



PIRIDİN-2,6-DİKARBOKSİLİK ASİTİN PROTON TRANSFER TUZU VE BUNUN Ni(II) VE Cu(II) KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Nurgün BÜYÜKKIDAN^{1*}, Bülent BÜYÜKKIDAN¹, Nedime DEMİR¹ ve Ceyda KARAHAN¹

¹ Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Kütahya, nurgun.buyukkidan@dpu.edu.tr,

¹ Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Kütahya, bulent.buyukkidan@dpu.edu.tr,

¹ Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Kütahya, n.demir@hotmail.com,

¹ Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Kütahya, chemisceyda@hotmail.com,

Geliş Tarihi (Received Date): 20.04.2018

Kabul Tarihi (Accepted Date): 15.06.2018

ÖZ

Bu çalışmada piridin-2,6-dikarboksilik asitin (H₂dipic), *N*-metilpiperazin (Meppz) ile reaksiyonundan proton transfer tuzu (H₂Meppz)(Hdipic)₂ (**1**) elde edilmiştir. Elde edilen proton transfer tuzunun (**1**) Ni(CH₃COO)₂·4H₂O ve Cu(CH₃COO)₂·H₂O ile reaksiyonundan ise metal kompleksleri [Ni(H₂O)₆][Ni(dipic)₂].(Meppz).5H₂O (**2**) ve (H₂Meppz)[Cu(dipic)₂].2H₂O (**3**) sentezlenmiştir. Proton transfer tuzunun (**1**) yapısı FT-IR, ¹H ve ¹³C NMR, ve UV-Vis spektroskopileri ve elementel analiz teknikleri ile aydınlatılmıştır. Komplekslerin yapıları ise FT-IR, UV-Vis, ICP-OES, manyetik duyarlılık ve elementel analiz yöntemlerinden elde edilen verilere göre önerilmiştir.

Anahtar kelimeler: Pirazin, piperazin, dikarboksilik asit, kompleks, metal

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF PROTON TRANSFER SALT OF PYRIDINE-2,6-DICARBOXYLIC ACID AND ITS Ni(II) AND Cu(II) COMPLEXES

ABSTRACT

In this study the proton transfer salt (H₂Meppz)(Hdipic)₂ (**1**) was obtained by the reaction of *N*-methylpiperazine (Meppz) with pyridine-2,6-dicarboxylic acid (H₂dipic). The metal complexes [Ni(H₂O)₆][Ni(dipic)₂].(Meppz).5H₂O (**2**) and (H₂Meppz)[Cu(dipic)₂].2H₂O (**3**) were synthesized by the reaction of proton transfer salt (**1**) with Ni(CH₃COO)₂·4H₂O and Cu(CH₃COO)₂·2H₂O. The structure of proton transfer salt (**1**) was characterized by ¹H and ¹³C NMR, FT-IR and UV-Vis spectra and elemental analysis techniques. The structures of the complexes have been suggested according to data obtained from FT-IR, UV-Vis, ICP-OES, magnetic susceptibility and elemental analysis methods.

Keywords: Pyrazine, piperazine, dicarboxylic acid, complex, metal

1. GİRİŞ

Karboksilat içeren bileşiklerin zengin koordinasyon kimyası, karboksilat iyonlarının metal iyonlarına farklı şekilde bağlanma veya metal iyonları arasında köprü oluşturma eğilimine, polikarboksilik asit bileşiklerinin doğasına, esnekliğine, H-bağı oluşturma özelliklerine, metal iyonuna, reaksiyon şartlarına ve reaksiyonda kullanılan çözücü ve pH'a bağlıdır. Multikarboksilat grup içeren aromatik ve heterosiklik-N-donor bileşikleri, polinükleer ve polimerik metal (II/III) koordinasyon komplekslerinin oluşumunda özel bir yer tutmaktadır. Piridin-dikarboksilat [1-3], tri ve -tetra-karboksilat [4,5], pirazin-dikarboksilat (2,5- ve 2,3-) [6-9], imidazol-4,5-dikarboksilat [10-13], pirazol-3,5-dikarboksilat [6] gibi polikarboksilik gruplar içeren heterosiklik bazlar, ilginç yapısal özelliklere sahip polinükleer komplekslerin sentezinde kullanılırlar. Koordinasyon polimerlerinin sentezinde pirazin-2,3-dikarboksilik asitler yaygın olarak kullanılmaktadır [14]. 1,4-pirazin-2,3-dikarboksilat anyonu, iki veya daha fazla metal atomu arasında köprü ligandı olarak davranmayı tercih ettiğinden genelde sentezlenen komplekslerin çoğu polinükleer yapıdadır [15,16].

