



**5,5'- DİAMİT SUBSTİTUE 2,2'- BİPİRİDİN  
TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE GEÇİŞ METAL  
KOMPLEKSLERİ**

**Hasan Salim Buktash AL MOHAMMED**

**2021  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA**

**Tez Danışmanı  
Dr. Öğr. Üyesi İsmail YILMAZ**

**5,5'- DİAMİT SUBSTİTUE 2,2' - BİPİRİDİN TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE  
GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİ**

**Hasan Salim Buktash ALMOHAMMED**

**T.C.  
Karabük Üniversitesi  
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalında  
Yüksek Lisans Tezi  
Olarak Hazırlanmıştır**

**Tez Danışmanı  
Dr. Öğr. Üyesi İsmail YILMAZ**

**KARABÜK  
Ocak 2021**

Hasan Salim Buktash ALMOHAMMED tarafından hazırlanan “5,5'-DİAMİT SUBSTITUE 2,2'-BİPİRİDİN TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE METAL KOMPLEKSLERİ” başlıklı bu tezin Yüksek Lisans Tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Dr. Öğr. Üyesi İsmail YILMAZ

.....

Tez Danışmanı, Kimya Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından Oy Birliği ile Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir. 20/01/2021

Ünvanı, Adı SOYADI (Kurumu)

İmzası

Başkan : Prof. Dr. Abdurrahman ŞENGÜL ( BEÜ)

.....

Üye : Dr. Öğr. Üyesi İsmail YILMAZ ( KBÜ)

.....

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Yasemin TÜMER ( KBÜ)

.....

KBÜ Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulu, bu tez ile, Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Hasan SOLMAZ

.....

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

*“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”*

Hasan Salim Buktash ALMOHAMMED

## ÖZET

**Yüksek Lisans Tezi**

### **5,5'-DİAMİT SUBSTİTUE 2,2'-BİPİRİDİN TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİ**

**Hasan Salim Buktash ALMOHAMMED**

**Karabük Üniversitesi**

**Lisansüstü Eğitim Enstitüsü**

**Kimya Anabilim Dalı**

**Tez Danışmanı:**

**Dr. Öğr. Üyesi İsmail YILMAZ**

**Ocak 2021, 72 sayfa**

Bu çalışmada, çok-dişli diamit fonksiyonel grupları içeren yeni iki adet 2,2'-bipiridin türevi ligant sentezlenmiş ve bu ligantların kobalt(II), bakır(II) ve nikel(II) geçiş metal iyonlarıyla koordinasyon bileşikleri hazırlanmıştır. Ligand sentezine 5,5'-dimetil-2,2'-bipiridin başlangıç maddesinden yola çıkarak, önce oksidasyon ile asit daha sonra tiyonil klörür ile asitklörür türevine çevrildikten sonra, 2-aminometilpiridin ve 2-aminometilpiperidin aminleri ile reaksiyon sonucu L1 ve L2 diamit ligandları elde edilmiştir. Ligandların ve kompleks bileşiklerin yapıları, elementel analiz, NMR, FTIR, UV-Vis, kütle ve TG-DTA teknikleri kullanılarak aydınlatılmaya çalışılmıştır.

**Anahtar Sözcükler** : Bipiridin, amit ligant, metal kompleksi, bakır, kobalt, nikel.

**Bilim Kodu** : 20103

## **ABSTRACT**

**M. Sc. Thesis**

### **SYNTHESIS OF 5,5'-DIAMIDE SUBSTITUTED 2,2'-BIPYRIDINE DERIVATIVES AND THEIR TRANSITION METAL COMPLEXES**

**Hasan Salim Buktash ALMOHAMMED**

**Karabük University  
Institute of Graduate Programs  
Department of Chemistry**

**Thesis Advisor:  
Assist. Prof. Dr. İsmail YILMAZ  
January 2021, 72 pages**

In this study, two new multidentate ligands based on the 2,2'-bipyridine derivatives incorporating diamide functional groups were synthesized and their corresponding transition metal complexes with cobalt(II), copper(II) and nickel(II) were prepared. The ligands were synthesized by oxidizing of the precursor compound of 5,5'-dimethyl-2,2'-bipyridine to the acid derivatives which was subsequently converted into the acidchloride derivatives with thionylchloride, then following treatment with the amines, 2-aminomethylpyridine or 2-aminomethylpiperidine afforded the diamide-functionalised ligands L1 and L2, respectively. The structure of the ligands and the transition metal complexes was confirmed by elemental analysis, NMR, FTIR, UV-Vis, mass and TG-DTA techniques.

