'de gözlenirken komplekslerin (3-6) kristal yapısında bulunan su moleküllerinden kaynaklanan ve çok geniş yayvan bandlar şeklinde gözlenen $\nu(\text{OH})$ titreşme gerilme frekansları sırasıyla $3468\text{-}2900$, $3469\text{-}2900$, $3466\text{-}2900$ ve $3465\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenmiştir. Pik genişlemesi ve şiddetinin yüksek olması H-bağlanmasından kaynaklanmaktadır. Bu sonuçların tek kristal ve elementel analiz sonuçlarıyla da uyumlu olduğu gözlenmiştir. Oldukça zayıf bandlar şeklinde 3092 ve 3015 cm^{-1} 'de bileşik 3, 3093 ve 3015 cm^{-1} 'de bileşik 4, 3096 ve 3019 cm^{-1} 'de bileşik 5 ve 3173 ve 3097 cm^{-1} 'de bileşik 6 için gözlenen bandlar aromatik titreşme gerilmelerine aittir. Liganda ait band ise 3031 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Protonlanmış amin gruplarına ait $\nu(\text{N}^+\text{H})$ titreşme frekansları ligand (1) için $2751\text{-}2476\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenirken kompleksler için (3-6) $2757\text{-}2495\text{ cm}^{-1}$ aralığında zayıf yayvan bandlar şeklinde gözlenmiştir. Alifatik $\nu(\text{CH})$ gerilme titreşmeleri bileşik 1 için 2997 cm^{-1} 'de gözlenirken geniş $\nu(\text{OH})$ gerilme bandlarından dolayı kompleksler (3-6) için gözlenmemiştir. Serbest ligandda 1613 ve 1587 cm^{-1} 'de gözlenen asimetric ve simetric $\nu(\text{COO}^-)$ titreşmesine ait kuvvetli bandlar koordine olmuş metal komplekslerinde $1608\text{-}1571\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenmiştir. Zayıf M-O ve M-N titreşme bandları bileşik 3 için 591 ve 423 cm^{-1} 'de, bileşik 4 için 592 ve 426 cm^{-1} 'de, bileşik 5 için 590 ve 425 cm^{-1} 'de, bileşik 6 için ise 588 ve 428 cm^{-1} 'de gözlenmiştir.

Çizelge 4.10 Serbest ligandın (1) ve komplekslerinin (3-6) IR spektral verileri (cm^{-1})^a.

Fonksiyonel grup	1	3	4	5	6
$\nu(\text{OH})$	3230(br)	3468-2900(br)	3469-2900(br)	3466-2900 (br)	3465-2900(br)
$\nu(\text{CH})_{\text{ar}}$	3031(w)	3092,3015 (w)	3093,3015 (w)	3096, 3019 (w)	3173, 3097 (w)
$\nu(\text{CH})_{\text{alif}}$	2997(w)	-	-	-	-
$\nu(\text{N}^+\text{H})$	2751-2476(w)	2760-2495(w)	2762-2491(w)	2757-2490(w)	2473(w)
$\nu(\text{COO})_{\text{as}}$	1613(s)	1609(s)	1609(s)	1611(s)	1608(s)
$\nu(\text{COO})_{\text{sim}}$	1587(s)	1571(s)	1571(s)	1571(s)	1571(s)
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1465(s)	1470(s)	1470(s)	1470(s)	1471(s)
$\nu(\text{M-O})$	-	591(w)	592(w)	590(w)	588(w)
$\nu(\text{M-N})$	-	423(w)	426(w)	425(w)	428(w)

(br; yayvan, s; şiddet, w; zayıf)

4.1.4 Ligand 1 ve Co(II) (3), Ni(II) (4), Cu(II) (5) ve Zn(II) (6) komplekslerinin Uv-Vis spektrum ve manyetik duyarlılıkları

Sentezlenen komplekslerin (3-6) ve serbest ligandın (1) 10^{-3} M'lik çözeltilerinin UV spektrumları su ve DMSO içerisinde alınmıştır (EK 3.1ve EK 3.2). Bütün bileşikler su içerisinde (290 ve 295 nm (1), 280 nm (3), 287 nm (4), 285 nm (5) ve 282 nm (6) ve DMSO içerisinde (289 nm 1 için, 280 nm 3 için, 287 nm 4 için, 283 ve 353 nm 5 için and 285 nm 6 için) π - π^* geçişlerinden kaynaklanan kuvvetli bandlar vermiştir. Görünür bölgede d-d geçişlerinden kaynaklanan bandlar ise bileşik 3 için su içerisinde 523 ve 789 nm'de, bileşik 4 için 874, 892 ve 898 nm'de bileşik 5 için 777 nm'de ve DMSO içerisinde bileşik 3 için 520 ve 789 nm'de, bileşik 4 için 798, 818 ve 893 nm'de ve bileşik 5 için ise 793 nm'de gözlenmiştir. Beklenildiği gibi d^{10} elektronik yapısına sahip Zn(II) iyonu (6) için d-d geçişleri gözlenmemiştir (Çizelge 4.11).

Çizelge 4.11 Ligand (1) ve komplekslerinin (3-6) UV spektrum verileri.

$\lambda_{max}(nm)(\epsilon(Lmol^{-1}cm^{-1}))$		
Bileşikler	Su	DMSO
1	289 (32740)	288 (30720)
	294 (35620)	
3	287 (5550)	280 (5020)
	523 (70)	520 (190)
	789 (70)	789 (140)
4	287 (27610)	287 (27600)
	874 (140)	798 (120)
	892 (220)	818 (130)
	898 (260)	893 (140)
5	285 (2149)	283 (1712)
	777 (34)	353 (974)
		793 (7)
6	282 (10770)	285 (20540)

Bu veriler manyetik duyarlılık değerleri ile desteklenmiştir. Bileşik 3 için Manyetik moment 3.87 B.M., bileşik 4 için 2.83 B.M., bileşik 5 için ise 1.67 B.M.'dir. Bu veriler sırasıyla d^7 Co(II), d^8 Ni(II) ve d^9 Cu(II) spin sistemleriyle uyumludur (Ajibade, et al., 2006; Chandra and Kumar, 2005). Beklenildiği gibi diyamanyetik ve d^{10} spin sistemine sahip Zn(II) kompleksi (6) için manyetik moment gözlenmemiştir.

4.1.5 Komplekslerin (3-6) termal analizi

Komplekslere (3-6) ait DTA-TGA grafikleri EK 4.1-EK 4.4’de verilmiştir. Bileşikler (3-6) termal olarak dört basamakta bozunmuşlardır (Çizelge 4.12). Bileşik 3 için, ilk basamaktaki endotermik pik, ($DTG_{max} = 103 \text{ }^{\circ}\text{C}$) 30 ile 135 $^{\circ}\text{C}$ arası, altı mol hidrat su moleküllerinin kaybolmasına karşılık gelir (bulunan, 17.00; hesaplanan, 17.16 %). Endotermik ikinci bölüm ($DTG_{max} = 306, 318 \text{ }^{\circ}\text{C}$), 135 ile 340 $^{\circ}\text{C}$ arası, liganddan $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$ grubunun ayrılması ile ilgilidir (bulunan 36.20, hesaplanan 37.24 %). Üçüncü basamakta 304 ile 650 $^{\circ}\text{C}$ arasında dipic^{2-} $\text{C}_6\text{N}_2\text{O}_8$ grubu kaybolmuştur ($DTG_{max} = 368 \text{ }^{\circ}\text{C}$, bulunan 35.30, hesaplanan 36.24 %). Son bozunma ürünü ise Co’dır (bulunan 9.04 %, hesaplanan 9.36 %).

Bileşik 4 için, birinci endotermik basamak, ($DTG_{max} = 78 \text{ }^{\circ}\text{C}$) 30 ile 115 $^{\circ}\text{C}$ arası, altı mol hidrat su moleküllerinin kaybolmasına karşılık gelir (bulunan 16.50, hesaplanan 17.17 %). Endotermik ikinci bölüm ($DTG_{max} = 278, 298, 308 \text{ }^{\circ}\text{C}$) 115 ile 353 $^{\circ}\text{C}$ arası, liganddan $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}$ grubunun ayrılmasına karşılık gelir (bulunan 30.50, hesaplanan 31.03 %). Endotermik üçüncü basamak, ($DTG_{max} = 382, 422 \text{ }^{\circ}\text{C}$) 353 ile 600 $^{\circ}\text{C}$ arası, dipic^{2-} ligandından kalan $\text{C}_9\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_8$ grubunun ayrıldığını gösterir (bulunan 41.60, hesaplanan 42.45 %). Son bozunma ürünü ise Ni’dir (bulunan 8.95 %, hesaplanan 9.35 %).

Bileşik 5 için, birinci endotermik basamak, ($DTG_{max} = 69$ ve $97 \text{ }^{\circ}\text{C}$) 35 ile 104 $^{\circ}\text{C}$ arasında, altı mol hidrat su molekülünün kaybolmasına karşılık gelir (bulunan 16.60, hesaplanan 17.00 %). İkinci endotermik bölüm ($DTG_{max} = 256 \text{ }^{\circ}\text{C}$), 104 ile 278 $^{\circ}\text{C}$ arası, liganddan $\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_{11}$ grubunun ayrılmasına karşılık gelir (bulunan 55.50, hesaplanan 55.20 %). Endotermik üçüncü basamak, 278 ile 425 $^{\circ}\text{C}$ arasında dipic^{2-} ligandından kalan C_4O_3 grubunun ayrıldığını gösterir (DTG_{max} at 343 ve 365 $^{\circ}\text{C}$, bulunan 14.70, hesaplanan 15.10 %). Son bozunma ürünü ise CuO’dur (bulunan 9.72 %, hesaplanan 10.27 %).

Bileşik 6 için, birinci endotermik basamak, ($DTG_{max} = 75 \text{ }^{\circ}\text{C}$) 30 ile 115 $^{\circ}\text{C}$ arasında, altı mol hidrat su molekülünün kaybolmasına karşılık gelir (bulunan 16.90, hesaplanan 16.98 %). İkinci endotermik bölüm ($DTG_{max} = 285 \text{ }^{\circ}\text{C}$), 115 ile 290 $^{\circ}\text{C}$ arası, liganddan $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$ grubunun ayrılmasına karşılık gelir (bulunan 37.40, hesaplanan 37.16 %). Endotermik üçüncü basamak, 290 ile 600 $^{\circ}\text{C}$ arasında liganddan kalan $\text{C}_6\text{N}_2\text{O}_8$ grubunun ayrıldığını gösterir (DTG_{max} at 467 ve 488 $^{\circ}\text{C}$, bulunan 35.98, hesaplanan 35.86 %). Son bozunma ürünü ise Zn’dir (bulunan 9.72 %, hesaplanan 10.27 %).

Çizelge 4.12 Komplekslerin (3-6) termogravimetrik analizi.

Kompleks	Bozunma		Ağırlık kaybı (%)		Ayrılan grup	Katı kalıntı* (%)
	sıcaklığı (°C)	DTG _{max} (°C)	Bulunan	Hesaplanan		
3	30-135	103	17.00	17.16	6H ₂ O	
	135-340	306 ve 318	36.20	37.24	C ₁₄ H ₂₂ N ₂ O	
	304-650	368	35.30	36.24	C ₆ N ₂ O ₈	
	-	-	9.04	9.36	-	Co
4	30-115	78	16.50	17.17	6H ₂ O	
	115-353	278,298 ve 308	30.50	31.03	C ₁₁ H ₁₉ N ₂ O	
	353-600	382 ve 422	41.60	42.45	C ₉ H ₃ N ₂ O ₈	
	-	-	8.95	9.35	-	Ni
5	35-104	69 ve 97	16.6	17	6H ₂ O	
	104-278	256	55.5	55.2	C ₁₆ H ₃₄ N ₄ O ₁₁	
	278-425	343 ve 365	14.7	15.1	C ₄ O ₃	
	-	-	13.2	12.7	-	Cu
6	30-115	75	16.9	16.98	6H ₂ O	
	115-290	285	37.4	37.16	C ₁₄ H ₂₄ N ₂ O	
	290-600	467, 488	35.98	35.86	C ₆ N ₂ O ₈	
	-	-	9.72	10.27	-	Zn

*MO kalıntısından hesaplanmıştır.

4.1.6 Antimikrobiyal aktivite sonuçları

H₂dipic ve metal kompleksleri son yıllarda yapılan çalışmalarda antimikrobiyal aktiviteye sahip oldukları gösterilmiştir (Yenikaya, et al., 2009; Buyukkıdan et al 2013). Bazı kimyasalların antimikrobiyal aktivitesini arttırmak için metal ilave edilerek hazırlanabilmektedir. Antimikrobiyal aktivitede de metallerin rolleri bir çok makalede gösterilmiştir (Gonzalez et al., 2005; Sakurai et al., 2002; Yesilel et al., 2010a and 2010b; Efthimiadou et al., 2008). Elde edilen sonuçlara göre H₂dipic ve ppz kullanılarak sentezlenen metal komplekslerinin MİK değeri oldukça artmıştır. Dolayısı ile maddelerin antimikrobiyal aktiviteleri azalmıştır. H₂dipic ve ppz yaklaşık olarak 312-625 µg/ml olarak MİK değeri belirlenmişken, Co, Ni, Cu (Buyukkıdan ve ark. 2013), Zn ve eklenmiş komplekslerin MİK değerleri ise 4000 µg/ml olarak tespit edilmiştir. Sonuç olarak metal ilave edilmesi aktiviteyi azaltmıştır.

Çizelge 4.13 Bazı mikroorganizmalar üzerine yeni sentezlenmiş komplekslerin MİK değerleri ($\mu\text{g/ml}$).

		H ₂ dipic	1	3	4	5	6	pzz (μl)
Gram (-)	<i>E. coli</i>	625	625	4000	4000	>3000	4000	3.125
Yabani tip	<i>P. aeruginosa</i>	625	625	4000	4000	>3000	4000	6.250
	<i>S. aureus</i>	625	312.5	4000	4000	>3000	4000	3.125
Gram (+)	<i>S. epidermidis</i>	312.5	312.5	4000	4000	-	4000	3.125
Yabani tip	<i>B. cereus</i>	312.5	156.2	4000	4000	>3000	4000	6.250
	<i>B. subtilis</i>	625	625	>4000	>4000	-	>4000	3.125
Klinik izolat	<i>M. morgannii</i>	625	625	4000	4000	-	4000	3.125
	<i>P. vulgaris</i>	312.5	625	4000	4000	-	4000	1.562
	<i>E. aeruginosa</i>	1250	1250	>4000	>4000	-	>4000	3.125

Çizelge 4.14 Yeni sentezlenmiş komplekslerin bazı mikroorganizmalar ile disk difüzyon değerleri (mm).

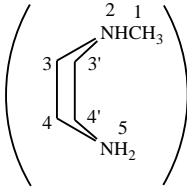
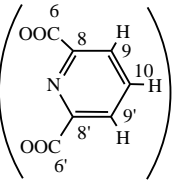
		H ₂ dipic	1	3	4	6	pzz (μl)
Gram (-)	<i>E.coli</i>	12	-	-	-	-	20
Yabani tip	<i>P. aeruginosa</i>	14	-	-	-	-	14
	<i>S. aureus</i>	13	9	-	-	-	18
Gram (+)	<i>S. epidermidis</i>	18	8	-	-	-	20
Yabani tip	<i>B. cereus</i>	16	12	-	-	-	13
	<i>B. subtilis</i>	14	-	-	-	-	18
Klinik izolat	<i>M. morgannii</i>	12	-	-	-	-	20
	<i>P. vulgaris</i>	15	-	-	-	-	21
	<i>E. aerogenes</i>	10	-	-	-	-	19

4.2 (H₂Meppz)(dipic) (2) Ligandının ve Komplekslerinin (7 ve 8) Analiz Sonuçları

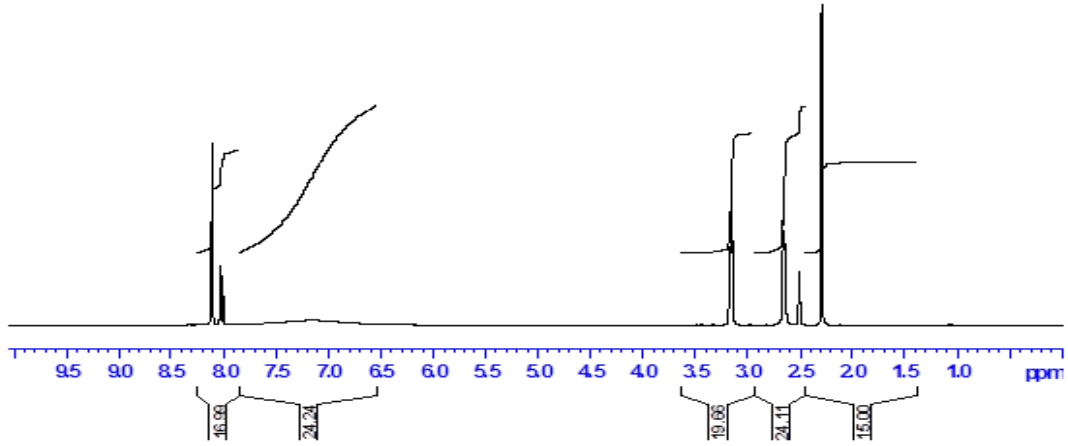
4.2.1 (H₂Meppz)(dipic) (2) ligandının ¹H ve ¹³C NMR spektrumları

(H₂Meppz)(dipic) (2) ligandının ¹H ve ¹³C NMR spektrumları DMSO-d₆ içerisinde alınmıştır ve spektrum verileri ve pik analizleri kimyasal kaymaları ile birlikte Çizelge 4.15'da verilmiştir.

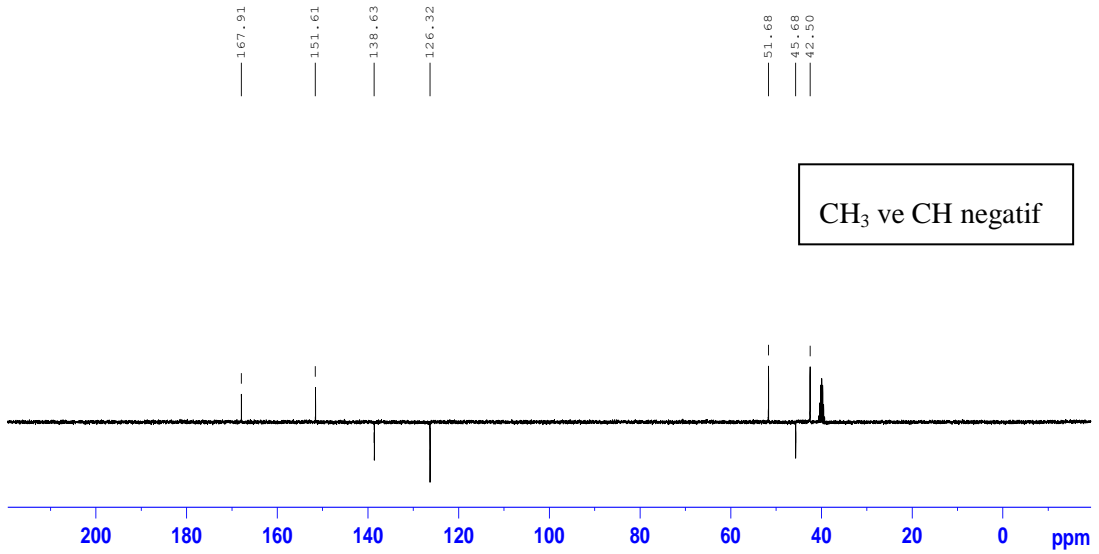
Çizelge 4.15 Bileşik (H₂Meppz)(dipic) (2) için ¹H ve ¹³C-NMR (90 MHz, DMSO-d₆, 25°C) spektrum verileri, pik analizleri ve kimyasal kaymaları (ppm).