2,6-piridindikarboksilik asit, iki karboksilik grubunda yer alan birer hidrojeni vermesi ile oluşan 2,6-piridindikarboksilat anyonundaki iki oksijen atomu ve piridin halkasındaki azot atomu ile üç dişli ligand olarak (O, N, O') metale bağlanarak anyonik kompleksler meydana getirir [17-24]. Yapılan araştırmalar piperazin ve türevlerini kullanarak çok sayıda proton transfer tuzu ve bunların metal komplekslerinin sentezlendiğini göstermiştir. Bu çalışmalarda piperazin ve türevlerinin kristal yapıya H-bağı ile bağlandığı, protonlanmış piperazin ve türevlerinin yük denkliliğini sağlayan tamamlayıcı katyon olarak yer aldığı görülmektedir [25-28]. Yapılan çalışmalar, piperazin içeren bileşiklerin antimikrobiyal aktifliği arttırdığını ve antioksidan özelliği ile insan vücudunun savunma sistemini güçlendirdiğini göstermiştir [29]. Piperazin bu farmakolojik özelliğinden dolayı geniş kullanım alanına sahiptir. Piperazin sahip olduğu N-atomları ile metallere tek dişli veya çift dişli ligand olarak koordine olabildiği gibi iki metal merkezi arasında köprü ligandı olarak da bulunabilmektedir [30-32].

Bu çalışmada, proton transfer reaksiyonu ile yeni proton transfer tuzu (H₂Meppz)(Hdipic)₂ (**1**) ayrıca bu tuzun Ni(II) ve Cu(II) iyonu ile metal kompleksleri [Ni(H₂O)₆][Ni(dipic)₂].(Meppz).5H₂O (**2**) ve (H₂Meppz)[Cu(dipic)₂].2H₂O (**3**) sentezlenmiştir.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR ve DEĞERLENDİRME

2.1. Deneysel Çalışmada Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Bu çalışmada kullanılan piridin-2,6-dikarboksilik asit (H₂dipic), N-metilpiperazin (Meppz), metal tuzları (Ni(CH₃COO)₂.4H₂O ve Cu(CH₃COO)₂.H₂O), etanol ve diğer çözücüler Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir.

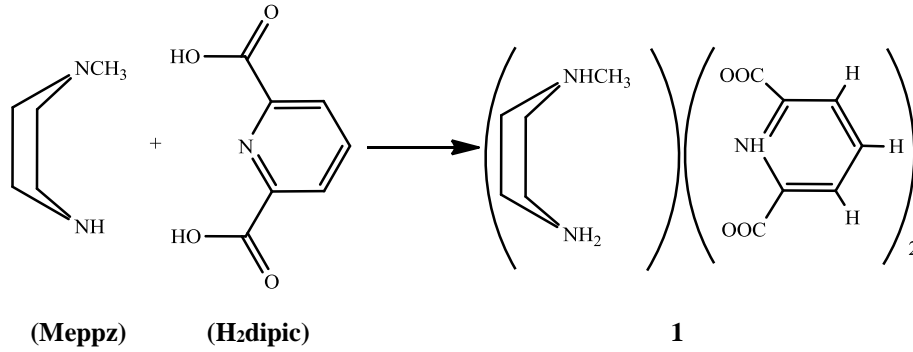
2.2. Deneysel Çalışmada Kullanılan Cihazlar

FT-IR spektrumları için Bruker Optics Verteks 70 cihazı kullanılmıştır. ¹H ve ¹³C NMR spektrumları DPX-300 MHz Bruker Avance NMR spektrometresinde alınmıştır. UV-Vis ölçümleri, Shimadzu UV-2550 spektrometresi kullanılarak yapılmıştır. ICP-OES çalışmaları için Perkin Elmer 4300 Optima cihazı kullanılmıştır. Manyetik duyarlılık ölçümleri için Sherwood Scientific Magway MSB MK1 cihazı, elementel analiz için ise Leco CHNS 932 cihazı kullanılmıştır.

2.3. Proton Transfer Tuzunun ((H₂Meppz)(Hdipic)₂) (**1**) Sentezi

N-metilpiperazinin (Meppz) (726 mmol) 10 mL etanol içerisindeki çözeltisine piridin-2,6-dikarboksilik asitin (H₂dipic) (726 mmol) 10 mL etanol içerisindeki çözeltisi damla damla ilave edildi.

Reaksiyon karışımı üç gün karıştırıldıktan sonra oluşan çökelek süzüldü, su ile yıkandı ve havada kurutuldu (Şekil 1). Oluşan proton transfer tuzuna $(H_2Meppz)(Hdipic)_2$ (**1**) ait elemental analiz değerleri ve bazı fiziksel özellikleri sırasıyla Çizelge 1 ve Çizelge 2’de verilmiştir.



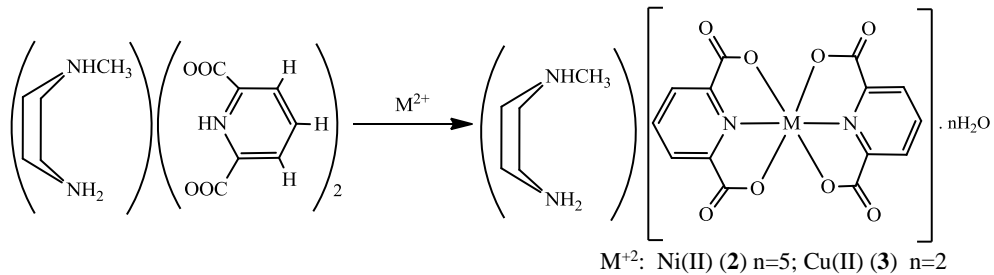
Şekil 1. Proton transfer tuzunun (**1**) sentezi.