**Key Words** : Bipyridine, amide ligands, metal complex, copper, cobalt, nickel.  
**Science Code** : 20103

## TEŞEKKÜR

Çalışmamın planlanması ve yürütülmesi süresince benden yardımını, bilgi birikimini ve tecrübesini esirgemeyen, bana sabır gösterip moral ve destek veren, büyük katkısı olan danışman hocam sayın Dr. Öğr. Üyesi İsmail YILMAZ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ders alma ve çalışmalarım süresince yardım ve desteklerinden dolayı Kimya Bölüm Başkanlığına, Kimya Bölümü hocalarına ve bütün çalışanlarına teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarımın sağlıklı yürütülebilmesi için bana imkân ve uygun atmosferi sağlayan Karabük Üniversitesi Fen Fakültesi'ne teşekkürümü bir borç bilirim.

Eğitim hayatım boyunca maddi, manevi her konuda beni destekleyen anneme, babama ve kardeşlerime çok teşekkür ederim.

“Bu çalışma Karabük Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından desteklenmiştir. Proje Numarası: FYL-2020-2264”

(“This work was supported by Research Fund of the Karabuk University. Project Number: FYL-2020-2264”)

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL .....	ii
ÖZET .....	iv
ABSTRACT .....	v
TEŞEKKÜR .....	vi
İÇİNDEKİLER .....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....	xiii
BÖLÜM 1 .....	1
ÇALIŞMANIN AMACI VE ÖNEMİ .....	1
BÖLÜM 2 .....	2
GENEL BİLGİ .....	2
2.1. BİPİRİDİN LİGANTLARI VE KOORDİNASYON BİLEŞİKLERİ .....	2
2.2. KARBOKSAMİT LİGANTLARI .....	4
2.3. KOBALT, BAKIR VE NİKEL KOMPLEKSLERİ .....	5
BÖLÜM 3 .....	10
MATERYAL VE METOT .....	10
3.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER .....	10
3.2. KULLANILAN CİHAZLAR .....	10
BÖLÜM 4 .....	11
ARAŞTIRMA BULGULARI .....	11
4.1. LİGANT SENTEZLERİ .....	11
4.1.1. 2,2'-Bipiridin-5,5'-dikarboksilik asit .....	12
4.1.2. 2,2'-Bipiridin-5,5'-dikarbonil diklorür .....	13
4.1.3. Bis (piridin-2- ilmetil)-[2,2'-bipiridin]-5,5'-dikarboksamit (L1) .....	13



	<b><u>Sayfa</u></b>
4.1.4. Bis(piperidin-2-ilmetil)-[2,2'-Bipiridin]5,5'Dikarboksamit (L2).....	13
4.2. KOMPLEKSLERİN SENTEZİ.....	14
4.2.1. L1 - Co (II) Kompleksi.....	14
4.2.2. L1 - Cu(II) Kompleksi.....	16
4.2.3. L1 - Ni(II) Kompleksi.....	17
4.2.4. L2 - Co(II) Kompleksi.....	19
4.2.5. L2 - Cu(II) Kompleksi.....	20
4.2.6. L2 - Ni(II) Kompleksi.....	22
BÖLÜM 5 .....	24
SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	24
5.1. FTIR SPEKTRUM SONUÇLARI .....	25
5.2. <sup>1</sup> H-NMR SONUÇLARI.....	30
5.3. <sup>13</sup> C-NMR SONUÇLARI .....	31
5.4. <sup>13</sup> C-NMR-DEPT SONUÇLARI .....	31
5.5. KÜTLE SPEKTRUM SONUÇLARI.....	32
5.6. ELEMENTEL ANALİZ SONUÇLARI.....	32
5.7. TERMAL ANALİZ SONUÇLARI .....	33
KAYNAKLAR.....	34
EK AÇIKLAMALAR A. ....	37
SPEKTRUMLAR.....	37
ÖZGEÇMİŞ .....	72