¹ H NMR	¹³ C NMR
	
2.30 (s, 3H, H-1)	42.49 (C-4,C-4')
2.65 (t, ³ J _{H3,H3'-H4,H4'} = 4.97 Hz, 4H, H-3, H-3')	45.67 (C-1)
3.15 (t, ³ J _{H4,H4'-H3,H3'} = 4.97 Hz, 4H, H-4, H-4')	51.67 (C-3,C-3')
6.70-7.80 (br s, 3H, H-2, H-5)	126.32 (C-9, C-9')
8.01 (t, ³ J _{H9,H9',H-10} = 7.50 Hz, 1H, H-10)	138.62 (C-10)
8.57 (d, ³ J _{H9,H9',H-10} = 7.50 Hz, 2H, H-9, H-9')	151.61 (C-8, C-8')
	167.90 (C-6, C-6')

Bileşiğin (2) ¹H NMR spektrumunda H₂ppz²⁺ ve dipic²⁻ halkalarına ait altı adet karakteristik pik bulunmaktadır (Şekil 4.11). 3H şiddetindeki H-1 protonuna ait tekli ve her biri 4H şiddetindeki H-3, H-3' (³J_{H3,H3'-H4,H4'}=4.97 Hz) ve H-4, H-4' (³J_{H4,H4'-H3,H3'}= 4.97 Hz) protonlarına ait iki adet üçlü pik sırası ile 2.30, 2.65 ve 3.15 ppm'de gözlenmiştir. Dipic²⁻ halkasına ait H-10 protonu için 1H şiddetindeki üçlü pik (t, ³J_{H9,9'-H10}= 7.50 Hz) ve H-9 ile H-9' protonları için 2H şiddetindeki ikili pik (³J_{H10-H9,9'}= 7.50 Hz) sırası ile 8.01 ve 8.57 ppm'de gözlenmiştir. Bunlara ilave olarak, 6.70-7.80 ppm aralığında gözlenen yayvan tekli pik H₂ppz²⁺ halkasının H-2 ile H-5 protonlarına aittir.



Şekil 4.11 (H₂Meppz)(dipic) (2) bileşiğinin ¹H NMR spektrumu.



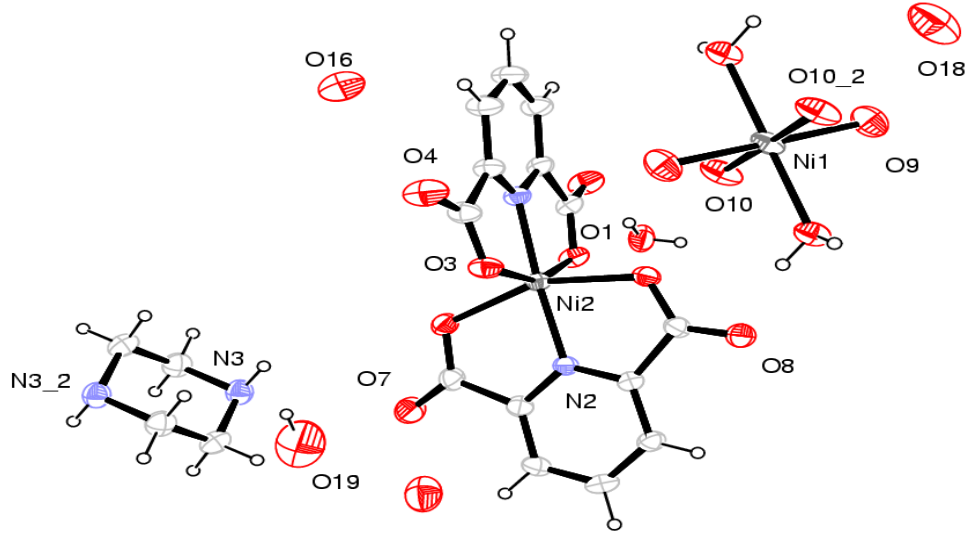
Şekil 4.12 (H₂Meppz)(dipic) (2) bileşiğinin ¹³C APT NMR spektrumu.

Bileşiğin (2) ¹³C NMR spektrumunda yedi tane pik gözlenmiştir (Şekil 4.12). Bunlar metil karbonu (45.67 ppm), piperazinyum alifatik halka karbonları (42.49 ve 51.67 ppm), aromatik halka karbonları (126.32, 138.62 ve 151.61 ppm) ve karboksilat karbon atomlarıdır (167.90 ppm).

4.2.2 Komplekslerin (7 ve 8) molekül yapıları

4.2.2.1 $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ni}(\text{dipic})_2] \cdot (\text{Meppz}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (7) kompleksinin molekül yapısı

Kompleksin (7) molekül yapısı X-ışını kırınımı yöntemiyle açıklanmıştır. Molekülün kristal yapısı Şekil 4.13’da verilmiştir. Bileşik (7) katyonik kompleks (hekzaakuanikel(II)) ve anyonik kompleks (bis(piridin-2,6-dikarboksilat)nikel(II)) olmak üzere iki ayrı kompleksten oluşmuştur. Kompleks aynı zamanda bir tane koordine olmayan *N*-metil piperazin ve beş tane hidrat su molekülü içermektedir. Yapının katyonik kompleksinde Ni(II) iyonu altı su molekülüne koordine olurken anyonik komplekste ise iki piridin-2,6-dikarboksilatın (dipic²⁻) iki azot ve dört oksijen atomuna oktahedral geometriyi verecek şekilde bağlanmıştır.



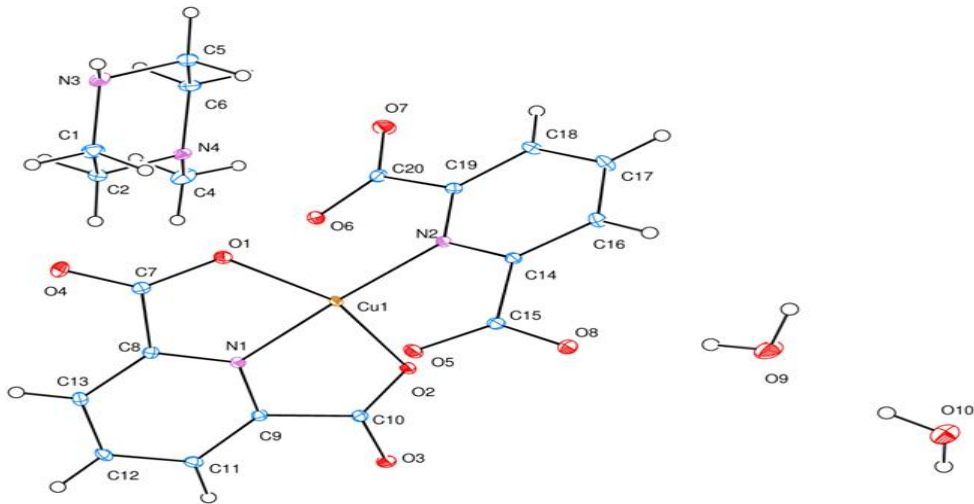
Şekil 4.13 $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ni}(\text{dipic})_2] \cdot (\text{Meppz}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (7) kompleksinin molekül yapısı.

4.2.2.2 $[\text{H}_2\text{Meppz}][\text{Cu}(\text{dipic})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (8) kompleksinin molekül yapısı

Kompleksin (8) molekül yapısı X-ışını kırınımı yöntemiyle açıklanmıştır (Şekil 4.14). Komplekse ait kristal veriler, seçilmiş bağ uzunlukları sırası ile Çizelge 4.16 ve Çizelge 4.17’de verilmiştir.

Çizelge 4.16 $[H_2Meppz][Cu(dipic)_2] \cdot 2H_2O$ (**8**) kompleksine ait kristal veriler.

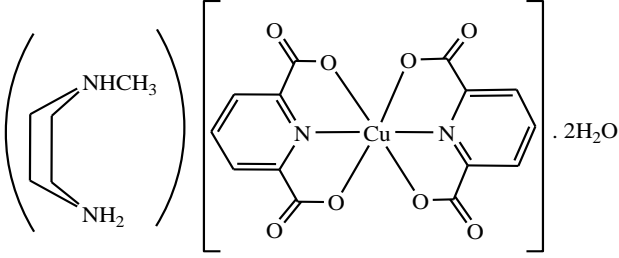
Parametreler	Değerleri
Kimyasal formül	$C_{19}H_{24}N_4O_{10}Cu$
Formül ağırlığı	531.96
Sıcaklık/K	99.9
Kristal Sistemi	monoklinik
Uzay Grubu	$P2_1/n$
a (Å)	8.4311(3)
b (Å)	12.4133(5)
c (Å)	20.8444(8)
α (°)	90
β (°)	100.2450(10)
γ (°)	90
Birim hücre hacmi V (Å ³)	2146.75(14)
Birim hücredeki molekül sayısı (Z)	4
Hesaplanan yoğunluk (ρ_{calc} mg/mm ³)	1.646
Çizgisel soğurma katsayısı μ (mm ⁻¹)	1.084
Elektron sayısı (F000)	1100
Kristal boyutları (mm ³)	$0.25 \times 0.244 \times 0.238$
2 θ Veri Toplama Aralığı	3.84 to 56.62°
İndex Aralığı	$-11 \leq h \leq 11, -16 \leq k \leq 16, -23 \leq l \leq 27$
Toplanan Yansıma Sayısı	19873
Bağımsız Yansıma Sayısı	5288[R(int) = 0.0206]
Ver/restraints/parametreler	5288/8/332
Goodness-of-fit on F ²	1.037
Son R indeksi ($[I] \geq 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0.0259, wR_2 = 0.0689$
Son R indeksi (tüm veriler)	$R_1 = 0.0295, wR_2 = 0.0709$
$\Delta\rho_{min}; \Delta\rho_{max}$ (e/Å ³)	0.45; -0.37



Şekil 4.14 $[H_2Meppz][Cu(dipic)_2] \cdot 2H_2O$ (**8**) kompleksinin molekül yapısı.

Kompleks monoklinik kristal sistemine sahip olup, $P2_1/n$ uzay grubundadır. Kompleksin asimetrik birimi, tamamlayıcı iyon olarak bir tane H_2Meppz^{2+} kasyonu bir tane $[Cu(dipic)_2]^{2-}$ anyonu ve iki tane koordine olmamış hidrat suyu molekülünden oluşmaktadır. Birim hücrede iki tane $dipic^{2-}$ anyonunun dört tane O atomu ve iki tane N atomu, Cu(II) metal iyonuna koordine olarak oktahedral geometriyi oluşturmaktadır. İki $dipic^{2-}$ anyonunun karboksilat oksijen atomları (O2 ve O3 ile O6 ve O7) Cu(II) metal iyonuna oktahedral yapıda birbirine trans konumunda koordine olmuştur. Cu-O2, Cu-O3, Cu-O6 ve Cu-O7 bağ uzunlukları sırasıyla 2.3104(11), 2.3717(11), 2.0835(10) ve 2.0738(11) Å'dur. O-Cu-O trans açıları oldukça düşük bir değere sahiptir. O2-Cu-O3'ün trans bağ açısı $152.34(4)^\circ$ ve O7-Cu-O6 trans bağ açısı ise $159.46(4)^\circ$ 'dir. Buna karşılık, metal iyonuna trans konumunda koordine olan iki $dipic^{2-}$ anyonunun azot atomları (N1 ve N2) ile Cu(II) arasındaki N1-Cu-N2 trans bağ açısı 180° 'ye yakındır ($176.69(5)$). Cu-N1 ve Cu-N2'nin bağ uzunlukları sırasıyla 1.9097(12) ve 1.9660(12) Å'dur.

Çizelge 4.17 $[(H_2Meppz)[Cu(dipic)_2].2H_2O$ (8) kompleksine ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve açıları ($^\circ$).

			
Cu-O7	2.0738(11)	O7-C7	1.2896(18)
Cu-O6	2.0835(10)	O6-C10	1.2728(18)
Cu-O2	2.3104(11)	O5-C10	1.2404(18)
Cu-O3	2.3717(11)	O8-C7	1.2249(18)
Cu-N1	1.9097(12)	O2-C15	1.2542(18)
Cu-N2	1.9660(12)	O1-C15	1.2534(18)
N3-C1	1.486(2)	N1-C9	1.3337(18)
N3-C5	1.484(2)	N2-C14	1.3428(18)
N1-C8	1.3308(18)	N2-C19	1.3394(18)
O7-Cu-O6	159.46(4)	N1-Cu-O7	79.78(5)
O7-Cu-O2	97.08(4)	N1-Cu-O6	79.73(5)
O7-Cu-O3	85.52(4)	N1-Cu-O2	100.60(4)
O6-Cu-O2	85.43(4)	N1-Cu-O3	106.95(4)
O6-Cu-O3	101.71(4)	N1-Cu-N2	176.69(5)
O2-Cu-O3	152.34(4)	N2-Cu-O7	102.58(4)
N2-Cu-O6	97.84(4)	N2-Cu-O3	75.69(4)
N2-Cu-O2	76.88(4)		

4.2.3 Ligand 2 ve Ni(II) (7) ve Cu(II) (8) komplekslerinin FT-IR spektrumları

Bileşiklerin (2, 7 ve 8) IR spektrumları 4000-400 cm^{-1} frekans aralığında alınmıştır ve spektrumlara ait değerler Çizelge 4.18'da verilmiştir. Komplekslerin (7 ve 8) yapısında bulunan su moleküllerine ait $\nu(\text{OH})$ titreşme gerilmesi IR spektrumlarında çok yayvan band şeklinde sırasıyla 3468-2700 cm^{-1} ve 3590-2756 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir (EK 2.7 ve EK 2.8). Bileşik 2 için oldukça zayıf band şeklinde 3009 ve 2972 cm^{-1} 'de (EK 2.6) gözlenen aromatik ve alifatik $\nu(\text{CH})$ titreşme gerilmeleri kompleks 7 ve 8 için aromatik $\nu(\text{CH})$ gerilmeleri sırasıyla 3091 ve 3016 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Ancak OH bandının çok yayvan olmasından dolayı alifatik $\nu(\text{CH})$ gerilmeleri 7 ve 8 için gözlenememiştir. Komplekslerin (7 ve 8) her ikisi için de 1609 ve 1571 cm^{-1} 'de gözlenen kuvvetli bandlar sırasıyla asimetric $\nu(\text{COO})_{\text{as}}$ ve simetric $\nu(\text{COO})_{\text{sim}}$ titreşme gerilmelerine aittir. Bu bandlar bileşik 2 için, 1605 cm^{-1} 'de $\nu(\text{COO})_{\text{as}}$ olarak ve 1559 cm^{-1} 'de ise $\nu(\text{COO})_{\text{sim}}$ olarak bulunmuştur. 590 ve 425 ile 593 ve 431 cm^{-1} 'de gözlenen zayıf pikler sırasıyla M-O and M-N titreşmelerine aittir.

Çizelge 4.18 Serbest ligandın (2) ve komplekslerinin (7 ve 8) ve IR spektral verileri (cm^{-1})^a.

Fonksiyonel grup	2	7	8
$\nu(\text{OH})$	3438-2700 (br)	3468-2700(br)	3590-2700 (br)
$\nu(\text{CH})_{\text{ar}}$	3096, 3009(w)	3091, 3016(w)	3016(w)
$\nu(\text{CH})_{\text{alif.}}$	2972(w)	-	-
$\nu(\text{N}^+\text{H})$	2650-2441(w)	2762-2494(w)	2759-2549(w)
$\nu(\text{COO})_{\text{as}}$	1605(s)	1609(s)	1609(s)
$\nu(\text{COO})_{\text{sim}}$	1559(s)	1571(s)	1571(s)
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1497, 1481, 1458(s)	1471(s)	1471(s)
$\nu(\text{M-O})$	-	593(w)	593(w)
$\nu(\text{M-N})$	-	430(w)	431(w)

(br; yayvan, s; şiddet, w; zayıf)

4.2.4 Ligand 2 ve Ni(II) (7) ve Cu(II) (8) komplekslerinin Uv-Vis spektrum ve komplekslerinin manyetik duyarlılığı

Sentezlenen komplekslerin 7 ve 8 ve serbest ligandların (2, Meppz ve H_2dipic) 10^3 - M^{-1} çözeltilerinin UV spektrumları (EK 3.3 ve EK 3.4) su ve DMSO içerisinde alınmıştır. Bütün bileşikler su içerisinde (H_2dipic için 286 nm, Meppz için 301 nm, 2 için 289 nm, 7 için 283 nm ve 8 için 285 nm) ve DMSO içerisinde (H_2dipic için 286 nm, Meppz için 289 nm, 2 için 286 nm, 7 için 288 nm ve 8 için 295 nm) molekül içi π - π^* geçişlerinden kaynaklanan kuvvetli soğurma bandları verirler. Görünür bölgede su içerisinde (kompleks 7 için 520, 630 ve

725 nm ve kompleks **8** için 779 nm) ve DMSO içerisinde (kompleks **7** için 385, 660 ve 776 nm ve kompleks **8** için 785 nm) gözlenen bandların d-d geçişlerinden kaynaklandığı ileri sürülebilir (Uçar et al., 2007; Krillva, et al., 2006) (Çizelge 4.19). Kompleks **2**'nin UV spektrumunda 385 nm'de gözlenen band yapıda $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ grubunun olduğunu göstermektedir (Krillova, et al., 2008).

Oda sıcaklığında ölçülen manyetik momentler bileşik **7** için 4.32 BM. ve bileşik **8** için ise 1.63 BM.'dir. Bu sonuçlar Ni(II) ve Cu(II) iyonlarında sırasıyla dört tane ve bir tane eşleşmemiş elektron bulunduğunu desteklemektedir (Nie, et al., 2010; Büyükkıdan et al., 2013).

Çizelge 4.19 Serbest ligandlar (H_2dipic , Meppz ve **2**) ve komplekslerin (**7** ve **8**) su ve DMSO içerisindeki UV spektrum verileri.

$\lambda_{\text{max}}(\text{nm})(\epsilon(\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}))$		
Bileşikler	Su	DMSO
H₂dipic	286 (19860)	286 (18400)
Meppz	301 (43400)	289 (22810)
2	289 (31740)	286 (21790)
7	283 (14800) 520 (110) 630 (120) 725 (130)	288 (31990) 385 (1140) 660 (140) 776 (150)
8	285 (21160) 779 (58)	295 (41190) 785 (147)

4.2.5 $[\text{H}_2\text{Meppz}][\text{Cu}(\text{dipic})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**8**) kompleksinin termal analizi

Komplekse (**8**) ait DTA-TGA grafiği EK 4.4'de verilmiştir. Grafikten bileşiğin (**8**) termal olarak dört basamakta bozunduğu görülmektedir (Çizelge 4.20). Bileşik **8** için, ilk basamaktaki endotermik pik, ($\text{DTG}_{\text{max}} = 121 \text{ }^\circ\text{C}$) 30 ile 140 $^\circ\text{C}$ arası, iki mol hidrat su moleküllerinin kaybolmasına karşılık gelir (bulunan, 7.10; hesaplanan, 6.77 %).

Endotermik ikinci bölüm ($\text{DTG}_{\text{max}} = 274 \text{ }^\circ\text{C}$), 140 ile 278 $^\circ\text{C}$ arası, ligandan $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_4$ grubunun ayrılması ile ilgilidir (bulunan 48.20, hesaplanan 48.19 %). Üçüncü basamakta 278 ile 650 $^\circ\text{C}$ arasında C_4O_8 grubu kaybolmuştur ($\text{DTG}_{\text{max}} = 287 \text{ }^\circ\text{C}$, bulunan 32.80 %; hesaplanan 33.09). Son bozunma ürünü ise Cu'dır (bulunan 11.90 %, hesaplanan 11.95 %).

Çizelge 4.20 [H₂Meppz][Cu(dipic)₂]. 2H₂O (**8**) kompleksinin termogravimetrik analizi.

Kompleks	Bozunma sıcaklığı (°C)	DTG _{max} (°C)	Ağırlık kaybı (%)		Ayrılan grup	Kalan katı* (%)
			Bulunan	Hesapl.		
8	30-140	121	7.10	6.77	2H ₂ O	
	140-278	274	48.20	48.19	C ₁₅ H ₂₀ N ₄	
	278-650	287	32.80	33.09	C ₄ O ₈	
			11.90	11.95		Cu

*CuO kalıntısından hesaplanmıştır.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, piperazin türevleri olan 2-(piperazin-1-il)etanol, *N*-metil piperazin ile 2,6-piridindikarboksilik asitin iki yeni proton transfer tuzu [(H₂ppz)(Hdipic)₂] ve [(H₂Meppz)(dipic)] sentezlenmiştir. Elde edilen proton transfer tuzlarından, [(H₂ppz)(Hdipic)₂] ile Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) geçiş metal kompleksleri, [(H₂Meppz)(dipic)] ile Ni(II) ve Cu(II) geçiş metal kompleksleri sentezlenmiştir.