1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C, δ (ppm)): δ 2.30 (s, 3H, H-1), 2.65 (t, $^3J_{H_3,H_3'-H_4,H_4'} = 4.97$ Hz, 4H, H-3, H-3'), 3.15 (t, $^3J_{H_3,H_3'-H_4,H_4'} = 4.97$ Hz, 4H, H-4, H-4'), 6.70-7.80 (yayvan s, 5H, H-2, H-5, H-7), 8.01 (t, $^3J_{H_9-H-10-H_9'} = 7.50$ Hz, 2H, H-10), 8.57 (d, $^3J_{H_9-H_9',H-10} = 7.50$ Hz, 4H, H-9, H-9').

^{13}C NMR (300 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C, δ (ppm)): δ 42.49 (2C, C-4,C-4'), 45.67 (1C, C-1), 51.67 (2C, C-3,C-3'), 126.32 (4C,C-9, C-9'), 138.62 (2C, C-10), 151.61 (4C, C-8, C-8'), 167.90 (4C,C-6, C-6').

2.4. $[Ni(H_2O)_6][Ni(dipic)_2](Meppz)_2 \cdot 5H_2O$ (**2**) ve $(H_2Meppz)[Cu(dipic)_2] \cdot 2H_2O$ (**3**) Komplekslerinin Sentezi

Metal tuzunun (kompleks **2** için $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ ve kompleks **3** için $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$) (213 mmol) 10 mL su içerisindeki çözeltisine proton transfer tuzu $(H_2Meppz)(Hdipic)_2$ (**1**)'in sulu çözeltisi (430 mmol, 10 mL) ilave edilerek 2 saat karıştırılmıştır. Çözeltinin 24 saat bekletilmesi sonucu yeşil renkli $[Ni(H_2O)_6][Ni(dipic)_2](Meppz)_2 \cdot 5H_2O$ (**2**) ve mavi renkli $(H_2Meppz)[Cu(dipic)_2] \cdot 2H_2O$ (**3**) kompleksleri elde edilmiştir (Şekil 2). Komplekslere ait elemental analiz sonuçları ve bazı fiziksel özellikleri sırasıyla Çizelge 1 ve Çizelge 2’de verilmiştir.



Şekil 2. Komplekslerin (**2** ve **3**) sentezi.

Çizelge 1. Bileşiklerin (1-3) elemental analiz sonuçları.

ELEMENTEL ANALİZ						
Bileşik No	C [%]		H [%]		N [%]	
	Teorik	Bulunan	Teorik	Bulunan	Teorik	Bulunan
1	52,53	52,61	5,10	5,22	12,90	12,97
2	30,59	30,63	5,41	5,71	7,51	7,56
3	42,9	42,18	4,55	4,59	10,53	10,32

Çizelge 2. Bileşiklerin (1-3) bazı fiziksel özellikleri.

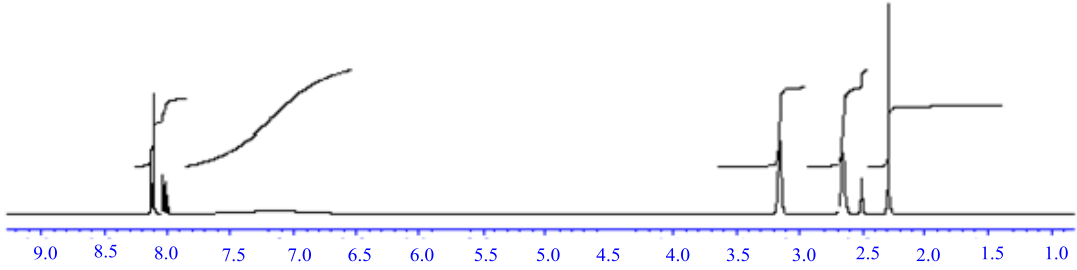
Bileşik	Kapalı Formülü	Molekül Kütle	Verim %	Renk	e.n/*b.n (°C)	μ_{eff} (BM)	ICP-OES (M) [%] Bulunan (Teorik)
1	C ₁₉ H ₂₂ N ₄ O ₈	434,4	72	Renksiz	190	-	-
2	C ₁₉ H ₄₀ N ₄ Ni ₂ O ₁₉	^a 745,92	73	Yeşil	330*	4,32	15,78 (15,73)
3	C ₁₉ H ₂₄ N ₄ CuO ₁₀	^a 531,96	75	Mavi	296*	1,63	11,98 (11,94)

* Kısaltmalar: b.n. Bozunma sıcaklığı, ^aTahmini molekül kütle

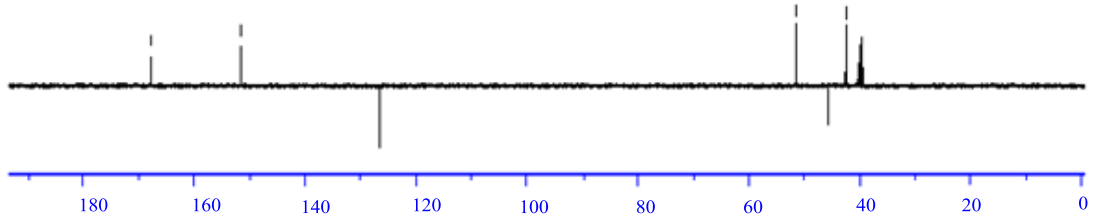
2.5. Proton Transfer Tuzunun (1) ¹H ve ¹³C NMR Spektrumları