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa

Şekil 2.1. 2,2'-bipiridin ligandının numaralandırılması ve izomerleri. ....	3
Şekil 2.2. Amit grubunun rezonans formları. ....	4
Şekil 2.3. Vitamin B12 (Kobalamin). ....	6
Şekil 2.4. Bir dinükleer bakır kompleksinin kristal yapısı [18]. ....	7
Şekil 2.5. Amit ligant ve bakır kompleksi. ....	8
Şekil 2.6. Mononükleer kompleks ve trinükleer kompleksin kristal yapıları [23]. ....	9
Şekil 4.1. Ligantların Genel Sentez Şeması. ....	11
Şekil 4.2. L1-Co(II) kompleksinin yapısal gösterimi. ....	14
Şekil 4.3. L1-Co(II) kompleksinin jop metoduna göre M/L oranı. ....	15
Şekil 4.4. L1-Cu(II) kompleksinin yapısal gösterimi. ....	16
Şekil 4.5. L1-Cu(II) kompleksinin jop metoduna göre M/L oranı. ....	16
Şekil 4.6. L1-Ni(II) kompleksinin yapısal gösterimi. ....	17
Şekil 4.7. L1-Ni(II) kompleksinin jop metoduna göre M/L oranı. ....	18
Şekil 4.8. L2-Co(II) kompleksinin yapısal gösterimi. ....	19
Şekil 4.9. L2-Co(II) kompleksinin jop metoduna göre M/L oranı. ....	19
Şekil 4.10. L2-Cu(II) kompleksinin yapısal gösterimi. ....	20
Şekil 4.11. L2-Cu(II) kompleksinin jop metoduna göre M/L oranı. ....	21
Şekil 4.12. L2-Ni(II) kompleksinin yapısal gösterimi. ....	22
Şekil 4.13. L2-Ni(II) kompleksinin jop metoduna göre M/L oranı. ....	22
Şekil 5.1. Asitlorürlerden amit oluşum mekanizması [26]. ....	24
Şekil 5.2. L1 ve L2 ligantlarının FT-IR spektrumları. ....	25
Şekil 5.3. L1 ve L1-Co kompleksi FT-IR spektrumu. ....	27
Şekil 5.4. L1 ve L1-Cu kompleksi FT-IR spektrumu. ....	27
Şekil 5.5. L1 ve L1-Ni kompleksi FT-IR spektrumu. ....	28
Şekil 5.6. L2 ve L2-Co kompleksi FT-IR spektrumu. ....	28
Şekil 5.7. L2 ve L2-Cu kompleksi FT-IR spektrumu. ....	29
Şekil 5.8. L2 ve L2-Ni kompleksi FT-IR spektrumu. ....	29
Şekil 5.9. L1 ve L2 ligandının belirlenen <sup>1</sup> H-NMR pikleri. ....	30