Elde edilen proton transfer tuzlarının yapıları elemental analiz, FT-IR, NMR, UV-Vis, TGA ile aydınlatılmıştır. Elde edilen proton transfer tuzlarının uygun tek kristali elde edilen metal komplekslerinin yapıları tek kristal X-ışını, elemental analiz, ICP-OES, FT-IR, UV-Vis, TGA, manyetik duyarlılık ve molar iletkenlik teknikleri ile aydınlatılmıştır.

Sentezlenen tüm maddeler DMSO, DMF, su-etanol, su-metanol gibi polar çözülede çözünmektedir.

Sentezlenen tuzların DMSO-d₆ ve D₂O içerisinde alınan ¹H-NMR spektrumları incelenerek piperazin ve 2,6-piridindikarboksilik asitin protonlarından kaynaklanan kimyasal kayma değerleri ile yapıları açıklanmıştır.

Tek kristali elde edilen metal komplekslerin kristal yapıları, birim hücre yapıları, kristal verileri, bağ uzunlukları, bağ açıları, H-bağ uzunlukları tek kristal X-ışını çalışmaları ile bulunmuştur. Bu yapılar diğer analizler ile desteklenmiştir.

Sentezlenen bileşiklerin termal analiz çalışmaları incelendiğinde, yapıdan ilk olarak hidrat veya koordine olmamış su moleküllerinin uzaklaştığı, sonra sırasıyla bileşik (3-6) için H₂ppz, dipic ve bileşik 8 için Meppz, dipic moleküllerinin veya bunlardan bir parçalarının uzaklaştığı gözlenmiştir. Bu analizlerin sonucunda bileşik (3-6) için altı mol hidrat suyu bulunduğu bileşik 8 için ise iki mol hidrat suyu bulunduğu gözlenmiştir. Metal komplekslerin termal analiz sonuçları, X-ışını çalışmaları ve diğer spektroskopik tekniklerle önerilen yapıları desteklemektedir.

Bu çalışmada sentezlenen tüm proton transfer tuzlarının IR spektrumları incelendiğinde N atomunun protonlanması sonucu ortaya çıkan ν(N⁺H) pikleri gözlenmiştir. Alifatik ν(CH) gerilme bantları ligandlar için gözlenirken geniş ν(OH) gerilme bandlarından dolayı kompleksler için gözlenmemiştir. Metal komplekslerinde piperazin moleküllerinin protonlanmış tamamlayıcı iyon şeklinde bulunması X-ışınları çalışmasını desteklemektedir.

Proton transfer tuzları ve metal komplekslerinin DMSO içerisinde ve su içerisindeki UV-Visible spektrumları ile $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişleri ve metal komplekslerdeki metal iyonlarının $d \rightarrow d$ geçişlerinin dalga boyları belirlenmiş ve bu geçişler ϵ_0 değerleri ile desteklenmiştir.

Metal komplekslerinin manyetik duyarlılık çalışmaları, $[(H_2ppz)(Hdipic)_2]$ proton transfer tuzunun metal komplekslerindeki metal tuzları d^7 Co(II), d^8 Ni(II) ve d^9 Cu(II) beklenildiği gibi sırasıyla üç, iki ve bir eşleşmemiş elektron taşıdıkları tespit edilmiştir (krillova, et al., 2008). $[(H_2Meppz)(dipic)]$ proton transfer tuzunun metal komplekslerindeki metal tuzları d^8 Ni(II) ve d^9 Cu(II) ise dört tane ve bir eşleşmemiş elektronları tespit edilmiştir (Nie, et al., 2010; Büyükkıdan vd., 2012). Bu sonuçlar diğer spektroskopik analizler ile uyum içerisindedir.

Deneysel olarak elde edilen elementel analiz sonuçları spektroskopik çalışmalar sonucunda önerilen yapılardan hesaplanan element miktarları ile uyum içerisindedir.

Tuzlardaki ppz:dipic oranı 1H -NMR spektrumlarından elde edilen integrasyon verileri DTA-TG ve elementel analiz sonuçlarına göre belirlenmiştir. Buna göre bu oranların; H_2ppz -dipic için 1:2; Meppz:dipic için 1:1 olduğu bulunmuştur. Metal komplekslerinde ise ppz-dipic-Metal oranı, elementel analiz, ICP-OES ve DTA-TG sonuçlarına göre belirlenmiştir. Bunlar kompleks **3** için 1:2:1, kompleks **4** için 1:2:1, kompleks **5** için 1:2:1, kompleks **6** için 1:2:1 kompleks **7** için 1:2:2, kompleks **8** için 1:2:1 oranındadır.

ÖNERİLER

1. Proton transfer tuzlarının değişik geçiş metalleriyle veya lantanit tuzları ile metal kompleksleri sentezlenebilir ve farklı bağlanma modlarına sahip koordinasyon polimeri elde edilerek yapıları aydınlatılabilir.
2. Metal:ligant oranları değiştirilerek yeni kompleksler sentezlenebilir.
3. Kristali elde edilemeyen proton transfer tuzlarının kullanılan çözücü ve ortam koşulları değiştirilerek devam edilebilir.
4. Bu çalışmada sentezlenen tüm bileşiklerin biyolojik özellikleri (antibakteriyal, antiglutamat, antiparkinson, antifungal, antitumor ve antiviral gibi) incelenebilir.
5. Çeşitli yöntemler kullanılarak komplekslerin, optik madde, moleküler mıknatıs ve katalitik madde oluşumu, gaz depolanması ve dedektör teknolojisinde kullanılması, moleküler adsorpsiyon gibi birçok fiziksel özelliği incelenebilir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Aghabozorg H., Ramezanipour F., Shokrollahi A., Shamsipur M., Evans H., Soleimannejad J., Sheshmani S., 2005, "Different complexation behavior of a proton transfer compound obtained from 1.10-phenanthroline and pyridine-2,6-dicarboxylic acid with and CeIII: Synthesis, crystal structures and solution studies", *J. of Molecular Structure*, 779, 77-86.

Aghabozorg, H., Ramezanipoura, F., Kheirollahia., P.D., Saeia, Ali A., Shokrollahib, A., Shamsipurb, M., Manteghia, F., Soleimannejadc, J. and Sharifd, M.A., 2005, "Novel complexes of gallium(III), indium(III), and thallium(III) with pyridine-containing proton transfer ion pairs obtained from dipicolinic acid -synthesis, characterization and x-ray crystal structure", *Anorg. Allg. Chem.*, 632, 147-154 p.

Aghabozorg, H., Ghadermazi, M., Zahibi, F., Nakhjavan, B., Soleimannejadc, J., Sadr-khanlou, E., Moghimi, A., 2008," Novel complexes of zinc(II) with different proton transfer ion pairs obtained from dipicolinic acid: Synthesis, characterization and X-ray crystal structure", *J Chem. Cryst.*, 38, 645-654 p.

Aghabozorg, H., Ghasemikhah, P., Soleimannejadc, J., Ghadermazi, M. and Gharamaleki, J.A., 2006, "Piperazinedium bis(pyridine-2,6-dicarboxylato)-manganate(II) hexahydrate", *Acta Cryst.*, E62, m2266-m2268 p.

Aghabozorg, H., Ghasemikhah, P., Gharamalekia, J.A. and Sheshmani, S., 2006, " Piperazinium bis(pyridine-2,6-dicarboxylato)-mercurate(II) hexahydrate", *Acta Cryst.*, E62, m2269-m2271 p.

Aghabozorg, H., Heidari, M., Bagheri, S., Gharamalekia, J.A. and Ghadermazi, M., 2008, "Propone-1,2-diammonium bis(pyridine-2,6-dicarboxylato- κ^3 O,N,O') nickelate (II) tetrahydrate", *Acta Cryst.*, E64, m874-875 p.

Aghabozorg, H., Ghadermazi, M., Nakhjavan, B., Mantegni, F., 2007, "Supramolecular cobalt(II), copper(II) and cadmium(II) complexes obtained from a proton transfer compound including pyridine-2,6-dicarboxylate and propane-1,3-diaminium ions; synthesis, characterization and crystal structure", *J Chem. Cryst.*, 38, 135-145 p.

Aghabozorg, H., Ghadermazi, M., Mantegni, F. and Nakhjavan, B., 2006, "A proton transfer compound of piperazine with pyridine-2,6-dicarboxylic acid and its palladium(I) and thallium(II) complexes- synthesis, characterization and crystal structure", *Anorg. Allg. Chem.*, 632, 2058-2064 p.

Aghabozorg, H., Sadr-Khanlou, E., Shokrollahi, A., Ghaedi, M., Shamsipur, M., 2009, "Synthesis, characterization, crystal structures, and solution studies of Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes obtained from pyridine-2,6-dicarboxylic acid and 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline", *J Iranian Chem.*, (6(1), 55-70 p.

Aghabozorg, H., Manteghi, F., Sheshmani, S., 2008, "A brief review on structural concepts of novel supramolecular proton transfer compounds and their metal complexes", *J Iran Chem.*, 5(2), 184-227 p.

Aghabozorg, H., Ghadermazi, M., Zabihi, F., Nakhjavan, B., Soleimannejad, J., Sadrkhanlou, E. and Moghimi, A., 2008, "Novel complexes of zinc(II) with different proton transfer ion pairs obtained from dipicolinic acid: synthesis, characterization and x-ray crystal structure", *J Chem Cryst.*, 38, 645-654 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Aghabozorg, H., Motieyan, E., Salimi, A. R., Mirzaei, M., Manteghi, F., Shokrollahi, A., Derki, S., Ghadermazi, M., Sheshmani, S., Hosseini, H. E., 2010, "Piperazinediium, Zr(IV) and Ce(IV) pyridine-2,6-dicarboxylates: Syntheses, characterizations, crystal structures, ab initio HF, DFT calculations and solution studies", *Polyhedron*, 29, 1453-1464 p
- Ajibade, P.A., Kolawole, G.A., O'Brien, P., Helliwell, M., Raftery, J., 2006, "Cobalt(II) complexes of the antibiotic sulfadiazine, the x-ray single crystal structure of $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_2\text{S})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]$ ", *Inorg. Chim. Acta*, 359, 3111 p.
- Bruker, 2005, *SADABS*, Bruker AXS Inc. Madison, Wisconsin, USA.
- Burdock, G.A., 1996, "Encyclopedia of food and color additives", CRC Press, 3, 1996.
- Buglyo, P., Crans, D.C., Nagy, E.M., Lindo, R.L., Yang, L., Smee, J.J., Jin, W., Chi, L.H., Godzala, M.E., III, Willsky, G.R., 2005, "Aqueous chemistry of the vanadium^{III} (V^{III}) and the V^{III}-diolate systems and a comparison of the effect of three oxidation states of vanadium compounds on diabetic hyperglycemia in rats", *Inorg. Chem.*, 44, 5416-5427 p.
- Büyükkıdan, N., Yenikaya, C., İlkinen, H., Karahan, C., Darcan, C. and Şahin E., 2013, "Synthesis, characterization and antimicrobial activity of a novel proton salt and its Cu(II) complex", *Russian J Coord. Chem.*, 39 (1), 96-104 p.
- Clemente, D.A., Marzotto, A., Valle, G., Visona, C.J., 1999. Synthesis and structure of pseudotetrahedral Co(II) zwitterionic complexes: 4 trichloro(1-methylpiperazin-1-ium-N4)cobalt(II) and trichloro(1,4-dimethylpiperazin-1-ium-N4)cobalt(II), *Polyhedron*, 18, 2749-2757.
- Ciccarese, A., Clemente, D. A., Fanizzi, F. P., Marzotto, A., Vale, G., 1998. Synthesis and molecular structure of N-methylpiperazinium(+1) and N,N'-dimethylpiperazinium(+2) platinum(II) and platinum(IV) complexes Part II., *Inorg. Chim. Acta*, 275-276, 419-426.
- Ciccarese, A., Clemente, D.A., Fanizzi, F.P., Marzotto, A., Valle, G., 1998, Boat versus chair conformation in N-methyl- and N,N'-dimethylpiperazine platinum(II) complexes studied by X-ray analysis. A rare example of metal chelate piperazine: cis-[PtCl₂(Me₂ppz)] Part 1, *Inorg. Chim. Acta*, 275-276, 410-418.
- Chen, X., Wang, Y., Yu, J., Zou, Y., Xu, R., 2004, "(C₆H₁₇N₃)[Zn₄(PO₄)₂(HPO₃)₂]: a new layered zinc phosphate-phosphite templated by 1-(2-Aminoethyl) piperazines", *J. of Solid State Chem.*, 177, 2518-2522.
- Chandra, S. and Kumar, R., 2005, "Spectral studies, cyclic voltammetry and synthesis of cobalt(II) and ruthenium(III) complexes with symmetric and asymmetric ring containing membered N₂S₂, N₄, and N₅ donor macrocyclic ligands", *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Nano-Met. Chem.*, 35, 161 p.
- Chang, H., Fréchet, J.M.J., 1999, "The preparation of hyperbranched aromatic and aliphatic polyether epoxies by chloride-catalyzed proton transfer polymerization from AB_n and A₂ + B₃ monomers", *J Am Chem. Soc.*, 121, 2313 p.
- Cremer, D. and Pople, J.A., 1975, "General definition of ring puckering coordinates", *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 1354 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Cui, S.X., Zhao, Y.L., Zhang, J.P., Liu, Q., Zhang, Y., 2009, "Structural and magnetic properties of metal complexes with pyridine-2,6-dicarboxylate and 5-(4-bromophenyl)-2,4'-bipyridine", *Polyhedron*, 28(5), 980-986 p.
- Eichen, Y., Botoshansky, M., Peskin, U., Scherl, M., Haarer, D., Khatib, S., 1997, "Site-Selective Processes: The Role of Environment in the Control of Proton Transfer Processes in Crystalline Systems of 2-(2,4-Dinitrobenzyl)-3-methylpyridine", *J Am Chem. Soc.*, 119, 7167-7168 p.
- Eshtiagh-Hosseini, H., Yousefi, Z., Shafiee, M., Mirzaei, M., 2010, "Fe(III) and cobalt(II) coordination compounds of 5-bromo-6-methyl-2-morpholinepyrimidinium-4-amine pyridine-2,6-dicarboxylate", *J Coord. Chem.*, 63(18), 3187-3197 p.
- Efthimiadou, E.K., Karaliota, A. and Psomas, G., 2008, "Mononuclear dioxomolybdenum(VI) complexes with the quinolones enrofloxacin and sparfloxacin: synthesis, structure, antibacterial activity and interaction with dna", *Polyhedron*, 27, 349-356 p.
- Derikvand, Z., Aghabozorg, H., Nemati, A., Ghadermazi, M. and Gharamaleki, J.A., 2007, "Tris(piperazinediium) bis[tris(pyridine- 2,6-dicarboxylato)neodymate(III)] 15.33-hydrate", *Acta Cryst.*, E64, m350-m351 p.
- Das, B. and Baruah, J.B., 2011, "Dipicolinato complexes of cobalt(II), copper(II) and zinc(II) with thiamine dications", *Inorg. Chimica Acta*, 372(1), 389-393 p.
- Glaser, R. and Lewis, M., 1999, "Single- and double-proton-transfer in the aggregate between cytosine and guaninediazonium ion", *Org. Lett.* 1 (2), 273-276 p.
- Gong, C. and Fre'chet, J.M.J., 2000, *Macromolecules* 33, 4997.
- Gonzalez, Baro, A.C., Castellano, E.E., Piro, O.E. and Parajon Costa, B.S., 2005, "Synthesis, crystal structure and spectroscopic characterization of a novel bis (oxo-bridged) dinuclear vanadium(V)-dipicolinic acid complex", *Polyhedron*, 24, 49-55 p.
- Hamamcı, S., Yılmaz, V.T., Harrison, W.T.A., 2005, Synthesis, IR Spectra, Thermal Analysis and Crystal Structure of A One-Dimensional Coordination Polymer Containing Both Three- and Four-Coordinate Silver(I) Centers Bridged by Both Saccharinate and N-(2-Hydroxyethyl)piperazine Ligands, *J. of Molecular Struct.*, 734, 191-195 p.
- Hoof, D.L., Tisley, D.G., Walton, R.A., 1973, "Studies on metal carboxylates. Part III. Pyridine-2,6-dicarboxylates of the lanthanides. Synthesis and spectral studies and the X-ray photoelectron spectra of several pyridine carboxylate complexes", *J Chem. Soc., Dalton Trans.*, 200-204 p.
- Hou, Y., Wang, S., Shen, E., Wang, E., Xiao, D., Li, Y., Xu, L., Hu, C., 2004. A novel three-dimensional metal-organic network, $Zn_2(btec)(pipz)(H_2O)(btec=1,2,4,5$ benzenetetracarboxylate, Pipz=piperazine), with blue fluorescent emission, *Inorg. Chim. Acta*, 357, 3155-3161 p.
- Fainerman-Melnikova, M., Clegg, J.K., Pakchung, A.A.H., Jensen, P., Codd, R., 2010, "Structural diversity of complexes between Cu(II) or Ni(II) and endocyclic oxygen- or nitrogen-containing ligands: synthesis, X-ray structure determinations and circular dichroism spectra", *Cryst. Eng. Comm.*, 12(12), 4217-4225 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Kazuhiro, Y., Noriko, Y., Tadayasu, F., Eur. Patent EP0603165, 1994.
- Kirillova, M.V., Da Silva, M.F.C.G., Kirillov, A.M., Da Silva, J.J.R.F., Pombeiro, A.J.L., 2007, "3D hydrogen bonded heteronuclear CoII, NiII, CuII And ZnII aqua complexes derived from dipicolinic acid", *Inorg. Chim. Acta*, 360, 506-512 p.
- Kirillova, M.V., Guedes Da Silva, M.F.C., Kirillov, A.M., Fraústo da Silva, J.J.R., Pombeiro, A.J.L., 2006, "3D hydrogen bonded heteronuclear Co^{II}, Ni^{II}, Cu^{II} and Zn^{II} aqua complexes derived from dipicolinic acid", *Inorg. Chim. Acta*, 360, 506-512 P.
- Kirillova M.V., Kirillov, A.M., Da Silva, M.F.C.G., Kopylovich, M.N., Fraústo da Silva, J.J.R., Pombeiro, A.J.L., 2008, "3D hydrogen bonded metal-organic frameworks constructed from [M(H₂O)₆][M'(dipicolinate)₂].MH₂O (M/M' = Zn/Ni Or Ni/Ni). identification of intercalated acyclic (H₂O)₆/(H₂O)₁₀ clusters", *Inorg. Chim. Acta*, 361, 1728-1737 p.
- Kikuchi, K., Thorn, S.N., Hilvert D., 1996, "Large rate accelerations in antibody catalysis by strategic use of haptenic charge", *J Am Chem. Soc.*, 118, 8184 p.
- Kwak, C.H., Jee, J.E., Pyo, M., Kim, J., Eldik, R.V., 2004. Structure and characterization of non-cyclic tetraaza complexes of copper(II) and their reactions with nitric oxide." *Inorg. Chimica Acta*, 357, 2643-2649.
- Kresge, A.J., Powell, M.F., 1981, "The mechanism of proton transfer from intramolecularly hydrogen-bonded acids. Differences between nitrogen-to-oxygen and nitrogen-to-nitrogen proton transfer", *J Am. Chem. Soc.* 103, 973 p.
- Lampeka, Y.D. and Tsymbal, L.V., 2004, "Framework materials based on azamacrocyclic complexes of transition metals and carboxylates", *Theoretical and Experimental Chemistry*, 40, 6 p.
- Lethbridge, Z.A.D., Congreve, A.F., Esslemont, E., Slawin, A.M.Z., Lightfoot, P., 2003, "Synthesis and structure of three manganese oxalates: MnC₂O₄.2H₂O, [C₄H₈(NH₂)₂][Mn₂(C₂O₄)₃] and Mn₂(C₂O₄)(OH)₂." *J. of Solid State Chem.*, 172, 212-218 p.
- Liu, S.G., Ni, C.L., Li, Y.Z., 2007, "N,N'-Bis(4-methyl-2-benzothiazolyl)pyridine-2,6-dicarboxamide N,N-dimethylformamide solvate", *Acta Cryst.*, E63, o1704-o1705 p.
- Liao D. Z., Ma Y., Gao D.Z., Zhang W., Yoshimura K., Jiang Z. H., Yan S.P., 2006, "A novel copper(II)-radical complex with ferromagnetic interaction: Synthesis, crystal structure and magnetic properties", *Inorg. Chimica Acta*, 359, 4655-4659 p.
- Ma C., Li J., Zhang R., Wang D., 2005, "Synthesis and crystal structures of dimethyltin (IV) derivatives with 2,6-pyridinedicarboxylic acid", *Inorg. Chimica Acta*, 358, 4575-4580 p.
- MacDonald, J. C., Dorrestein, P. C., Pilley, M.M., Foote, M.M., Lundburg, J.L., Henning, R. W., Schultz, A.J., Manson, J. L., 2000, "Design of layered crystalline materials using coordination chemistry and hydrogen bonds", *J Am Chem. Soc.*, 122, 11692-11702 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Madhab C. Das, Shubhra B. Maity, Parimal K., Bharadwaj, 2009, "Supramolecular association of water molecules forming discrete clusters in the voids of coordination polymers" *Current Opinion In Solid State And Materials Science*, 13, 76–90 p.