Proton transfer tuzunun (1) ¹H ve ¹³C NMR spektrumları (Şekil 3 ve Şekil 4) DMSO-d₆ içerisinde alınmıştır ve spektrum verileri ve pik analizleri kimyasal kaymaları ile birlikte Çizelge 3'de verilmiştir. Proton transfer tuzunun (1) ¹H NMR spektrumunda H₂ppz²⁺ ve Hdipic⁻ halkalarına ait altı adet karakteristik pik bulunmaktadır (Şekil 3). 3 H şiddetindeki H-1 protonuna ait tekli pik 2,30 ppm'de ve her biri 4 H şiddetindeki H-3, H-3' (³J_{H3,H-3'-H4,H-4'}=4,97 Hz) ve H-4, H-4' (³J_{H3,H-3'-H4,H-4'}=4,97 Hz) protonlarına ait iki adet üçlü pik sırası ile 2,65 ve 3,15 ppm'de gözlenmiştir. Hdipic⁻ halkasına ait H-10 protonu protonuna ait 2 H şiddetinde olan üçlü pik (t, ³J_{H9,H9'-H10}= 7,50 Hz) ve H-9 ile H-9' protonlarına ait 4 H 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 ve iki adet Hdipic⁻ halkasının H-7 protonlarına aittir.

Proton transfer tuzunun (1) ¹³C APT NMR spektrumunda yedi tane pik gözlenmiştir (Şekil 4). Bu gözlenen pikler 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 (167,90 ppm) atomlarından kaynaklanmaktadır.



Şekil 3. Proton transfer tuzunun (1) ¹H NMR spektrumu.



Şekil 4. Proton transfer tuzunun (1) ¹³C APT NMR spektrumu

Çizelge 3. Proton transfer tuzu (1) için ¹H ve ¹³C APT NMR (300 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 (2C, C-4,C-4')
2,65 (t, ³ J _{H3,H3'-H4,H4'} = 4,97 Hz, 4H, H-3, H-3')	45,67 (1C, C-1)
3,15 (t, ³ J _{H3,H3'-H4,H4'} = 4,97 Hz, 4H, H-4, H-4')	51,67 (2C, C-3,C-3')
6,70-7,80 (yayvan s, 5H, H-2, H-5, H-7)	126,32 (4C,C-9, C-9')
8,01 (t, ³ J _{H9-H-10-H9'} = 7,50 Hz, 2H, H-10)	138,62 (2C, 10)
8,57 (d, ³ J _{H9-H9',H-10} = 7,50 Hz, 4H, H-9, H-9')	151,61 (4C, C-8, C-8')
	167,90 (4C,C-6, C-6')

2.6. Proton Transfer Tuzu (1) ve Ni(II) (2) ve Cu(II) (3) Komplekslerinin FT-IR Spektrumları

Proton transfer tuzu (1) (EK A) ve komplekslerinin (2 ve 3) (EK B ve EK C) IR spektrumları 4000-400 cm^{-1} frekans aralığında alınmıştır ve spektrumlara ait değerler Çizelge 4'de verilmiştir. Komplekslerin (2 ve 3) 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. Pik genişlemesi ve şiddetinin yüksek olması H-bağlanmasından kaynaklanmaktadır. Proton transfer tuzu (1) için, aromatik $\nu(\text{CH})$ titreşme gerilmeleri oldukça zayıf band şeklinde 3096, 3009 cm^{-1} 'de ve alifatik $\nu(\text{CH})$ titreşme gerilmeleri ise 2972 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Aromatik $\nu(\text{CH})$ gerilmeleri kompleks 2 ve 3 için sırasıyla 3091 ve 3016 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Ancak OH bandının çok yayvan olmasından dolayı alifatik $\nu(\text{CH})$ gerilmeleri kompleks 2 ve 3 için gözlenememiştir. Protonlanmış amin gruplarına ait $\nu(^+\text{NH})$ titreşme frekansları proton transfer tuzu (1) için 2650-2441 cm^{-1} 'de gözlenirken kompleksler 2 ve 3 için sırasıyla, 2762-2494 ve 2759-2549 cm^{-1} aralığında zayıf yayvan bandlar şeklinde gözlenmiştir [33,34]. Komplekslerin (2 ve 3) her ikisi için de 1609 ve 1571 cm^{-1} 'de gözlenen kuvvetli bandlar sırasıyla asimetrik $\nu(\text{COO})_{\text{as}}$ ve simetrik $\nu(\text{COO})_{\text{sim}}$ titreşme gerilmelerine aittir. Bu bandlar proton transfer tuzu (1) için, 1684 cm^{-1} 'de $\nu(\text{COO})_{\text{as}}$ olarak ve 1559 cm^{-1} 'de ise $\nu(\text{COO})_{\text{sim}}$ olarak bulunmuştur. Bu durum karboksil grubunun protonlarını piridin ve piperazin gruplarındaki N-atomlarına vererek tuz yaptığını gösterir.