## Sayfa

Şekil 5.10. L1 ve L2 ligantlarının belirlenen $^{13}\text{C}$ -NMR pikleri.....	31
Şekil Ek A.1. 2,2'-bipiridin-5,5'-dikarboksilik asit FTIR Spektrumu. ....	38
Şekil Ek A.2. 2,2'-bipiridin-5,5'-dikarbonil diklorür FTIR Spektrumu. ....	39
Şekil Ek A.3. L1 Ligantının FTIR Spektrumu. ....	40
Şekil Ek A.4. L2 Ligantının FTIR Spektrumu. ....	41
Şekil Ek A.5. L1 - Co(II) Kompleksinin FTIR Spektrumu. ....	42
Şekil Ek A.6. L1 - Cu(II) Kompleksinin FTIR Spektrumu. ....	43
Şekil Ek A.7. L1 - Ni(II) Kompleksinin FTIR Spektrumu. ....	44
Şekil Ek A.8. L2 - Co(II) Kompleksinin FTIR Spektrumu. ....	45
Şekil Ek A.9. L2 - Cu(II) Kompleksinin FTIR Spektrumu. ....	46
Şekil Ek A.10. L2 - Ni(II) Kompleksinin FTIR Spektrumu ....	47
Şekil Ek A.11. 2,2'-bipiridin-5,5'-dikarboksilik asit $^1\text{H}$ -NMR Spektrumu. ....	48
Şekil Ek A.12. L1 Ligantının $^1\text{H}$ -NMR Spektrumu. ....	49
Şekil Ek A.13. L2 Ligantının $^1\text{H}$ -NMR Spektrumu. ....	50
Şekil Ek A.14. L1 Ligantının $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu. ....	51
Şekil Ek A.15. L2 Ligantının $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu. ....	52
Şekil Ek A.16. L1 Ligantının $^{13}\text{C}$ -NMR DEPT Spektrumu. ....	53
Şekil Ek A.17. L2 Ligantının $^{13}\text{C}$ -NMR DEPT Spektrumu. ....	54
Şekil Ek A.18. 2,2'-bipiridin-5,5'-dikarboksilik asidin kütle spektrumu. ....	55
Şekil Ek A.19. L1 kütle (ESI) Spektrumu. ....	56
Şekil Ek A.20. L2 kütle (ESI) spektrumu. ....	57
Şekil Ek A.21. L1 - Co(II) kütle (MALDİ-TOF) spektrumu. ....	58
Şekil Ek A.22. L1 - Cu(II) kütle (MALDİ-TOF) spektrumu. ....	59
Şekil Ek A.23. L1 - Ni(II) kütle (MALDİ-TOF) spektrumu. ....	60
Şekil Ek A.24. L2 - Co(II) kütle (MALDİ-TOF) spektrumu. ....	61
Şekil Ek A.25. L2 - Cu(II) kütle (MALDİ-TOF) spektrumu. ....	62
Şekil Ek A.26. L2 - Ni(II) kütle (MALDİ-TOF) spektrumu. ....	63
Şekil Ek A.27. L1 Elementel analizi. ....	64
Şekil Ek A.28. L2 Elementel Analizi. ....	65
Şekil Ek A.29. L1 - Co(II) kompleksi TG-DTG-DTA spektrumu. ....	66
Şekil Ek A.30. L1 - Cu(II) kompleksi TG-DTG-DTA spektrumu. ....	67
Şekil Ek A.31. L1 - Ni(II) kompleksi TG-DTG-DTA spektrumu. ....	68

**Sayfa**

Şekil Ek A.32. L2 - Co(II) kompleksi TG-DTG-DTA spektrumu.....	69
Şekil Ek A.33. L2 - Cu(II) kompleksi TG-DTG-DTA spektrumu.....	70
Şekil Ek A.34. L2 - Ni(II) kompleksi TG-DTG-DTA spektrumu. ....	71

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	<b><u>Sayfa</u></b>
Çizelge 4.1. L1 - Co (II) Kompleksi Termal Analizi. ....	16
Çizelge 4.2. L1 - Cu (II) Kompleksi Termal Analizi.....	17
Çizelge 4.3. L1 - Ni(II) Kompleksi Termal Analizi.....	18
Çizelge 4.4. L2 - Co (II) Kompleksi Termal Analizi. ....	20
Çizelge 4.5. L2 - Cu (II) Kompleksi Termal Analizi. ....	21
Çizelge 4.6. L2 - Ni (II) Kompleksi Termal Analizi.....	23
Çizelge 5.1. Ligandların ve komplekslerin seçilmiş FTIR frekans değerleri. ....	26
Çizelge 5.2. Komplekslerin belirlenen MALDI_TOF kütle pikleri. ....	32

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

°C	: santigrat derece
g	: gram
L	: ligant
mL	: mililitre
Cu	: bakır
Ni	: nikel
Co	: kobalt
A	: Absorbans
X <sub>M</sub>	: Metalin mol kesri
Bpy	: 2,2'-Bipiridin
Py	: Piridin
E.N	: Erime Noktası
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
FT-IR	: Fourier Transformlı İnfrared Spektro fotometre
ESI MS	: Elektrosprey İyonizasyon Kütle Spektrometresi
MALDI-TOF MS	: Matris Destekli Lazer Desorpsiyon/İyonizasyon Uçuş Süresi Kütle Spektrometresi
L1	: N5,N5'-Bis (Piridin-2-İlmetil)-[2,2'-Bipiridin]-5,5'-Dikarboksamid
L2	: N5, N5'-Bis (Piperidin-2-İlmetil) - [2,2'-Bipiridin] -5,5'-Dikarboksamid