Marzotto, A., Clemente, D.A., Benetollo, F., Vale, G., 2001. Piperazine (and derivatives) Copper(II) compounds: 1,4-dimethylpiperazin-1,4-ium tetrachlorocuprate(II) and Cu-N bond formation in trichloro(1-methylpiperazin-1-ium-N4)copper(II) and trichloro(1,4-dimethylpiperazin-1-ium-N4)copper(II). *Polyhedron*, 20, 171–177 p.

Murakami, K., Tanemura, Y., Yoshino, M., 2003, "Dipicolinic acid prevents the copper-dependent oxidation of low density lipoprotein", *J Nutr. Biochem.*, 14, 99-103 p.

Morimoto, I. and Tanaka, S., 1963, "Spectrophotometric determination of iron with 2,6-pyridinedicarboxylic acid and 2,4,6-pyridinetricarboxylic acid", *Anal. Chem.*, 35, 141-144 p.

Massoud, S.S. and Mautner, F.A., 2004. Synthesis, characterization, and crystal structure of 1,4-bis(3-aminopropyl)piperazineperchloratocopper(II) perchlorate. *Inorg. Chem. Communications*, 7, 559–562 p.

Moghimi, A., Alizadeh, R., Shokrollahi, A., Aghabozorg, H., Shamsipur, M., Shokravi, A., 2003, "First anionic 1,10-phenanthroline-2,9-dicarboxylate containing metal complex obtained from a novel 1:1 proton–transfer compound: synthesis, characterization, crystal structure, and solution studies", *Inorg. Chem.*, 42(5), 1616-1624 p.

Moghimi, A., Sharif, M.A., Shokrollahi, A., Shamsipur, M., Aghabozorg, H., *Anorg. Z.*, 2005, "A novel proton transfer compound containing 2, 6-pyridinedicarboxylic acid and creatinine and its zinc(II) complex- synthesis, characterization, crystal structure, and solution studies", *Allg. Chem.*, 631, 902-908 p.

Moghimi, A., Sheshmani, S., Shokrollahi, A., Aghabozorg, H., Shamsipur, M., Kickellbick, G., Carla Aragoni, M., Lippolis, V., 2004, "A Novel Proton Transfer Self-Associated Compound from Dipicolinic Acid and Guanidine and Its Cadmium(II) Complex: Synthesis, Characterization, Crystal Structure, and Solution Studies", *Anorg. Z., Allg. Chem.*, 630, 617-624 p.

Moghimi, A., Aghabozorg, H., Soleimannejad, J., Ramezanipour, F., 2005, "Guanidinium 4-hydroxypyridinium-2,6-dicarboxylate", *Acta Cryst. E* 61, o442-o444 p.

Nawar, N. and Hosny, N.M., 1999, "Transition Metal Complexes of 2-Acetylpyridine o-Hydroxybenzoylhydrazone (APo-OHBH): Their Preparation, Characterisation and Antimicrobial Activity." *Chem. Pharm. Bull.*, 47(7), 944-949 p.

Nie, F.M., Dong Z.Y., Lu F., Li G.-X., 2010, "Synthesis, structures, and magnetic properties of two pyrazolato-bridged trinuclear copper(II) complexes", *Journal Of Coordination Chemistry*, 63, 4259, 4270 p.

Nogami, M., Daiko, Y., Akai T., Kasuga, T., 2001, "Dynamics of Proton Transfer in the Sol–Gel-Derived P₂O₅–SiO₂ Glasses", *J. Phys. Chem. B* 105, 4653 p.

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", *Inorg. Chim. Acta*, 363(12), 2971-2976 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Ratilainen, J., Airola, K., Fröhlich, R., Nieger, M., Rissanen, K., 1999, "Synthesis of a tetradentate piperazine ligand and a structural study of its coordination compounds", *Polyhedron*, 18, 2265–2273 p.
- Sakurai, H., Koyima, Y., Yoshikawa, Y., et al., 2002, "Antidiabetic Vanadium(IV) And Zinc(II) Complexes", *Coord. Chem. Rev.*, 226, 187-198 p.
- Sheldrick, G. M., 2008, "A short history of SHELX", *Acta Cryst. A*64, 112-122 p.
- Semo, N., Osheroff, M.A., Koski, W.S., 1983, "Proton transfer from the formyl and isoformyl positive ions to acetylene", *J. Phys. Chem.* 87, 2302 p.
- Soleimannejad, J., Aghabozorg, H., Mohammadzadeh, Y., Nasibipour, M., Sheshmani, S., Shokrollahi, A., Karami, E., Shamsipur, M., 2011, "Different complexation behavior of Fe(III), Co(II) and Ni(II) with pyridine-2,6-dicarboxylic acid and 4,4-bipyridine adduct: syntheses, crystal structures and solution studies", *J. of the Iran Chem. Society*, 8(1), 247-264 p.
- Soleimannejad, J., Aghabozorg, H., Nakhjavan, B., Gharamaleki, J.A. and Ramezanipour, F., 2007, "Tris(1,10-phenanthroline) tris(pyridine-2,6-dicarboxylate)yttriate(III) dimethyl sulfoxide solvate pentahydrate", *Acta Cryst.*, E63, m3170-m3171
- Sheu, C., Sawyer, D.T., 1990, "Activation of dioxygen by bis[(2-carboxy-6-carboxylato)pyridine]iron(II) for the bromination (via BrCCl_3) and monooxygenation (via PhNHNHPh) of saturated hydrocarbons: reaction mimic for the methane monooxygenase proteins", *J Am. Chem. Soc.*, 112, 8212-8214 p.
- Suen, M.C., Keng, T.C., Wang, J.C., 2002, "One-dimensional structures of zinc(II) and cobalt(II) coordination complexes $[\text{Zn}(\text{NCS})_2(\text{PPz})]_n$ and $[\text{CoCl}_2(\text{PPz})]_n$ (PPz=piperazine)" *Polyhedron*, 21, 2705-2710 p.
- Tamaki, H., Zhong Z.J., Matsumoto, N., Kida S., Koikawa M., Achiwa N., Hashimoto, Y., Okawa H., 1992, "Design of metal-complex magnets. Syntheses and magnetic properties of mixed-metal assemblies $\{\text{NBu}_4[\text{M}(\text{ox})_3]\}\text{X}$ (NBu_4^+ = tetra(n-butyl)ammonium ion; ox^{2-} = oxalate ion; $\text{M} = \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$)", *J. Am. Chem. Soc.* 114, 6974-6979 p.
- Tarkka, R.M., Zhang, X., Jenekhe, S.A., 1996, "Electrically Generated Intramolecular Proton Transfer: Electroluminescence and Stimulated Emission from Polymers", *J. Am. Chem. Soc.* 118, 9438 p.
- Uçar İ., Bulut A. ve Büyükgüngör O., 2007, "Synthesis, crystal structure, EPR and electrochemical studies of copper(II) dipicolinate complex with 2,20-dipyridylamine ligand", *J. Phys.Chem. Solids*, 68, 2271-2277 p.
- Yesilel, O.Z., Kastan, G., Darcan, C., et al., 2010, "Syntheses, thermal analyses, crystal structures and antimicrobial properties of silver(I)-saccharinate complexes with diverse diamine ligands", *Inorg.Chim. Acta*, 363, 1849-1858 p.
- Yesilel, O.Z., Mutlu, A., Darcan, C., and Buyukgungor, O., 2010, "Syntheses, structural characterization and antimicrobial activities of novel cobalt-pyrazine-2,3-dicarboxylate complexes with *n*-donor ligands", *J. Mol. Struct.*, 964, 39.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Yenikaya, C., Poyraz, M., Sarı, M., Demirci, F., İlkimen, H., Büyükgüngör, O., 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, 3526-3532 p.

Yenikaya, C., Büyükkıdan, N., Sarı, M., Keşli, R., İlkimen, H., Bülbül, M., Büyükgüngör, O., 2011, "Synthesis characterization and biological evaluation of a novel Cu(II) complex with the proton transfer salt of 2,6-pyridinedicarboxylic acid and 2-amino-4-methylpyridine", *J. Coord. Chem.*, 64:19, 3353-3365 p.

Zhang, H., Cai, J., Feng, X.L., Liu, J.Z., Ji, L.N., 2001, "Assembly of tris(2-aminoethyl)amines and its unusual conversion by silver(I) ions" *Inorg. Chem. Communications*, 4, 241-244 p.

Zhao, X.J., Du, M., Wang, Y., Bu, X.H., 2004, Formation of cobalt(II)-piperazine supramolecular systems under different organic acid mediums: synthesis, characterization and crystal structures, *J. Molecular Struct.*, 692, 155-161 p.

Zhao, Z., He, X., Zhao, Y., Shao, M., Zhu, S., 2009, "Coordination polymer based on Cu(II), Co(II) and 4,4'-bipyridine-2,6,2',6'-tetracarboxylate: synthesis, structure and adsorption properties", *Dalton Transactions*, 15, 2802-2811 p.

Zhu, A., Wang, B., White, J.O., Drickamer, H.G., 2004, "The effects of pressure on the intramolecular proton transfer and charge transfer of 4'-N-dimethylamino-3-hydroxyflavone", *J. Phys. Chem.*, B 108, 891 p.

EKLER

EK 1. Komplekslerin H-bağı Verileri

1. (H₂ppz)[Co(dipic)₂].6H₂O (3) kompleksine ait hidrojen bağı verileri (Å, °).

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
N3-H33A...O14	0.84(3)	1.87(3)	2.686(2)	163(3)
N3-H33B...O15 ⁱ	0.89(2)	1.89(2)	2.769(2)	166(2)
N4-H44...O12 ⁱⁱ	0.89(2)	1.83(2)	2.695(2)	163(2)
O9-H9...O8 ⁱⁱⁱ	0.82	1.90	2.710(2)	169
O10-H10A...O4 ^{iv}	0.79(4)	2.00(4)	2.779(2)	173(3)
O10-H10B...O11 ^{iv}	0.76(3)	2.01(3)	2.763(2)	170(3)
O11-H11A...O12 ^v	0.78(3)	2.08(3)	2.823(2)	159(3)
O11-H1B...O7 ^{vi}	0.79(3)	2.00(3)	2.785(2)	173(2)
O12-H12A...O13	0.75(3)	1.98(3)	2.722(3)	173(3)
O12-H12B...O5	0.77(3)	1.92(3)	2.671(2)	169(4)
O13-H13B...O15 ^{vii}	0.78(3)	2.04(4)	2.797(3)	162(4)
O14-H14A...O8 ^v	0.77(4)	2.10(4)	2.818(2)	157(4)
O14-H14B...O3 ⁱⁱ	0.80(4)	1.89(4)	2.693(3)	177(3)
O15-H15C...O4 ⁱⁱ	0.85(3)	1.93(3)	2.767(2)	165(2)
O15-H15D...O1	0.84(3)	1.89(3)	2.713(2)	169(4)
C5-H5...O11	0.93	2.52	3.413(2)	160
C12-H12...O3 ^{viii}	0.93	2.45	3.281(2)	148
C15-H15B...O2 ⁱ	0.97	2.51	3.444(2)	161
C16-H16a...O10	0.97	2.50	3.187(3)	128
C17-H17A...O6 ⁱⁱ	0.97	2.59	3.536(2)	166
C18-H18B...O5 ^{ix}	0.97	2.38	3.171(3)	138

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

2. (H₂ppz)[Ni(dipic)₂].6H₂O (**4**) kompleksine ait hidrojen bağı verileri (Å, °).

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
N3-H33A...O11 ⁱ	0.84(2)	1.96(2)	2.774(2)	163(2)
N3-H33B...O12 ⁱ	0.87(2)	1.81(2)	2.664(2)	166(2)
N4-H44...O14 ⁱⁱ	0.89(2)	1.82(2)	2.689(2)	162(2)
O9-H9...O8 ⁱⁱⁱ	0.82	1.90	2.710(2)	171
O10-H10A...O1 ^{iv}	0.82(2)	1.99(2)	2.792(2)	166(3)
O10-H10B...O13	0.72(3)	2.05(3)	2.769(3)	174(3)
O11-H11A...O1 ^{iv}	0.80(3)	1.98(3)	2.763(2)	168(2)
O11-H11B...O4 ^v	0.83(3)	1.87(3)	2.689(2)	168(4)
O12-H12A...O2	0.79(4)	1.93(4)	2.716(2)	171(2)
O12-H12B...O13	0.79(3)	2.18(3)	2.852(3)	143(2)
O13-H13A...O14 ^{iv}	0.81(3)	1.96(3)	2.749(3)	168(3)
O14-H14A...O15	0.84(4)	1.94(4)	2.758(2)	166(4)
O14-H14B...O5 ^{vi}	0.80(2)	1.85(2)	2.641(2)	173(3)
O15-H15C...O10 ^{iv}	0.78(4)	2.05(4)	2.799(2)	161(4)
O15-H15D...O7 ^{vii}	0.88(3)	1.89(3)	2.764(2)	172(2)
C3-H3...O15	0.93	2.50	3.375(2)	158
C12-H12...O2 ⁱⁱⁱ	0.93	2.43	3.268(2)	149
C15-H15B...O5	0.97	2.40	3.152(2)	134
C16-H16A...O6 ⁱ	0.97	2.58	3.519(2)	162
C17-H17A...O10 ⁱ	0.97	2.55	3.235(2)	128
C18-H18B...O3 ^{viii}	0.97	2.50	3.425(2)	159

Simetri Kodları (i) $x, \frac{1}{2}-y, z-\frac{1}{2}$, (ii) $x, y, z-1$, (iii) $-x, -y, -z$, (iv) $1-x, -y, 1-z$, (v) $x+1, -y+\frac{1}{2}, z+\frac{1}{2}$, (vi) $x, -y+\frac{1}{2}, z+\frac{1}{2}$, (vii) $-x, -y, 1-z$, (viii) $x+1, y, z$.

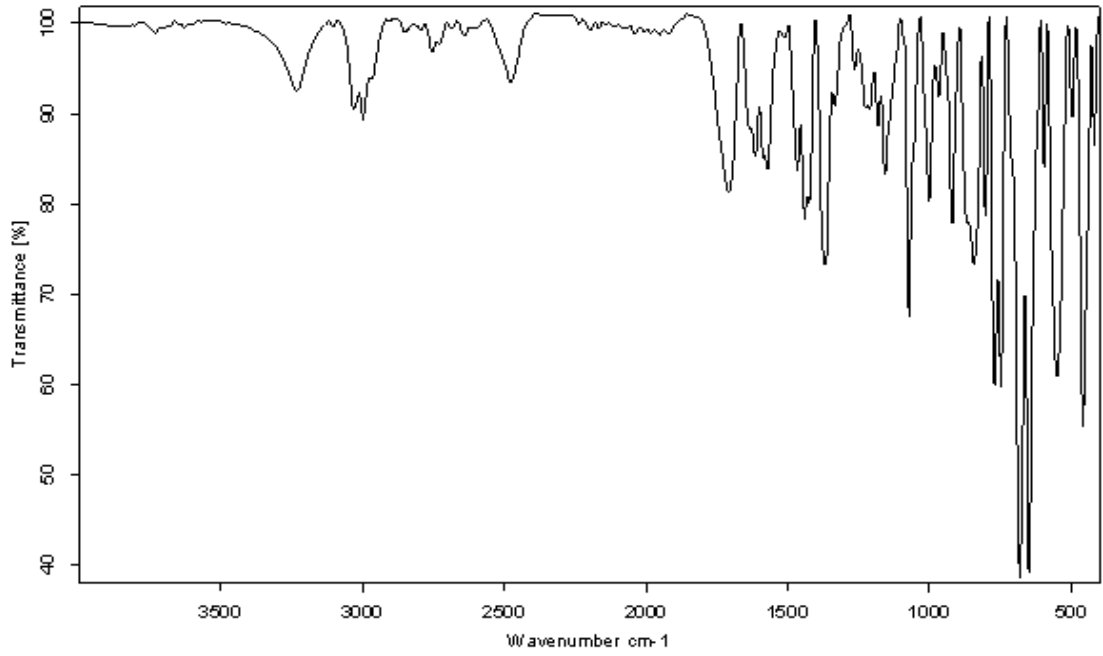
3. (H₂ppz)[Zn(dipic)₂].6H₂O (**6**) kompleksine ait hidrojen bağı verileri (Å, °).