Çizelge 4. Proton transfer tuzu (1) ve komplekslerinin (2 ve 3) IR spektral verileri (cm^{-1})^a.

Fonksiyonel grup	1	2	3
$\nu(\text{OH})$	3438-2700 (y)	3468-2700(y)	3590-2700(y)
$\nu(\text{CH})_{\text{ar}}$	3096(z), 3009(z)	3091(z), 3016(z)	3016(z)
$\nu(\text{CH})_{\text{alif.}}$	2972(z)	-	-
$\nu(^+\text{NH})$	2650-2441(y)	2762-2494(y)	2759-2549(y)
$\nu(\text{COO})_{\text{as}}$	1684(k)	1609(k)	1609(k)
$\nu(\text{COO})_{\text{sim}}$	1559(k)	1571(k)	1571(k)
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1605, (o), 1497(o), 1481(o),1458(o)	1471(o)	1471(o)

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

2.7. Serbest Ligandların (Meppz ve H₂dipic), Proton Transfer Tuzu (1) ve Komplekslerinin (2 ve 3) UV-Vis Spektrum ve Komplekslerin (2 ve 3) Manyetik Duyarlılıkları

Serbest ligandların (Meppz ve H₂dipic), proton transfer tuzu (1) ve komplekslerinin (2 ve 3) ve 10⁻³ M'lık çözeltilerinin UV spektrumları DMSO içerisinde alınmıştır. Bütün bileşikler DMSO içerisinde Meppz için 289 nm, H₂dipic için 286 nm, 1 için 286 nm, 2 için 288 nm ve 3 için 295 nm'de molekül içi $\pi - \pi^*$ geçişlerinden kaynaklanan kuvvetli soğurma bandları verirler. Görünür bölgede DMSO içerisinde kompleks 2 için 660 ve 776 nm ve kompleks 3 için 785 nm'de gözlenen bandlar d-d geçişlerinden kaynaklanmaktadır [35,36] (Çizelge 5). Kompleks 2'nin UV-Vis spektrumunda 385 nm'de gözlenen band yapıda $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ grubunun olduğunu göstermektedir [37].

Oda sıcaklığında ölçülen manyetik momentler kompleks 2 için 4.32 B.M. ve kompleks 3 için ise 1.63 B.M.'dir. Bu sonuçlar, kompleks 2'de bulunan iki tane Ni(II) iyonunda toplam dört tane ve Cu(II) iyonlarında ise bir tane eşleşmemiş elektron bulunduğunu desteklemektedir [38].

Çizelge 5. Serbest ligandlar (**Meppz** ve **H₂dipic**), proton transfer tuzu (**1**) ve komplekslerin (**2** ve **3**) DMSO içerisindeki UV-Vis spektrum verileri.

Bileşik No	$\lambda_{\max}(\text{nm})(\epsilon(\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}))$ DMSO
Meppz	289(22810)
H₂dipic	286(18400)
1	286(21790)
2	288 (31990), 385 (1140), 660 (140), 776 (150)
3	295 (41190), 785 (147)

3. SONUÇLAR

Bu çalışmada, piridin-2,6-dikarboksilik asitin (H₂dipic) piperazin bileşiği olan *N*-metilpiperazin (Meppz) ile reaksiyonu sonucu yeni proton transfer tuzu (H₂Meppz)(Hdipic)₂ (**1**) elde edilmiştir. Proton transfer tuzu (H₂Meppz)(Hdipic)₂ (**1**) ile Ni(II) ve Cu (II) metal tuzlarının reaksiyonundan sırası ile [Ni(H₂O)₆][Ni(dipic)₂].(Meppz).5H₂O (**2**) ve (H₂Meppz)[Cu(dipic)₂].2H₂O (**3**) kompleksleri sentezlenmiştir. Proton transfer tuzunun (**1**) yapısı elemental analizi, ¹H ve ¹³C NMR, FTIR, UV-Vis spektroskopisi ile aydınlatılmıştır. Komplekslerin (**2** ve **3**) yapıları ICP-OES, FT-IR, UV-Vis ve manyetik duyarlılık teknikleri ile aydınlatılmaya çalışılmıştır. Bu çalışmada sentezlenen proton transfer tuzunun IR spektrumu, azot atomlarının protonlanması sonucu ortaya çıkan $\nu(\text{NH}^+)$ piklerinin varlığını göstermiştir. Sentezlenen tüm bileşikler DMSO, DMF, su-etanol, su-metanol gibi polar çözücülerde çözünmektedir. Proton transfer tuzu (**1**) ve metal komplekslerinin (**2** ve **3**) DMSO'daki UV-Vis spektrumları ile π - π^* elektronik geçişleri ve metal komplekslerindeki metal iyonlarının d-d geçişlerinin dalga boyları belirlenmiştir. Metal komplekslerinin manyetik moment ölçümlerinin değerlendirilmesi sonucu Ni(II) (**2**) iyonlarının d⁸ ve Cu(II) (**3**) iyonlarının d⁹ yapısında olduğu ve sırası ile komplekslerin dört ve bir tane eşleşmemiş elektron içerdiği tespit edilmiştir.

4. TARTIŞMA

Bu çalışmada sentezlenen proton transfer tuzunun (**1**) yapısını aydınlatmak için yapılan elemental analiz, ¹H ve ¹³C NMR, FT-IR, UV-Vis spektroskopisi ve komplekslerin (**2** ve **3**) yapıları için ise ICP-OES, FT-IR, UV-Vis ve manyetik duyarlılık tekniklerinden elde edilen sonuçlarla uyum içerisinde olduğu ve Şekil 1 ve 2'de önerilen yapıları desteklediği görülmüştür.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Dumlupınar Üniversitesinin Kimya Bölümü laboratuvarlarında yapılmıştır.

KAYNAKÇA

- [1] Mautner, F.A., Albering, J.H., Vicente, R., Andrepont, C., Gautreaux, J.G., Gallo, A.A. and Massoud, S.S., (2013), Synthesis, structure and magnetic investigations of polycarboxylato-copper (II) complexes, Polyhedron, 54,158-163.

- [2] Mautner, F.A., Albering, J.H., Corbella, M. and Massoud, S.S., (2011), A unique unit cell containing simultaneous doubly and triply copper(II) complexes bridging by 2,4-pyridine dicarboxylate, *Inorganic Chemistry Communications*, 14, 702-705.
- [3] Van Albada, G.A., Ghazzali, M., Al-Farhan, K., Bouwman, E. and Reedijk, J., (2011), Three new pyridine-2, 6-dicarboxylate copper (II) compounds with coordinated pyridine-based ligands: Synthesis, characterisation and crystal structures, *Polyhedron*, 30, 2690-2696.
- [4] Tran, D.T., Chu, D., Oliver, A.G. and Oliver, S.R., (2009), Synthesis and characterization of strontium 1,3,5-benzene tricarboxylate, $[Sr_3(1,3,5-BTC)_2(H_2O)_4] \cdot H_2O$, *Inorganic Chemistry Communications*, 12, 351-354
- [5] Wang, Y.-L., Zhang, N., Liu, Q.-Y., Yang, X., Bai, H., Duan, L.-Y. and Liu, H.-Y., (2011), Iono thermal syntheses and crystal structures of two cobalt (II)-carboxylate compounds with different topology, *Inorganic Chemistry Communications*, 14, 380-383.
- [6] Massoud, S.S., Louka, F.R., Nguyen, L.T., Mikuriya, M., Albering, J.H. and Mautner, F.A., (2011), Structural and magnetic characterization of 1-D complexes constructed from pyrazole-3, 5-dicarboxylate bridging multi copper (II) centers, *Inorganica Chimica Acta*, 366, 394-398.
- [7] Mautner, F.A., (2010), Structural and magnetic characterization of a novel series of dinuclear Cu (II) complexes bridging by 2, 5-pyrazine dicarboxylate, *Inorganica Chimica Acta*, 363, 1001-1007.
- [8] Günay, G., Yesilel, O.Z, Darcın, C., Keskin, S. and Büyüküngör, O., (2013), Synthesis, crystal structures, molecular simulations for hydrogen gas adsorption, fluorescent and anti microbial properties of pyrazine-2, 3-dicarboxylate complexes, *Inorganica Chimica Acta*, 399, 19-35.
- [9] Taşcıoğlu, S., Aydın, A., Yalçın, B., Kaki, E., Andaç, Büyüküngör, O. and Kosar, B., (2011), Synthesis and characterization of Cu (II) complexes of pyrazine-2,3-dicarboxylic acid, *Polyhedron*, 30, 2171-2180.
- [10] Ma, T., Zhang, J., Jing, X., Feng, Q., Zheng, B., Yu, Y., Huo, Q. and Liu, Y., (2012), Construction of three lanthanide organic frame works with (3,5)-connected topology based on 2-methyl-4, 5-imidazole dicarboxylate and oxalate, *Inorganic Chemistry Communications*, 20, 201-204.
- [11] Massoud, S.S., Gallo, A.A., Darteş, M.J., Gautreaux, J.G., Vicente, R., Albering, J.H. and Mautner, F.A., (2014), Dinuclear copper (II) complexes bridged by imidazole-4,5-dicarboxylate, *Inorganic Chemistry Communications*, 43, 35-38.
- [12] Chen, B.I., Eddaoudi, M., Hyde, S.T., O'Keeffe, M. and Yaghi, O.M., (2001), Interwoven Metal-Organic Framework on a Periodic Minimal Surface with Extra-Large Pores, *Science*, 291, 1021-1023.
- [13] Gu, Z.G., Li, G.-Z., Yin, P.-Y., Chen, Y.-N., Peng, H.-M., Wang, M.-F., Cheng, F., Gu, F.-L., Lim, W.-S. and Cai, Y.-P., (2011), Temperature-induced two copper (II) supra molecular isomers

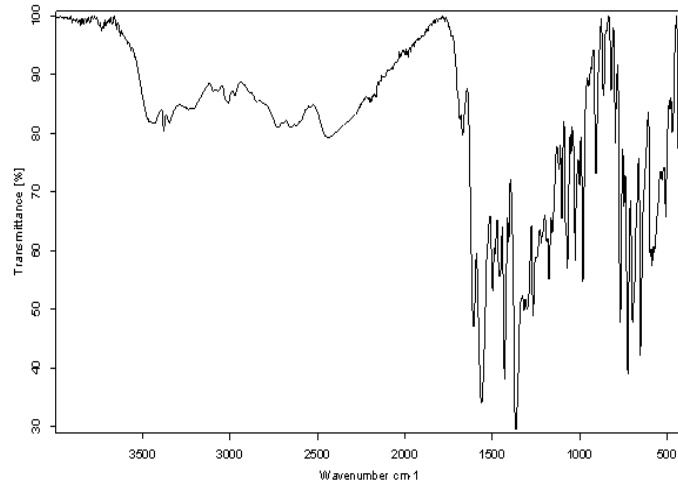
constructed from 2-ethyl-1H-imidazole-4,5-dicarboxylate, *Inorganic Chemistry Communications*, 14, 1479-1484.