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
N3-H33A...O12 ⁱ	0.86(2)	1.92(2)	2.767(2)	169(2)
N3-H33B...O13 ⁱⁱ	0.84(2)	1.87(3)	2.684(2)	164(2)
N4-H44...O14 ⁱⁱⁱ	0.90(2)	1.83(2)	2.702(2)	163(2)
O9-H9...O4 ⁱⁱⁱ	0.82	1.90	2.709(2)	168
O10-H0A...O14 ^{iv}	0.77(4)	2.11(4)	2.833(2)	155(4)
O10-H0B...O3 ^{iv}	0.79(2)	1.99(2)	2.775(2)	173(3)
O11-H1A...O12	0.71(3)	2.15(3)	2.807(3)	152(4)
O11-H1B...O15 ^v	0.72(4)	2.31(4)	2.763(2)	122(5)
O12-H2A...O5	0.83(3)	1.92(2)	2.728(2)	168(3)
O13-H3A...O4 ^{vi}	0.77(3)	2.08(3)	2.799(2)	155(3)
O13-H3B...O7 ^{vii}	0.81(3)	1.89(3)	2.692(2)	176(2)
O14-H4A...O11 ^{viii}	0.72(4)	2.00(4)	2.717(3)	167(4)
O14-H4B...O1 ^{ix}	0.77(2)	1.93(2)	2.683(2)	167(3)
O15-H5C...O8 ^x	0.73(2)	2.05(2)	2.775(2)	172(3)
O15-H5D...O10 ^{xi}	0.72(4)	2.05(4)	2.760(2)	168(4)
C5-H5...O7 ^{xii}	0.93	2.44	3.263(2)	148
C12-H12...O10 ^{xiii}	0.93	2.52	3.410(2)	159
C15-H15A...O1 ^{xiv}	0.97	2.38	3.173(2)	139
C16-H16B...O2 ^{xv}	0.97	2.56	3.515(2)	167
C17-H17B...O15 ⁱⁱⁱ	0.97	2.49	3.177(2)	127
C18-H18A...O6 ⁱ	0.97	2.50	3.435(2)	162

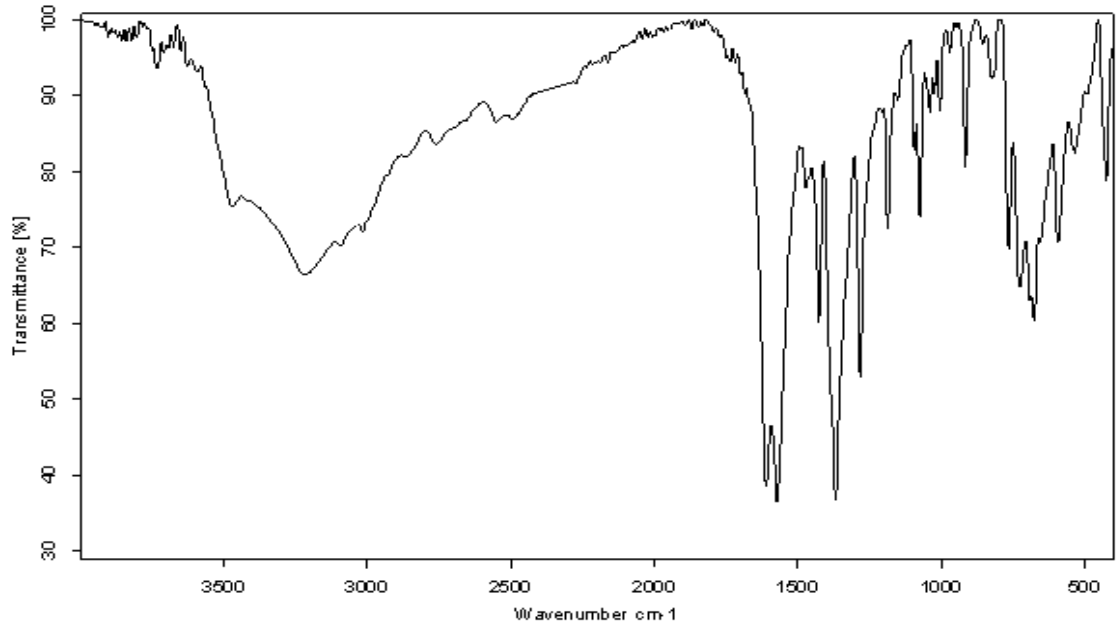
Simetri kodları: (i): x, y, 1+z, (ii): x, ½-y, ½+z, (iii) 1-x, 1-y,1-z, (iv) 1-x, y-½, +½-z, (v) x, y-1, z, (vi) 1-x, 1-y, -z, (vii) x-1, y, z, (viii) 1-x, y+½, ½-z, (ix) 2-x, y+½, ½-z, (x) x-1, 3/2-y, z-½, (xi) x, y+1, z, (xii) 2-x, 1-y, -z, (xiii) x+1, ½-y, ½+z, (xiv) x-1, y, z+1, (xv) x-1, ½-y, z+½.

EK 2. Sentezlenen Bileşiklerin FT-IR Spektrumları

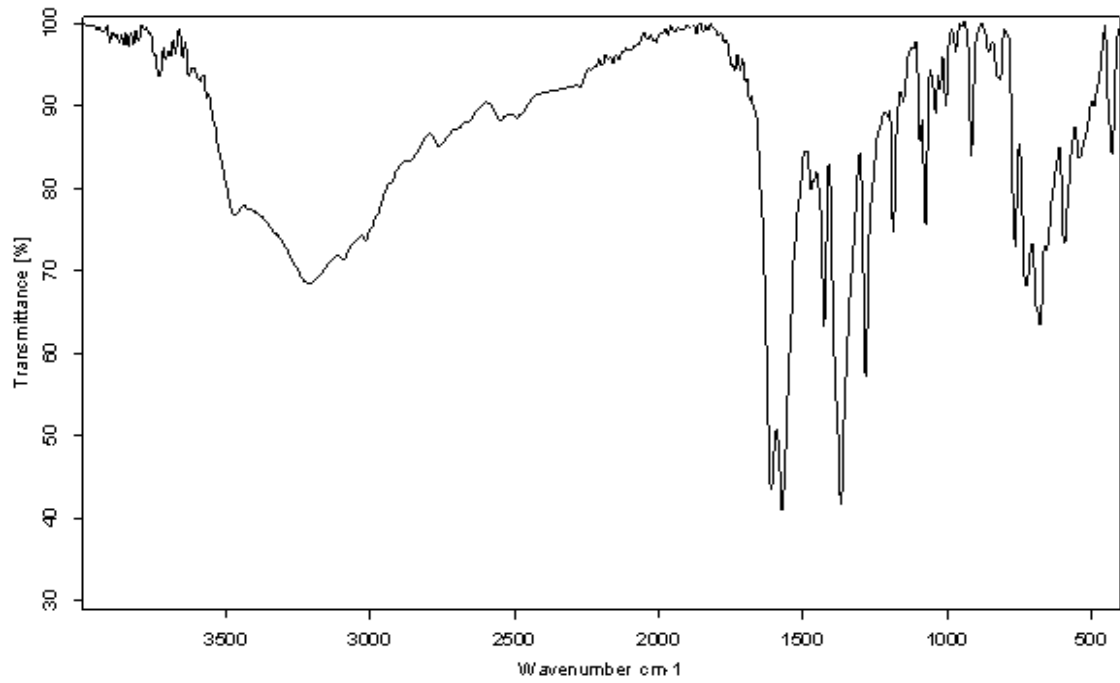
1. $(H_2ppz)(Hdipic)_2$ (1) ligandının IR spektrumu



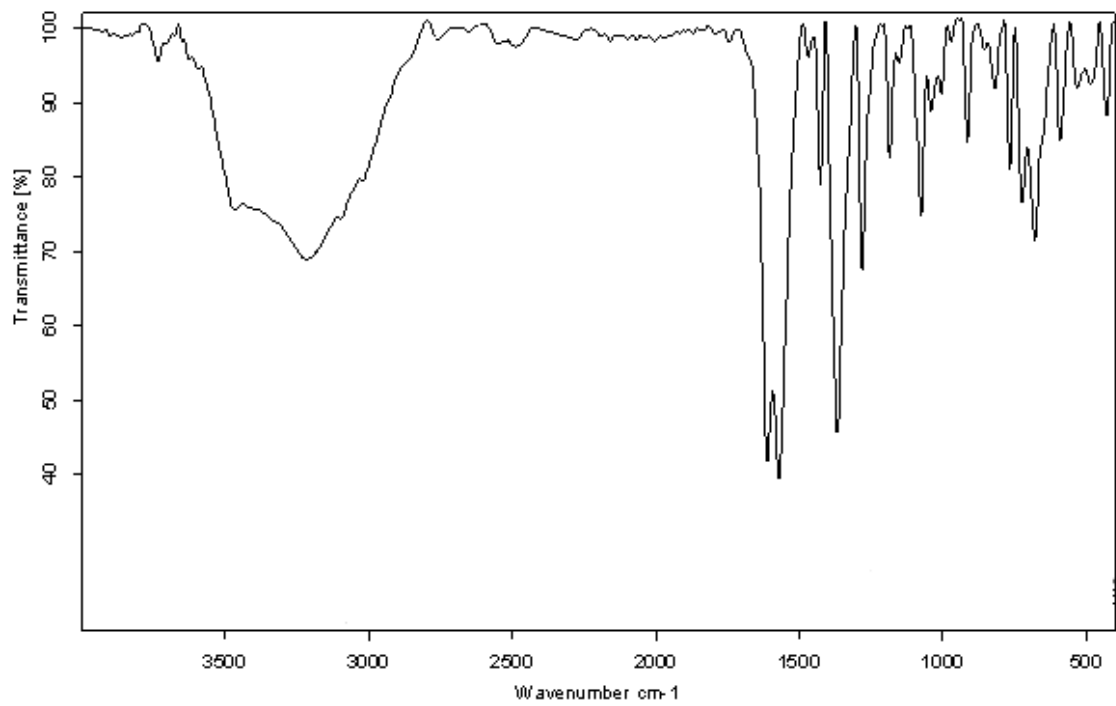
2. $[(H_2ppz)[Co(dipic)_2].6H_2O$ (3) kompleksinin IR spektrumu



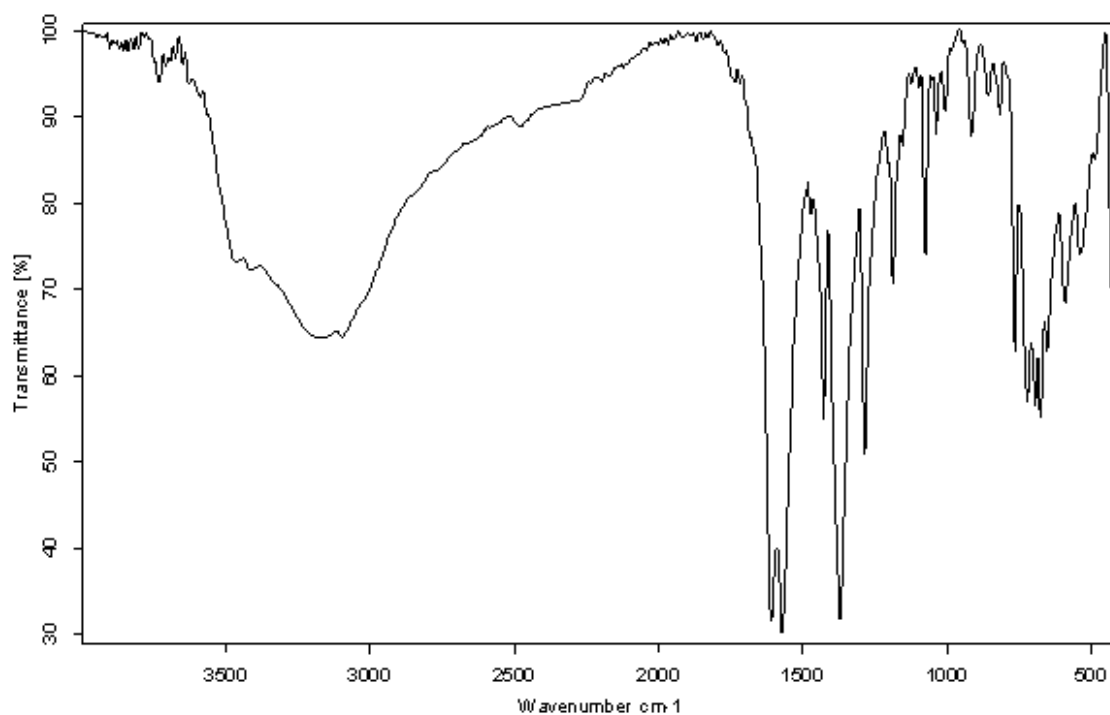
3. $[(H_2ppz)[Ni(dipic)_2] \cdot 6H_2O$ (4) kompleksinin IR spektrumu



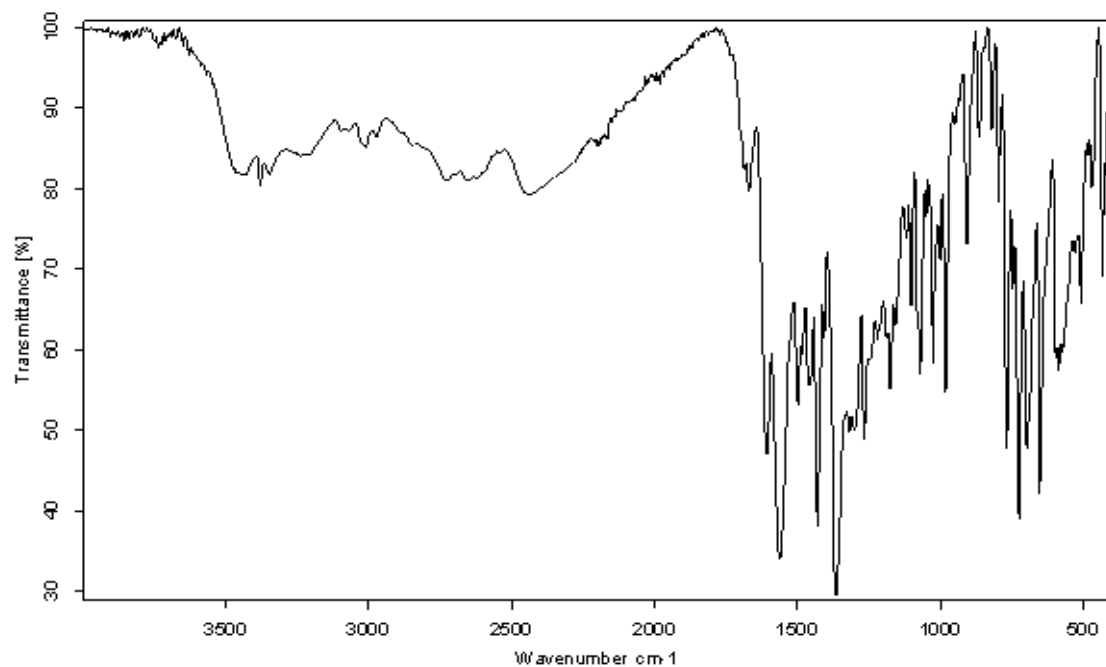
4. $[(H_2ppz)[Cu(dipic)_2] \cdot 6H_2O$ (5) kompleksinin IR spektrumu



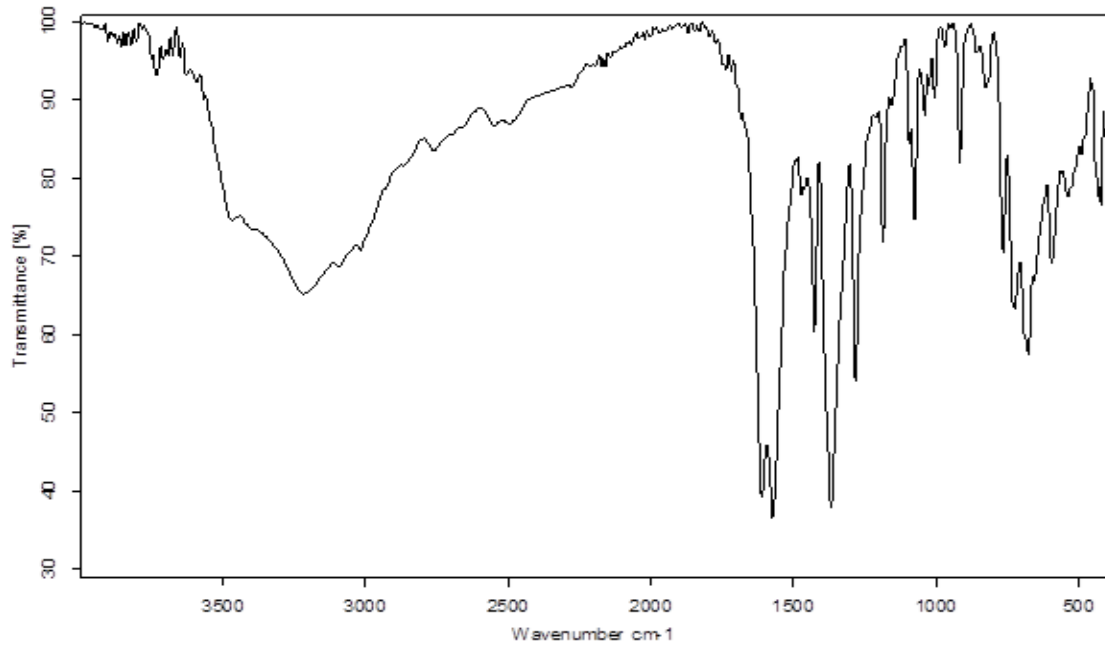
5. $[(H_2ppz)[Zn(dipic)_2] \cdot 6H_2O$ (**6**) kompleksinin IR spektrumu



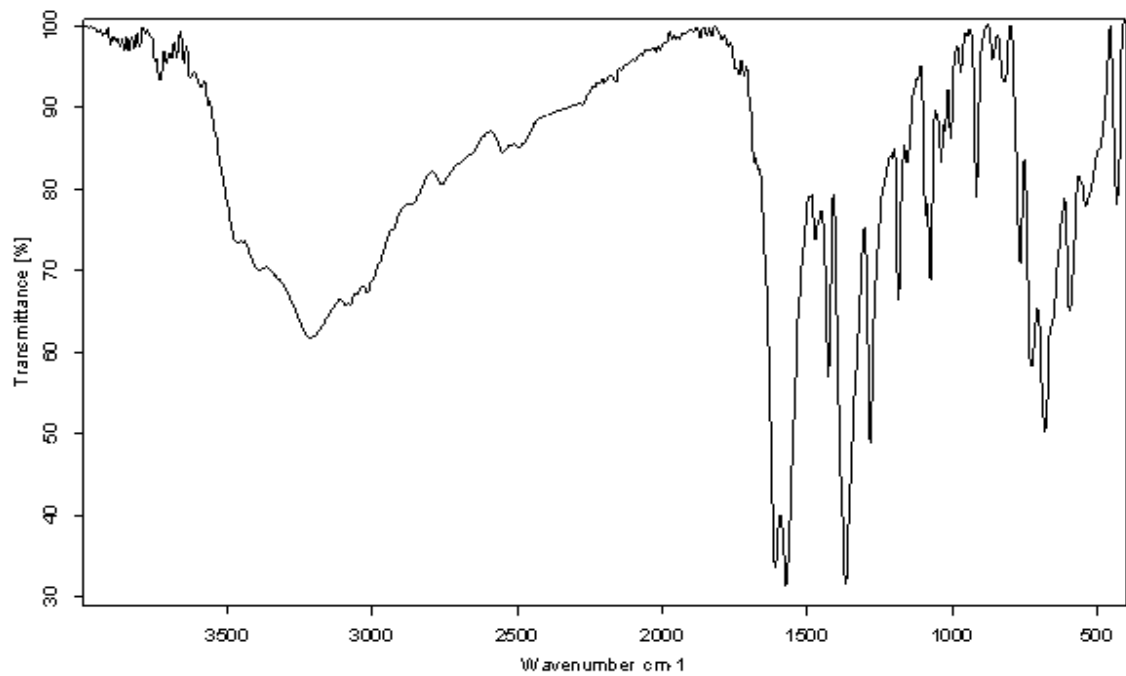
6. $(H_2Meppz)(dipic)$ (**2**) ligandının IR spektrumu



7. $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ni}(\text{dipic})_2] \cdot (\text{Meppz}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (7)

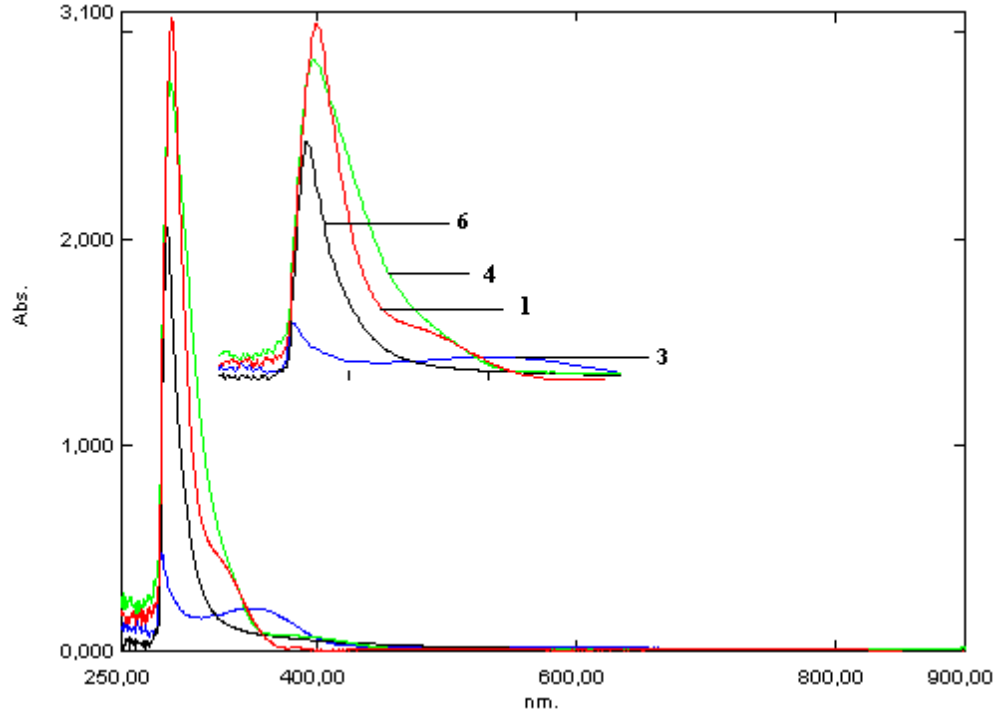


8. $[\text{H}_2\text{Meppz}][\text{Cu}(\text{dipic})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (8) kompleksinin IR spektrumu