- [14] Lampeka, Ya.D. and Tsymbal, L.V., (2004), Framework materials based on azamacro cyclic complexes of transition metals and carboxylates *Theoretical and Experimental Chemistry*, 40, 345-371.
- [15] Mirzaei, M., Eshtiagh-Hosseini, H. and Hassanpoor, A., (2012), Szymańska-Buzar, T., Mague, J.T., Korabik, M., Kochel, A., Two new Cu^{II} 1D-coordination polymers containing 1,4-pyrazine-2,3-dicarboxylic acid, 2-aminopyridine, and 5-bromo-6-methyl-2-(4-methylpiperazine-1-yl)pyrimidine-4-amine: X-ray crystal structure, spectroscopic and magnetic studies, *Inorganica Chimica Acta*, 391, 232-238
- [16] Eshtiagh-Hosseini, H., Hassanpoor, A., Alfi, N., Mirzaei, M., Fromm, K.M., Shokrollahi, A., Gschwind, F. And Karami, E., (2010), Synthesis, X-ray crystal structure, thermal and solution studies of a centro symmetric metal-organic polymer based on proton transfer methodology, *Journal of Coordination Chemistry*, 63, 3175-3186.
- [17] Das, B. And Baruah, J.B., (2011), Dipicolinato complexes of cobalt(II), copper(II) and zinc(II) with thiamine dications, *Inorganica Chimica Acta*, 372(1), 389-393.
- [18] Soleimannejad, J., Aghabozorg, H., Mohammadzadeh, Y., Nasibipour, M., Sheshmani, S., Shokrollahi, A., Karami, E. and 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, *Journal of Iranian Chemical Society*, 8(1), 247-264.
- [19] Prasad, T.K. and Rajasekharan, M.V., (2010), Hetero metallic coordination compounds of dipicolinic acid with Ce(III, IV) and Cu(II): Synthesis, crystal structure and spectral studies, *Inorganica Chimica Acta*, 363(12), 2971-2976.
- [20] Yenikaya, C., Büyükkıdan, N., Sarı, M., Keşli, R., İlkimen, H., Bülbül, M. and Büyüküngör, 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, *Journal of Coordination Chemistry*, 64, 3351- 3365.
- [21] Fainerman-Melnikova, M., Clegg, J.K., Pakchung, A.A.H., Jensen, P. and 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.
- [22] Zhao, Z., He, X., Zhao, Y., Shao and M., and 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.
- [23] Cui, S.X., Zhao, Y.L., Zhang, J.P., Liu, Q. and 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.