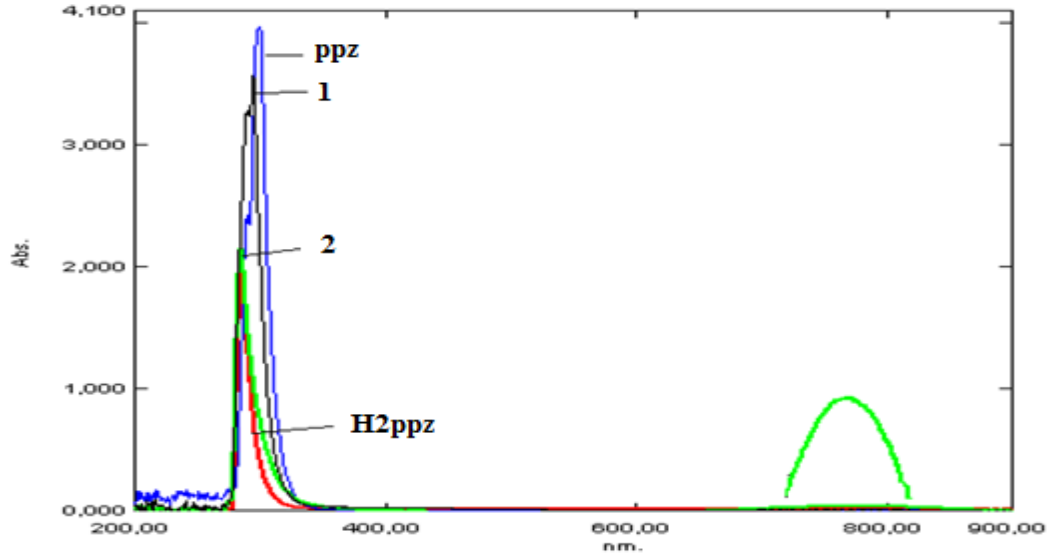


EK 3. Sentezlenen Bileşiklerin UV-Vis Spektrumları

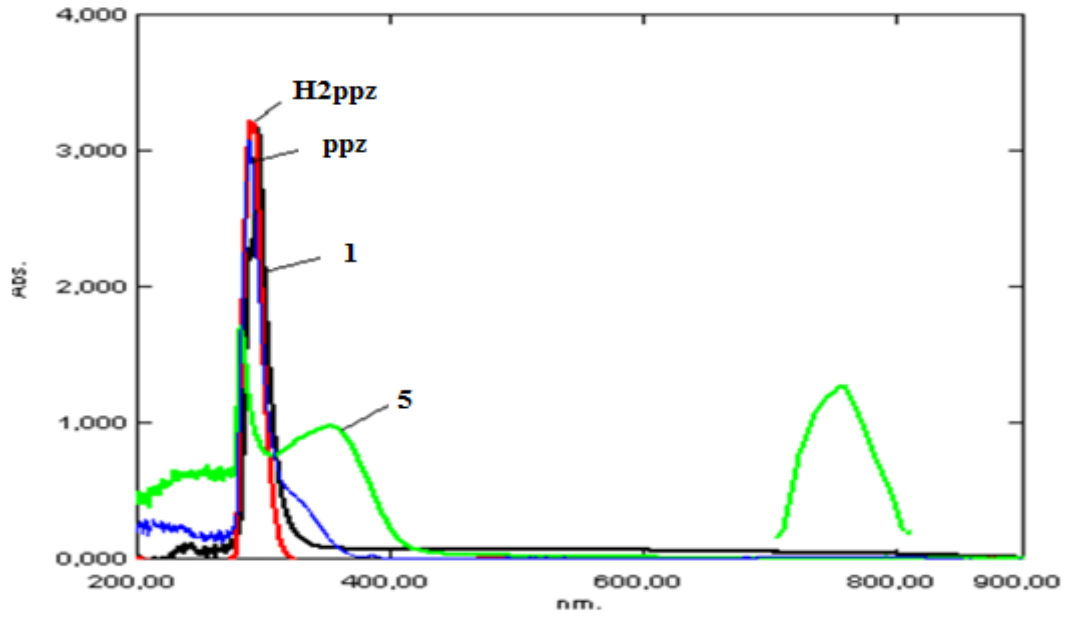
1. Serbest ligand (1) ve komplekslerinin (3, 4 ve 6) DMSO çözeltisinde alınmış UV spektrumlar



2. Serbest ligandlar (**1**, **H₂dipic** ve **ppz**) ve kompleksin (**5**) su içerisinde (a) ve DMSO çözeltisinde (b) alınmış UV spektrumları

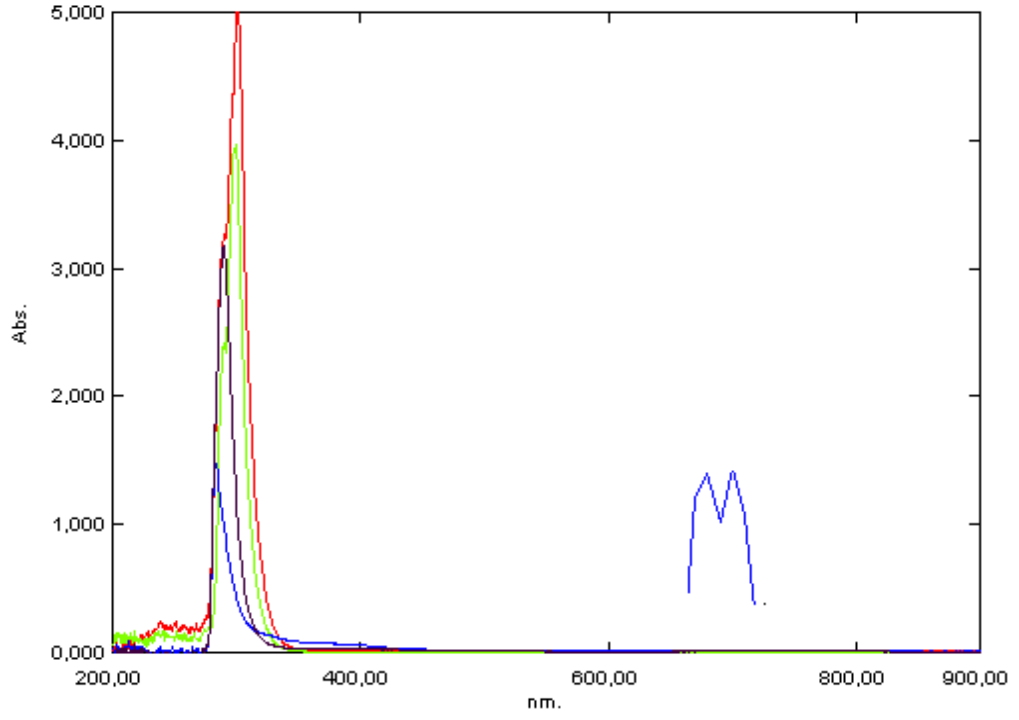


(a)

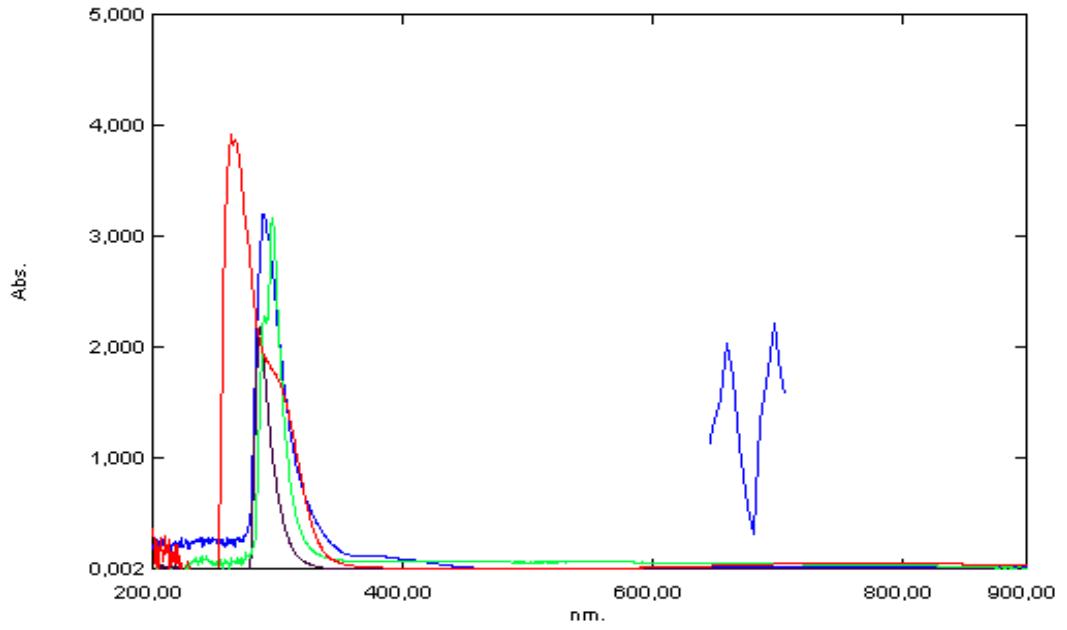


(b)

3. Serbest ligandlar (**2**, **H₂dipic**, **Meppz**) ve kompleksin (**7**) su içerisinde (a) ve DMSO çözeltisinde (b) alınmış UV spektrumları

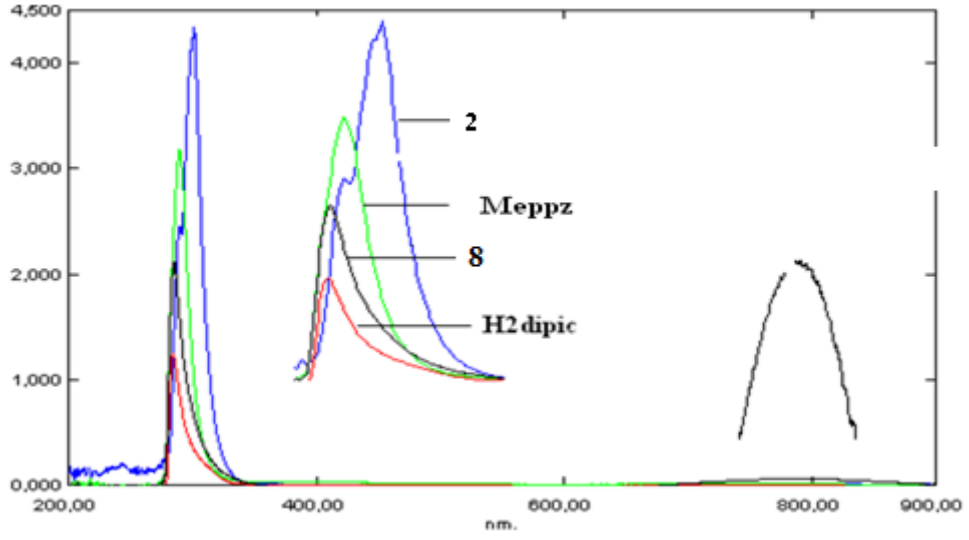


(a)

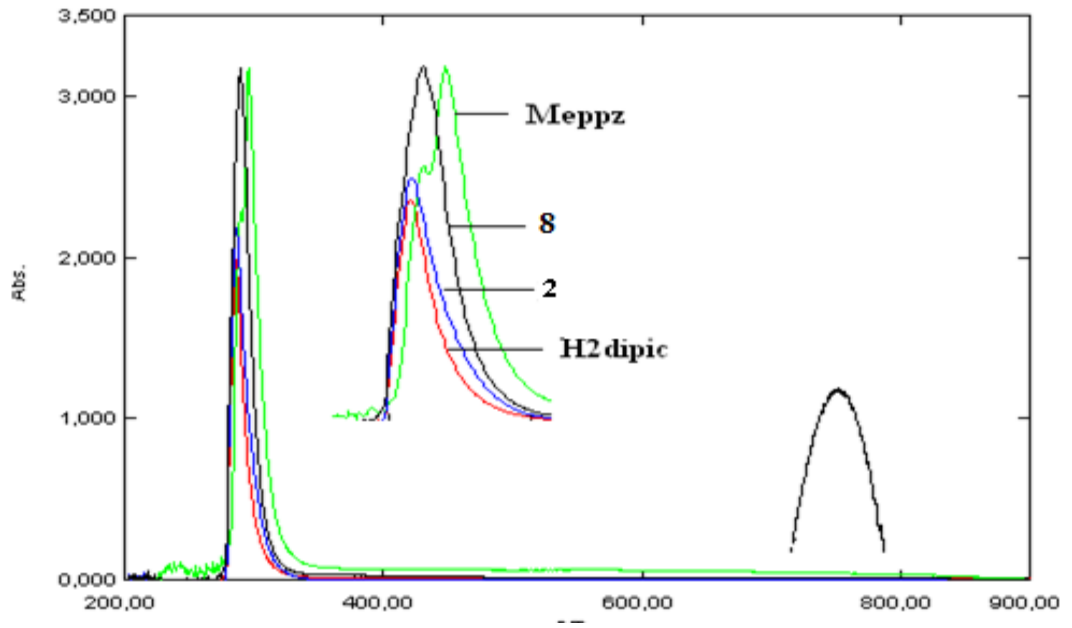


(b)

4. Serbest ligandlar (**2**, **H₂dipic**, **Meppz**) ve kompleksin (**8**) su içerisinde (a) ve DMSO çözeltisinde (b) alınmış UV spektrumları



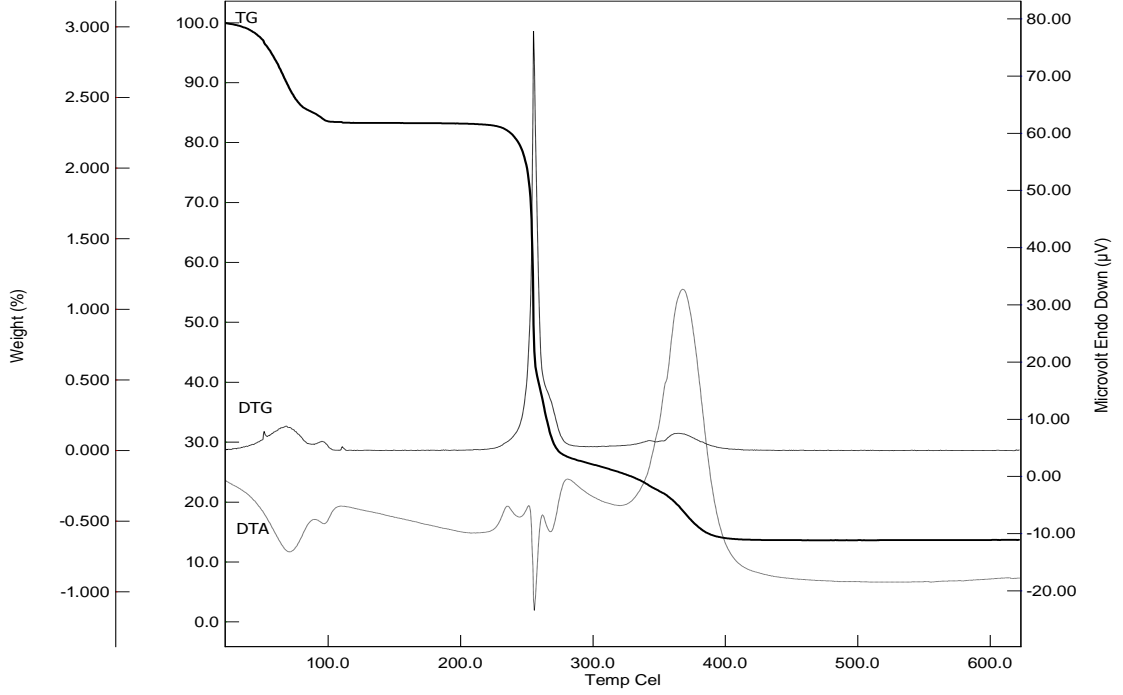
(a)



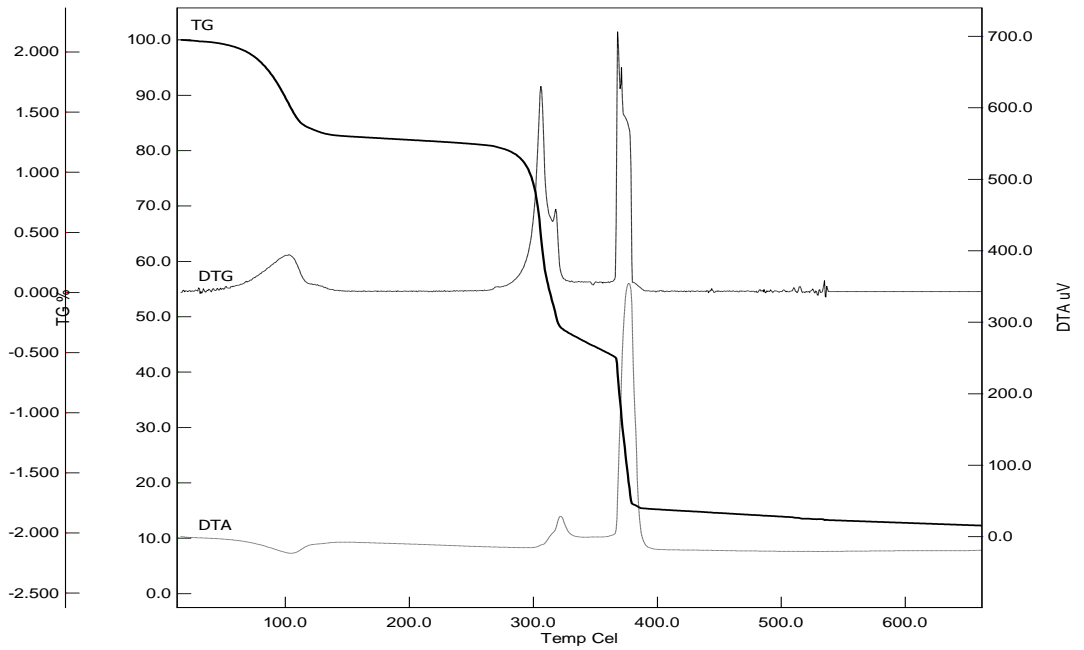
(b)

EK 4. Sentezlenen Komplekslerin DTA-TGA Grafikleri

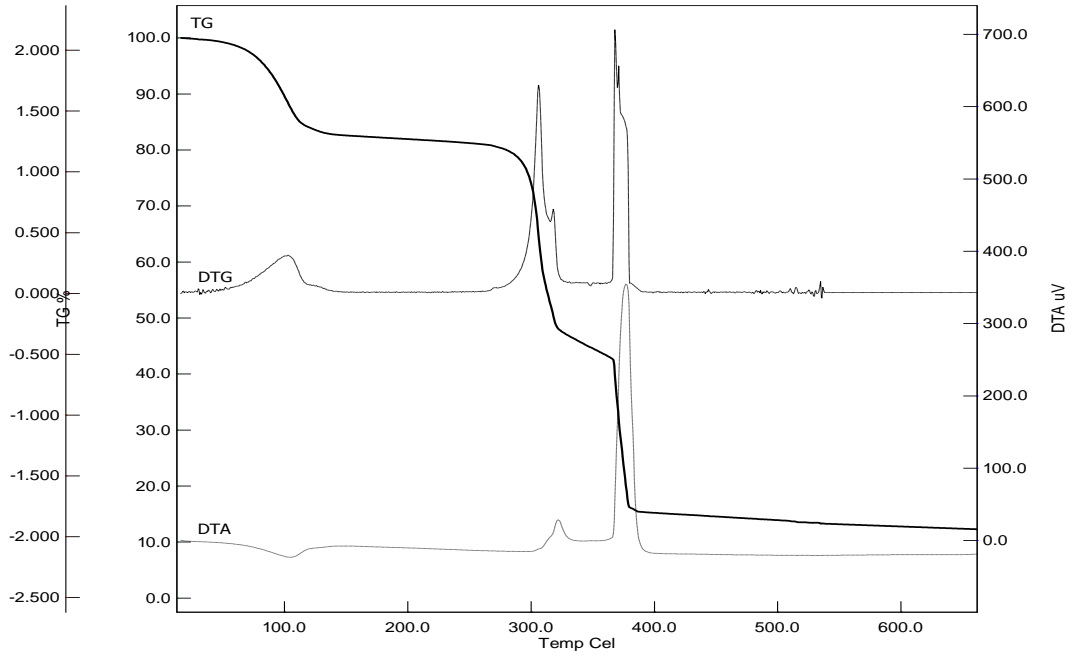
1. $(H_2ppz)[Co(dipic)_2] \cdot 6H_2O$ (3) kompleksinin DTA-TGA grafiği



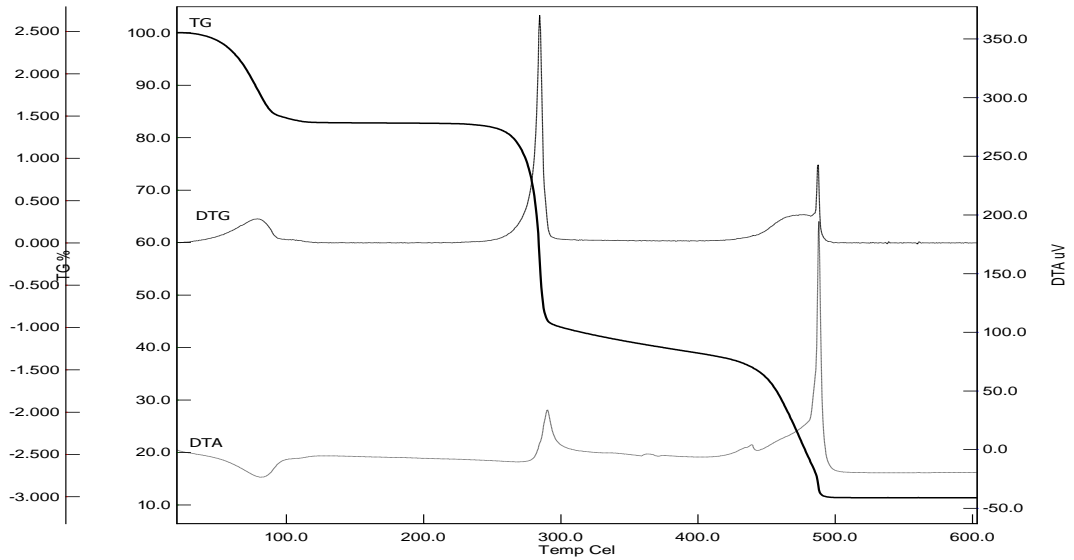
2. $(H_2ppz)[Ni(dipic)_2] \cdot 6H_2O$ (4) kompleksinin DTA-TGA grafiği



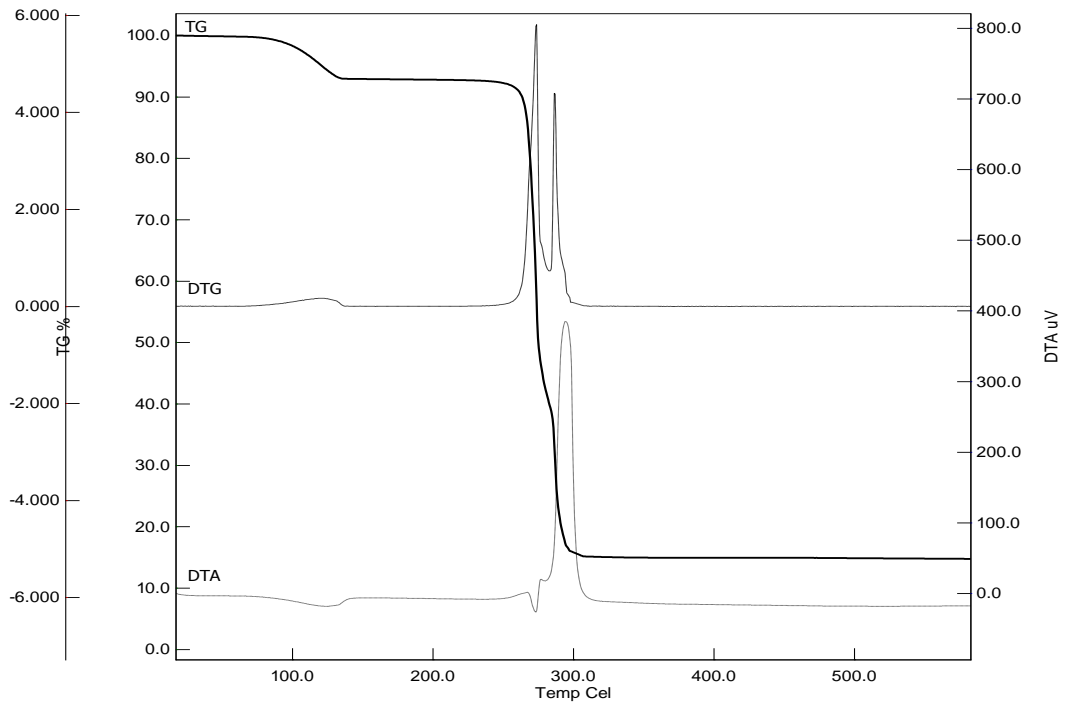
3. $(\text{H}_2\text{ppz})[\text{Cu}(\text{dipic})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (5) kompleksinin DTA-TGA grafiği



4. $(\text{H}_2\text{ppz})[\text{Zn}(\text{dipic})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (6) kompleksinin DTA-TGA grafiği



5. $[H_2Meppz][Cu(dipic)_2] \cdot 2H_2O$ (**8**) kompleksinin DTA-TGA grafiği



Synthesis, Characterization, and Antimicrobial Activity of a Novel Proton Salt and Its Cu(II) Complex¹

N. Büyükkıdan^{a,*}, C. Yenikaya^a, H. İlkimen^a, C. Karahan^a, C. Darcan^b, and E. Şahin^c

^aDepartment of Chemistry, Faculty of Art and Sciences, Dumlupınar University, Kütahya, 43100 Turkey

^bDepartment of Biology, Faculty of Art and Sciences, Dumlupınar University, Kütahya, 43100 Turkey

^cDepartment of Chemistry, Faculty of Sciences, Atatürk University, Erzurum, Turkey

*e-mail: nsakarya@dumlupinar.edu.tr

Received June 7, 2011

Abstract—A novel proton transfer compound (H₂Ppz)(HDipic)₂ (I) obtained from 2-(piperazin-1-yl)ethanol (Ppz) and pyridine-2,6-dicarboxylic acid (H₂Dipic) and its Cu(II) complex (H₂Ppz)[Cu(Dipic)₂] · 6H₂O (II) have been prepared and characterized by elemental, spectral (¹H and ¹³C NMR, IR and Uv-Vis) and thermal analyses. Magnetic measurement and single crystal X-ray diffraction methods have also been applied for compound II. The molecular structure of II consists of one 1-(2-hydroxyethyl)piperazine-1,4-dium cation, one bis(pyridinium-2,6-dicarboxylate)Cu(II) anion and six uncoordinated water molecules. In complex II, the copper ion coordinates to two oxygen and one nitrogen atoms of two pyridine-2,6-dicarboxylate molecules forming an octahedral conformation. Furthermore, the synthesised compounds (I and II) were screened for their antimicrobial activities against Gram (–) (*Escherichia coli* and *Pseudomonas aeruginosa*) and Gram (+) (*Staphylococcus aureus* and *Bacillus cereus*). The results were reported, discussed and compared with the corresponding starting materials (H₂Dipic and Ppz).

DOI: 10.1134/S1070328412100028

INTRODUCTION

Pyridine-2,6-dicarboxylic acid (or dipicolinic acid) (H₂Dipic) forms stable chelates with simple metal ions and oxometalocations and can display widely varying coordination behaviour, functioning as a multidentate ligand. Dipicolinates (Dipic) commonly coordinate to transition metals by either carboxylate bridges between metal centers, to form polymeric or dimeric complexes [1–3], or by tridentate (O,N,O') chelation to one metal ion [4, 5]. The dipicolinic ligand with Cu²⁺ ions commonly has one or two coordination modes. In one coordination mode, a single planar Dipic ligand binds in the equatorial plane of a Cu²⁺ cation and other ligands such as H₂O or pyridine based heterocycles occupy the remaining sites, thereby forming a square planar or square pyramidal coordination geometry [6]; or two planar Dipic molecules coordinate perpendicularly generating a distorted octahedral coordination geometry [7].

In the antimicrobial agent production in the recent studies, metal ions, such as Cd²⁺, Pd²⁺, Pt²⁺, Ag⁺, Au⁺, and bio cations, such as Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Fe³⁺, Cr³⁺, Mn³⁺, Zn²⁺, were determined and shown high activity to inhibit the development of bacterial resistance [8, 9]. Many papers that describe antimicrobial properties of H₂Dipic have appeared in recent years [8, 10–12]. Metal complexes of H₂Dipic and some of

their derivatives have also been used for new pharmaceutical compounds [13, 14]. Metal ions have an effect by exchange of the metals or by disturbing to the internal and external coordination of active region to the structural integrity of enzymes. Metal ions compared to an organic antimicrobial agent provide longer time interaction through strong covalent or ionic bonds with target molecules [15]. The antimicrobial activity of the metal complexes generally depends on the chelation ability of the ligand, the nature of nitrogen donor ligands, the total charge of the complex, the existence and the nature of the metal ion neutralizing the ionic complex and the nuclearity of the metal center in the complex [16]. Cu(II) and Ni(II) complexes of H₂Dipic can act as effective DNA cleaving agents. Also it has been observed that the activity of Mn(II), Fe(II) and Co(II) complexes is lower than that of Cu(II) complex [17]. Antimicrobial activities of a novel macrocyclic ligand derived from the reaction of H₂Dipic with homopiperazine and its Co(II), Ni(II), Cu(II), and Zn(II) complexes were also studied [18].

In this paper we report the structures of a novel proton transfer salt obtained from the reaction of pyridine-2,6-dicarboxylic acid and 2-(piperazin-1-yl)ethanol (Ppz), formulated as (H₂Ppz)(HDipic)₂ (I) and its Cu(II) complex formulated as (H₂Ppz)[Cu(Dipic)₂] · 6H₂O (II). They are characterized by the spectral and thermal analyses. Furthermore, the biological evaluation of these compounds has been studied.

¹ The article is published in the original.

EXPERIMENTAL

Materials and general methods. All chemicals used were analytical reagents and were commercially purchased from Aldrich. $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Ppz, and H_2Dipic were used as received. ^1H NMR spectra were recorded with 500 MHz UltraShield NMR spectrometer (D_2O , 25°C; SiMe_4 as internal standard and 85% H_3PO_4 as an external standard). Elemental analyses for C, H, N, and S were performed on a Leco CHNS-932 instrument. IR spectra were recorded on a Bruker Optics, vertex 70 FT-IR spectrometer using ATR techniques. Thermal analyses were performed on SII Extstar 6000 TG/DTA 6300 model using platinum crucible with 10 mg sample. TG/DTA measurements were taken in the static air, within 30–700°C temperature range. The UV-Vis spectra were carried out with a SHIMADZU UV-2550 spectrometer in the range 900–200 nm. Magnetic susceptibility measurements at room temperature were taken using a Sherwood Scientific Magway MSB MK1 model magnetic balance by the Gouy method using $\text{Hg}[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ as calibrant.

Synthesis of I. A solution of Ppz (0.946 g, 726 mmol) in ethanol (10 mL) was added dropwise to the solution of H_2Dipic (1.214 g, 726 mmol) in ethanol (10 mL) with stirring. White precipitate was filtered, washed with water and dried in air. The yield was 95%.

For $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_9$ (I) ($M = 464.15$)

anal. calcd., %: C, 51.72; H, 5.21; N, 12.06.

Found, %: C, 51.82; H, 5.42; N, 12.16.

Synthesis of II. A solution of $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.68 g, 340 mmol) in water (10 mL) was added to an aqueous solution of I (0.10 g, 340 mmol, 10 mL). The blue crystals of complex II suitable for X-ray analysis were obtained after 2 days from reaction solution. The yield was 60%.

For $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{CuN}_4\text{O}_{15}$ (II) ($M = 633.15$)

anal. calcd., %: C, 37.77; H, 5.70; N, 8.81.

Found, %: C, 38.11; H, 5.45; N, 9.06.

X-ray structure determination of II. H atoms were positioned geometrically and refined using a riding model. The final difference Fourier maps showed no peaks of chemical significance. For the crystal structure determination, the single-crystal of complex II was used for data collection on a four-circle Rigaku R-Axis RAPID-S diffractometer (equipped with a two-dimensional area IP detector). The graphite-monochromatized MoK_α radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) and oscillation scans technique with $\Delta\omega = 5^\circ$ for one image were used for data collection. The lattice parameters were determined by the least-squares methods on the basis of all reflections with $F^2 > 2\sigma(F^2)$. Integration of the intensities, correction for Lorentz and polarization effects and cell refine-

Table 1. Crystal data and structure refinement for compound II

Parameter	Value
Formula weight	632.0
Temperature, K	293(2)
Crystal system	Monoclinic
Space group	$P2_1/c$
Unit cell dimensions:	
<i>a</i> , Å	12.0754(2)
<i>b</i> , Å	17.9239(2)
<i>c</i> , Å	13.3694(4)
β , deg	113.16(3)
Volume, Å ³	2658.89(1)
<i>Z</i>	4
ρ_{calcd} , mg/cm ³	1.58
Absorption coefficient, mm ⁻¹	0.902
<i>F</i> (000)	1316
Crystal	Block
Crystal size, mm	0.12 × 0.13 × 0.21
θ Range for data collection, deg	2.2–26.4
Index ranges	$-15 \leq h \leq 15$, $-22 \leq k \leq 17$, $-16 \leq l \leq 16$
Reflections collected	15707
Independent reflections	5405 ($R_{\text{int}} = 0.075$)
Completeness to $\theta = 26.24$, %	99.9
Data/restraints/parameters	3400/0/352
Goodness-of-fit on F^2	1.052
Final <i>R</i> indices ($F^2 > 2\sigma(F^2)$)	$R_1 = 0.066$, $wR_2 = 0.144$
<i>R</i> indices (all data)	$R_1 = 0.113$, $wR_2 = 0.169$
Largest diff. peak and hole, $e \text{ \AA}^{-3}$	0.343 and -0.499

ment was performed using CrystalClear [19] software. The structures were solved by direct methods using SHELXS-97 [20] and refined by a full-matrix least-squares procedure on F^2 using the program SHELXL-97 [20]. One of the water molecules was disordered and we could not locate the hydrogen atoms of it, other water H atoms were located in the difference Fourier map. All other hydrogen atoms were added at calculated positions and refined using a riding model. Anisotropic thermal displacement parameters were used for all non-hydrogen atoms. The final difference Fourier maps showed no peaks of chemical significance. Crystal data and structure refinement parameters of compound II were given in Table 1. Supple-

mentary material has been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre (no. 824573; deposit@ccdc.cam.ac.uk or <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

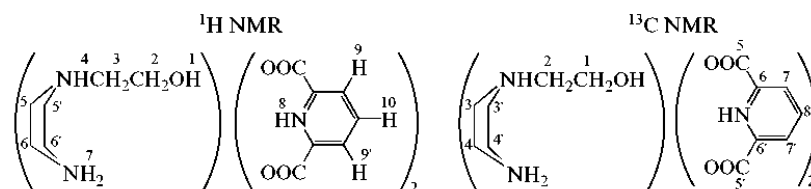
Antimicrobial activity studies. *Escherichia coli* ATCC 25922, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853, *Staphylococcus aureus* ATCC 6535, and *Bacillus cereus* ATCC 7064 were used for the antimicrobial assays. Antimicrobial activity tests were carried out using the broth dilution method as described by the NCCSL standards [21]. All stock solutions of the compounds were prepared in pure water according to the needed concentrations for experiments. H₂Dipic was prepared in ethanol and controlled effect on microorganism.

For the broth dilution method, cultures were grown in nutrient agar (Merck) at 37°C for 18 h. These cultures were used as starter cultures. Initial bacterial concentrations (approximately 5×10^5 cfu mL⁻¹) were

estimated for the cultures at 600 nm by matching with 0.5 McFarland turbidity standards. Nutrient broth containing microorganisms were transferred 1 mL in test tubes, and made 2-fold serial dilution in nutrient broth from 3000 to 23.4 µg mL⁻¹. Growth inhibition was determined by measuring MICs (as the lowest concentration in which microbial growth was prevented) as indicated by the lack of turbidity after 24 h of incubation at 37°C. The ethanol was also tested for antimicrobial activity.

RESULTS AND DISCUSSION

The NMR spectra displayed two characteristic sets of resonances indicative of the presence of H₂Ppz²⁺ and HDipic⁻ with a molar ratio of 1 : 2. The numbering scheme of ¹H and ¹³C NMR chemical shifts for compound **I** are given below:



The first, well separated set, corresponding to H₂Ppz²⁺ has been located at 3.35, 3.60, and 3.95 ppm while the second set for HDipic⁻ at 8.35 and 8.57 ppm. Two sets of triplets for the protons H-3 and H-2 with both 2H intensity are observed at 3.35 ppm ($^3J_{\text{H}_2-\text{H}_3} = 5.22$ Hz) and 3.95 ppm ($^3J_{\text{H}_2-\text{H}_3} = 5.22$ Hz), respectively. All H₂Ppz²⁺ ring protons (H-5, H-5' and H-6, H-6') are observed as a broad singlet at 3.60 ppm with 8H intensity [22]. A doublet for H-9 and H-9' protons with 4H intensity and a triplet for proton H-10 with 2H intensity of the two HDipic⁻ ring are observed at 8.35 ppm ($^3J_{\text{H}_9,9'-\text{H}_{10}} = 7.84$ Hz) and 8.57 ppm ($^3J_{\text{H}_9,9'-\text{H}_{10}} = 7.83$ Hz), respectively. In addition, a singlet at 4.85 ppm is assigned to the H-1 (OH), H-4 (NH) and H-7 (NH₂) protons of H₂Ppz²⁺ ring and H-8 (NH) proton of two HDipic⁻ rings.

¹³C NMR spectrum of **I** exhibits eight resonances. Four peaks out of eight at 43.64 (C-3, C-3', 2C), 51.52 (C-4, C-4', 2C), 58.03 (C-2, 1C), and 61.23 ppm (C-1, 1C) could be assigned to the carbons of H₂Ppz²⁺ moiety. The other set of four peaks at 129.92 (C-7, C-7', 4C), 148.43 (C-6, C-6', 4C), 149.66 (C-8, 2C), and 168.50 ppm (C-5, C-5', 4C) are due to the carbons of HDipic⁻ moiety.

The IR spectrum of **I** shows broad band at 3230 cm⁻¹, which is assigned to $\nu(\text{OH})$ vibration. In the IR spectrum of **II**, the $\nu(\text{OH})$ vibration associated with free water molecules is observed as very strong and broad band in the 3466–2900 cm⁻¹ region. Its broadening to lower energy up to ca. 2900 cm⁻¹ and its high intensity is indicative of an extensive H-bonding. The $\nu(\text{NH})$ vibrations are observed at 2751–2476 cm⁻¹ for **I** and at 2757–2490 cm⁻¹ for **II** due to protonated amine groups [23].