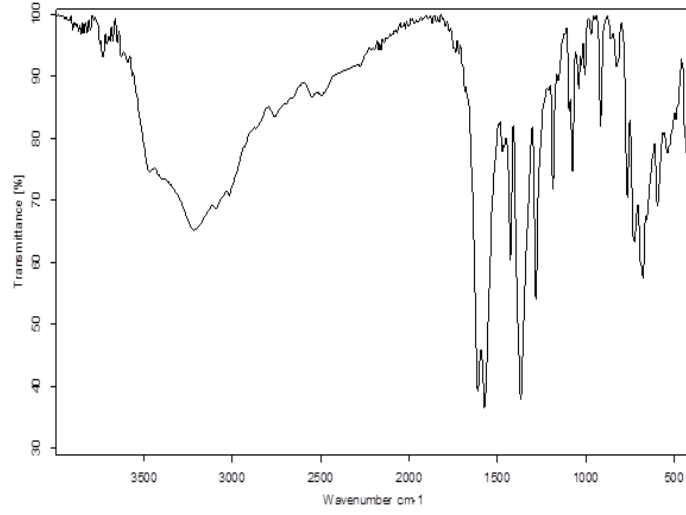
- [24] Aghabozorg, H., Sadr-Khanlou, E., Shokrollahi, A., Ghaedi, M. and Shamsipur, M., (2009). Synthesis, characterization, crystals structures, and solution studies of Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes obtained from pyridine-2,6-dicarboxylic acid and 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline, *Journal Iranian Chemical Society* 6(1), 55-70.
- [25] Büyükkıran, N., Yenikaya, C., İlkimen, H., Karahan, C., Darcan, C. and Şahin, E., (2013), Synthesis, characterization and antimicrobial activity of novel proton salt and its Cu(II) complex, *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 39, 96-103.
- [26] Chen, X., Wang, Y., Yu, J., Zou, Y. and Xu, R., (2004), $(C_6H_{17}N_3)[Zn_4(PO_4)_2(HPO_3)_2]$: a new layered zinc phosphate-phosphite templated by 1-(2-Aminoethyl) piperazines, *Journal of Solid State Chemistry*, 177, 2518-2522.
- [27] Ciccacese, A., Clemente, D.A., Fanizzi, F.P., Marzotto, A. and Valle, G., (1998), Boat versus chair conformation in *N*-methyl- and *N,N'*-dimethylpiperazineplatinum(II) complexes studied by X-ray analysis. A rare example of metal chelate piperazine: *cis*-[PtCl₂(Me₂ppz)] Part 1", *Inorganica Chimica Acta*, 275-276, 410-418.
- [28] Marzotto, A., Clemente, D.A., Benetollo, F., and 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.
- [29] Nawar, N. and Hosny, N.M., (1999), Transition Metal Complexes of 2-Acetylpyridine *o*-Hydroxy benzoyl hydrazone (Apo-OHBH): Their Preparation, Characterisation and Antimicrobial Activity, *Chemical Pharmaceutical Bulletin*, 47(7), 944-949.
- [30] Zhao, X.J., Du, M., Wang, Y. and Bu, X.H., (2004), Formation of cobalt(II)-piperazine supra molecular systems under different organic acid mediums: synthesis, characterization and crystal structures, *Journal of Molecular Structure*, 692, 155-161.
- [31] Clemente, D.A., Marzotto, A., Valle, G. and Visona, C.J., (1999), Synthesis and structure of pseudo tetrahedral Co(II) zwitter ionic complexes: 4 trichloro(1-methylpiperazin-1-ium-N₄)cobalt(II) and trichloro(1,4-dimethylpiperazin-1-ium-N₄)cobalt(II), *Polyhedron*, 18, 2749-2757.
- [32] Hou, Y., Wang, S., Shen, E., Wang, E., Xiao, D., Li, Y., Xu, L. and Hu, C., (2004), A novel three-dimensional metal-organic network, Zn₂(btec)(pipz)(H₂O)(btec=1,2,4,5 benzenetetracarboxylate, Pipz=piperazine), with blue fluorescent emission, *Inorganica Chimica Acta*, 357, 3155-3161.
- [33] Cooks, D., (1961), Vibrational spectra of pyridinium salts, *Canadian Journal of Chemistry*, 39, 2009-2024.
- [34] Nakamoto, K., (1997), *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds Parts A, Theory and Applications in Inorganic Chemistry*, New York: Wiley & Sons Inc., 88-97.

- [35] Ucar, İ., Bulut, A. and Büyükgüngör, O., (2007), Synthesis, crystal structure, EPR and electrochemical studies of copper(II) dipicolinate complex with 2,2'-dipyridylamine ligand, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 68, 2271-2277.
- [36] Kirillova, M.V., Guedes da Silva, M.F.C., Kirillov, A.M., Frausto da Silva, J.J.R. and Pomberio, A.J.L., (2007), 3D Hydrogen Bonded Heteronuclear Co^{II}, Ni^{II}, Cu^{II} and Zn^{II} Aqua Complexes Derived from Dipicolonic Acid, Inorganica Chimica Acta, 360, 506-512.
- [37] Kirillova, M.V., Kirillov, A.M., Guedes da Silva, M.F.C., Kopylovich, M.N., Frausto da Silva, J.J.R. and 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 Inter calated Acyclic (H₂O)₆/(H₂O)₁₀ Clusters, Inorganica Chimica Acta, 361, 1728-1737.
- [38] Nie, F.M., Dong, Z.Y., Lu, F., and Li, G.-X., (2010), Synthesis, structures, and magnetic properties of two pyrazolato-bridged trinuclear copper(II) complexes, Journal of Coordination Chemistry, 63, 4259-4270.

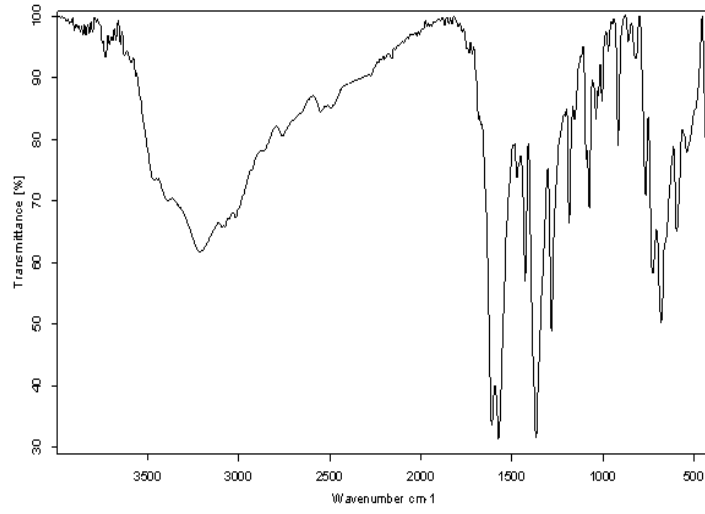
EKLER



EK A. Proton transfer tuzunun (1) IR spektrumu.



EK B. Kompleks 2'nin IR spektrumu.



EK C. Kompleks 3'ün IR spektrumu.