The relatively weak bands at 3031 and 2997 cm⁻¹ for **I** are due to the aromatic and aliphatic $\nu(\text{CH})$ stretching vibrations, respectively. The aromatic $\nu(\text{CH})$ vibrations are observed at 3096 and 3019 cm⁻¹ but aliphatic $\nu(\text{CH})$ stretching vibrations are not observed for compound **II** due to overlapping with the broad $\nu(\text{OH})$ vibration band. In **I**, asymmetric $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ and symmetric $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ vibration bands of the carboxylate group are observed at 1613 and 1587 cm⁻¹, respectively. Complex **II** exhibits characteristic bands of coordinated carboxylate groups arising at 1611 cm⁻¹ for the asymmetric vibration and 1571 cm⁻¹ for the symmetric vibration [24]. The strong absorption bands due to $\nu(\text{C}=\text{C})$ vibrations are located in the regions 1587–1465 and 1470–1425 cm⁻¹ for compound **I** and **II**, respectively [8]. The weak bands

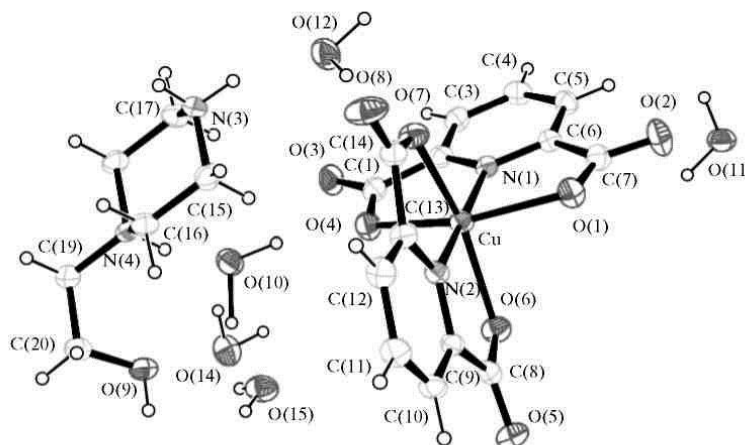


Fig. 1. The molecular structure of **II** with the atom-numbering scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 40% probability level. For the clarity disordered water molecule was not shown in the figure.

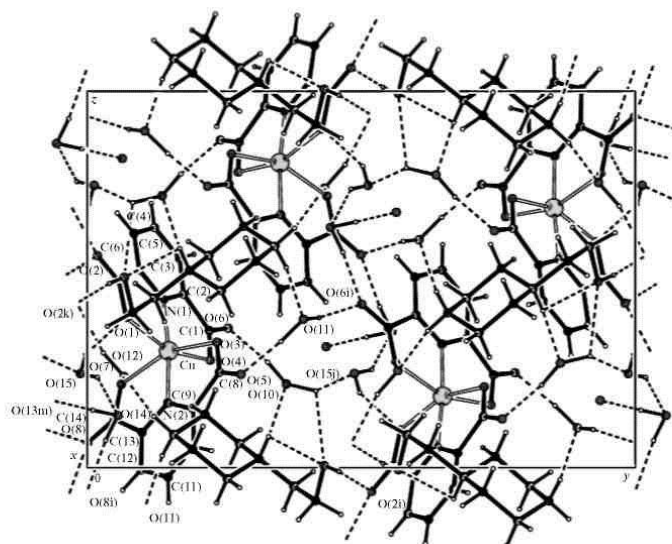


Fig. 2. The crystal packing of **II** viewed down the *x* axis. Dashed lines indicate extensive H-bonding with the water molecules. For the disordered water atom, only O atom was shown.

at 590 and 425 cm^{-1} are due to Cu–O and Cu–N vibrations, respectively, of complex **II**.

X-ray diffraction analysis of **II** was undertaken. The molecular structure of **II** with an atom numbering scheme is given in Fig. 1. Packing diagram is shown in Fig. 2. Relevant bond distances and angles are given in Table 2. Structure of **II** consists of one $\text{H}_2\text{Ppz}^{2+}$ cation,

one $[\text{Cu}(\text{Dipic})_2]^{2-}$ anion and six uncoordinated water molecules. In complex **II**, the copper ion coordinates to two oxygen and one nitrogen atoms of two pyridine-2,6-dicarboxylate molecules forming an octahedral conformation. Both primary carboxylate O atoms from Dipic occupy the *trans*-apical positions of the Cu(II) coordination polyhedron, with bond lengths 2.18 and 2.21 Å and define the lowest *trans*-angle of **II**

Table 2. Selected bond lengths (Å) and angles (deg) for complex **II**

Bond	<i>d</i> , Å	Bond	<i>d</i> , Å
Cu–N(2)	1.935(4)	Cu–N(1)	1.927(4)
O(9)–C(20)	1.419(7)	Cu–O(1)	2.178(4)
O(5)–O(4)	2.189(6)	Cu–O(7)	2.175(4)
Cu–N(1)	1.927(4)	Cu–O(6)	2.210(4)
O(2)–C(7)	1.233(7)	O(7)–C(14)	1.260(6)
O(6)–C(8)	1.253(6)	O(8)–C(14)	1.222(7)
O(1)–C(7)	1.258(6)	O(4)–C(1)	1.258(6)
Angle	ω , deg	Angle	ω , deg
CuN(2)C(9)	119.1(3)	O(1)Cu O(4)	156.3(3)
CuN(2)C(13)	120.0(4)	O(7)Cu O(6)	155.6(3)
C(9)N(2)C(13)	120.8(4)	N(1)Cu N(2)	174.0(3)
CuN(1)C(2)	119.3(3)	Cu N(1)C(6)	119.8(3)
C(2)N(1)C(6)	120.9(4)		

(~155°). The *trans*-angle O(Pdc)CuO(Pdc) also has a significantly low value (~156°). Both OCuO *trans*-angles of **II** reveal the rather rigid structures of such tridentate ligands, which are roughly planar (0.0037 Å). In contrast, the NCuN *trans*-angle is much more close to 180° (174°) and the dihedral angle defined by the mean planes of two Pdc ligands is 87.1°, showing that they fall perpendicular. The Cu–N and Cu–O bond distances lies within expected range of 1.92–1.93 and 2.17–2.21 Å, respectively (Table 2). In all essential details, the geometry of the molecule regarding bond lengths and angles of the compound are in good agreement with the values observed in similar Cu(II) complexes [8, 24, 25].

In the 1-(2-hydroxyethyl)piperazine-1,4-dium cation the piperazine group is protonated at both N atoms and adopts a chair conformation with puckering parameters *Q*, θ , and ϕ of 0.575(5) Å, 0.0(5)°, respectively, and 139.0(3)° [26] (Fig. 1). For an ideal chair θ has a value of 0 or 180°.

N–H...O_w cation–water and water–anion hydrogen bonds link the cation and anions and extensive H-bonding geometry with the water molecules indicates the molecular packing (Fig. 2 and Table 3).

The electronic spectra of **I**, **II** and the free ligands (Ppz and H₂Dipic) were recorded in water and DMSO solutions at a 1×10^{-3} M concentration at room temperature (Fig. 3). The electronic spectra of all compounds display strong absorption bands in water solution (λ , nm (ϵ , M⁻¹ cm⁻¹): (283 (232) for H₂Dipic, 296 (3169) for Ppz, 290 (3274) and 295 (3562) for **I**

Table 3. Geometric parameters of hydrogen bonds for complex **II***

Contact D–H...A	Distance, Å		Angle DHA, deg
	H...A	D...A	
N(3)–H(3A)...O(12)	1.85	2.75(4)	161
N(3)–H(3B)...O(11) ⁱ	1.92	2.804(5)	168
N(4)–H(4A)...O(10)	1.85	2.727(5)	161
O(9)–H(9)...O(2) ⁱⁱ	1.91	2.729(6)	174
O(10)–H(10A)...O(3)	1.71	2.658(5)	153
O(10)–H(10B)...O(9)	2.45	3.063(5)	107
O(10)–H(10B)...O(15) ⁱⁱⁱ	1.66	2.806(5)	150
O(11)–H(11A)...O(5)	1.70	2.730(5)	173
O(11)–H(11B)...O(8) ⁱⁱ	1.86	2.789(5)	159
O(12)–H(12A)...O(7)	1.89	2.713(4)	157
O(12)–H(12B)...O(2) ⁱⁱⁱ	1.85	2.849(5)	165
O(14)–H(14A)...O(8) ^{iv}	1.89	2.799(5)	171
O(14)–H(14C)...O(13) ^v	1.79	2.753(6)	170
O(15)–H(15C)...O(1)	2.15	2.778(6)	149
O(15)–H(15D)...O(14)	2.07	2.789(5)	146
C(5)–H(5)...O(7) ⁱⁱⁱ	2.46	3.267(6)	145
C(12)–H(12)...O(15) ^{iv}	2.56	3.443(6)	159
C(15)–H(15B)...O(4)	2.57	3.520(6)	165
C(16)–H(16A)...O(3) ^{vi}	2.38	3.183(7)	140
C(17)–H(17B)...O(14) ^{vii}	2.55	3.239(7)	128
C(18)–H(18A)...O(6) ⁱ	2.52	3.436(6)	158

* Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: ⁱ –1 + *x*, 1/2 – *y*, –1/2 + *z*; ⁱⁱ 1 – *x*, 1/2 + *y*, 1/2 – *z*; ⁱⁱⁱ 1 – *x*, –*y*, 1 – *z*; ^{iv} 1 – *x*, –*y*, –*z*; ^v 1 – *x*, –1/2 + *y*, 1/2 – *z*; ^{vi} *x*, 1/2 – *y*, –1/2 + *z*; ^{vii} –1 + *x*, *y*, *z*.

and 285 (2149) for **II**) and in DMSO solution (286 (1986) for H₂Dipic, 302 (4340) for Ppz, 289 (3072) for **I** and 283 (1712) and 353 (974) for **II**) which are assigned to π – π^* transitions. The broad absorption band is observed for complex **II** at 777 (34) in water solution and at 793 (7) in DMSO solution due to *d*–*d* transition [27].

The room temperature magnetic moment of the Cu(II) complex is 1.67 μ_B indicating the presence of one unpaired electron.

Figure 4 shows the TG–DTG and DTA curves of compound **II**. The first stage, an endothermic peak (DTG_{max} = 69 and 97°C) between 35 and 104°C, corresponds to the loss of the 6 moles of hydrate water molecules (found 16.6%, calcd. 17.0%). The second endothermic stage (DTG_{max} = 256°C), between 104 and 278°C, corresponds to the loss of the H₂Ppz²⁺ together with two moles of C₂H₃NO₂ group of the

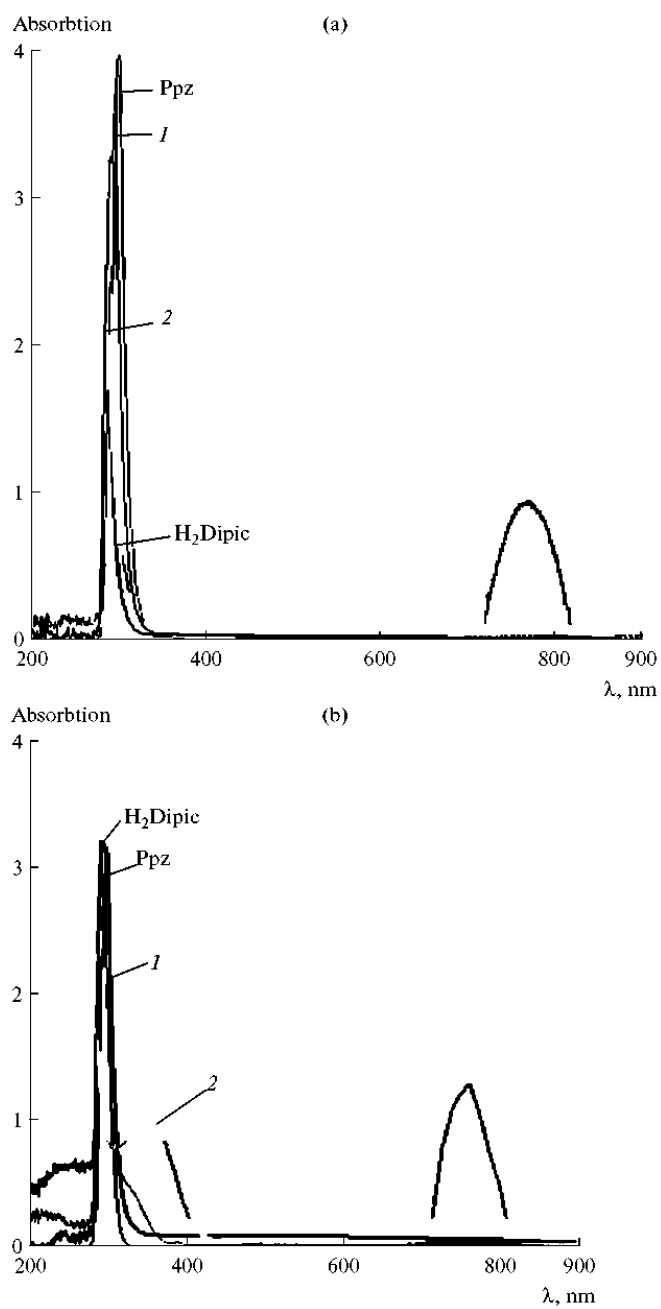


Fig. 3. UV-Vis spectra of free ligands, H₂Dipic, Ppz, I, and complex II: in water (a) and DMSO (b).

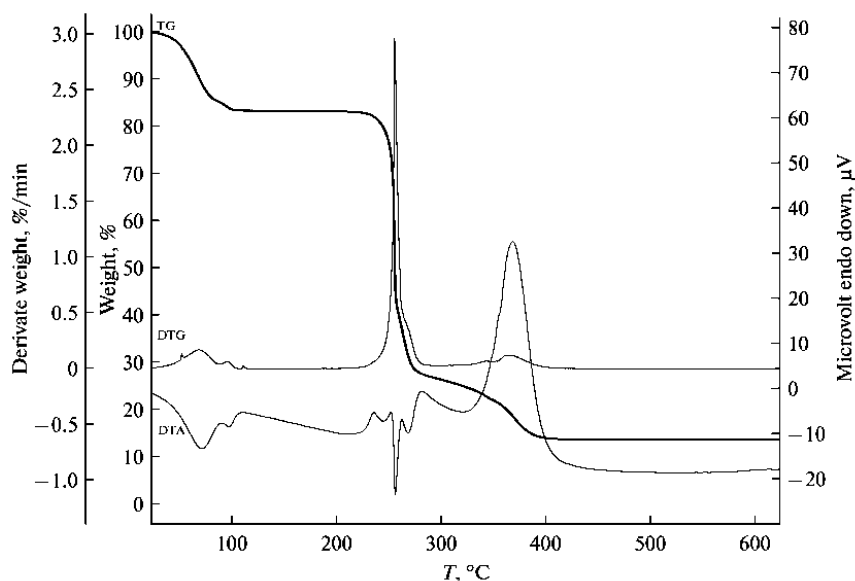


Fig. 4. The TG–DTG and DTA curves of II.

Dipic²⁻ (found 55.5%, calcd. 55.2%). In the third stage, loss of C₄O₃ of Dipic²⁻ residue is observed between 278 and 425°C with DTG_{max} at 343 and 365°C (found 14.7%, calcd. 15.1%). The final decomposition product was CuO identified by IR spectroscopy (found 13.2%, calcd. 12.7%).

The compound I and its Cu(II) complex II have been screened for antibacterial activities along with the free ligands H₂Dipic and Ppz (Table 4). According to the antimicrobial screening data, while the MIC value of H₂Dipic exhibited approximately 500 µg mL⁻¹, Ppz showed antibacterial activities at 3.125–6.25 µg mL⁻¹.

The MIC values of I and II increased according to main matter H₂Dipic and Ppz. The compound I has more effective on Gram (+) (especially *B. cereus*) than Gram (-). But II showed effect at high concentration (>3000 µg mL⁻¹) without distinguishing Gram (+) and Gram (-). The MIC value of I showed more effective on *B. cereus* according to other bacteria. *B. cereus* is a endospore bacterium and H₂Dipic is a basic component of endospore and one of the most suitable ligand systems for modeling potential pharmacologically active compounds because of the low toxicity, amphiphilic nature and diverse biological activities [14, 28].

Table 4. The MIC value of H₂Dipic, Ppz, I and II on bacteria

Compound	Gram (-)		Gram (+)	
	µg mL ⁻¹			
	<i>E. coli</i>	<i>P. aeruginosa</i>	<i>S. aureus</i>	<i>B. cereus</i>
H ₂ Dipic	500	500	500	250
Ppz	3.125	6.25	3.125	6.25
(H ₂ Ppz)(HDipic) ₂ (I)	1500	1500	750	187.5
(H ₂ Ppz)[Cu(Dipic) ₂] · 6H ₂ O (II)	>3000	>3000	>3000	>3000

REFERENCES

1. Ma, C., Chen, C., Liu, Q., et al., *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2003, vol. 1, p. 1227.
2. Ranjbar, M., Aghabozorg, H., and Moghimi, A., *Acta Crystallogr., E*, 2002, vol. 58, p. m304.
3. Devereux, M., McCann, M., Leon, V., et al., *Polyhedron*, 2002, vol. 21, p. 1063.
4. Ma, C.B., Fan, C., Chen, C.N., and Liu, Q.T., *Acta Crystallogr., C*, 2002, vol. 58, p. m553.
5. Koman, M., Melnik, M., and Moncol, M., *Inorg. Chem. Commun.*, 2000, vol. 3, p. 262.
6. MacDonald, J.C., Dorrestein, P.C., Pilley, M.M., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, vol. 122, p. 11692.
7. Sileo, E.E., Rigotti, G., Rivero, B.E., and Blesa, M.A., *J. Phys. Chem. Solids*, 1997, vol. 58, p. 1127.
8. Yenikaya, C., Poyraz, M., Sart, M., et al., *Polyhedron*, 2009, vol. 28, p. 3526.
9. Baran, E.J. and Yilmaz, V.T., *Coord. Chem. Rev.*, 2006, vol. 250, p. 1980.
10. Efthimiadou, E.K., Karaliota, A., and Psomas, G., *Polyhedron*, 2008, vol. 27, p. 349.
11. Yesilel, O.Z., Kastas, G., Darcac, C., et al., *Inorg. Chim. Acta*, 2010, vol. 363, p. 1849.
12. Yesilel, O.Z., Mutlu, A., Darcac, C., and Büyükgüngör, O., 2010, *J. Mol. Struct.*, vol. 964, p. 39.
13. Sakurai, H., Koyima, Y., Yoshikawa, Y., et al., *Coord. Chem. Rev.*, 2002, vol. 226, p. 187.
14. Gonzalez-Baro, A.C., Castellano, E.E., Piro, O.E., and Parajon-Costa, B.S., *Polyhedron*, 2005, vol. 24, p. 49.
15. Olar, R., Badea, M., Marinescu, D., et al., *Eur. J. Med. Chem.*, 2010, vol. 45, p. 2868.
16. Psomas, G., Tarushi, A., Efthimiadou, E.K., et al., *J. Inorg. Biochem.*, 2006, vol. 100, p. 1764.
17. Khana, S., Namia, S.A.A., Siddiqia, K.S., et al., *Spectrochim. Acta, A*, 2009, vol. 72, p. 421.
18. Soleimani, E., *J. Mol. Struct.*, 2011, vol. 995, p. 1.
19. CrystalClear, The Woodlands (TX, USA): Rigaku/MSI, Inc., 2005.
20. Sheldrick, G.M., *SHELXS-97 and SHELXL-97*, Göttingen (Germany): Univ. of Göttingen, 1997.
21. Methods for Dilution Antimicrobial Susceptibility Tests for Bacteria that Grow Aerobically, Approved Standard, Document M7-A7, Wayne (PA, USA): Clinical Laboratory Standards Institute, 2006.
22. Holappa, J., Nevalainen, T., Safin, R., et al., *Tetrahedron Lett.*, 2006, vol. 47, p. 323.
23. Nakamoto, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, New York: Interscience-Wiley, 1997. P. 16.
24. Kirillova, M.V., Guedes da Silva, M.F.C., Kirillov, A.M., et al., *Inorg. Chem. Acta*, 2007, vol. 360, p. 506.
25. Yeşilel, O.Z., Ilker, I., Refat, M.S., and Ishida, H., 2010, *Polyhedron*, vol. 29, p. 2345.
26. Cremer, D. and People, J.A., *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, vol. 97, p. 1354.
27. Uçar, İ., Bulut, A., and Büyükgüngör, O., *J. Phys. Chem. Solids*, 2007, vol. 68, p. 2271.
28. Setlow, B. and Setlow, P., *Appl. Environ. Microbiol.*, 1993, vol. 59, no. 2, p. 640.