## BÖLÜM 1

### ÇALIŞMANIN AMACI VE ÖNEMİ

2,2'-bipiridin (bpy) ve türevleri, geçiş metalleri ile güçlü koordinasyon bileşikleri yapmaları ve geniş kullanım alanlarına sahip olmalarından dolayı, koordinasyon kimyasında çok önemli ligand sistemini oluştururlar. Bpy türevlerinin şelat yapıcı ligandları olmaları sebebiyle çok kararlı kompleks bileşikler verirler.

Amit fonksiyonel gruplu bileşikler ise, organizmaların ana bileşenlerinden biri olup, geçiş metal iyonları ile güçlü bağlar yapabilme yeteneğine sahiptirler. Amitler, polar çözücülerde iyi çözünen ve erime-kaynama noktaları yüksek olan bileşiklerdir. Ayrıca bu bileşiklerin ilaç sanayide kullanım alanı oldukça geniştir. Amit grubu içeren bir çok ilaç yaygın olarak kullanılmaktadır.

Hem bpy hem de amit grubu taşıyan çok-dişli yeni ligantların sentezi ve koordinasyon bileşiklerinin hazırlanması ve yapılarının belirlenmesi koordinasyon kimyası, ilaç tasarımı ve biyokimya, kristal mühendisliği vb. alanlarda çok ilgi çekici olduğundan oldukça önemli görünmektedir.

## BÖLÜM 2

### GENEL BİLGİ

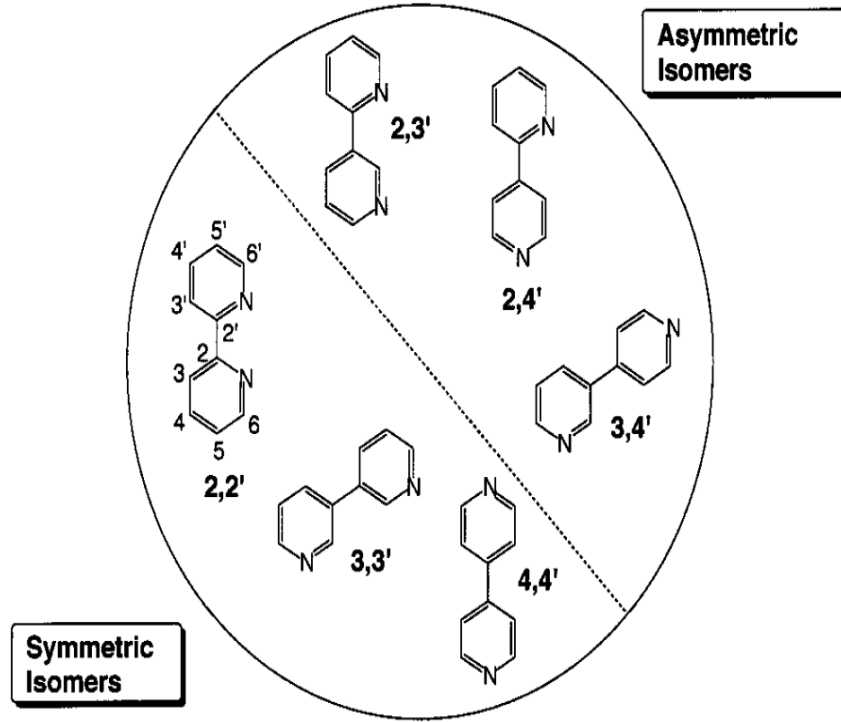
#### 2.1. BİPİRİDİN LİGANTLARI VE KOORDİNASYON BİLEŞİKLERİ

Uzun yıllar önce 2,2'-bipiridin (bpy) ligantının sentezlenmesinden bu yana, çok amaçlı bu iki dişli şelatlayıcı ligandlar, koordinasyon, organometalik, analitik ve metalosupramoleküler kimyada çok değerli olmuştur. Bunun nedeni, periyodik tablonun neredeyse tüm metalik elementleriyle oluşturduğu kararlı metal kompleksleridir. İlk olarak tris (2,2'-bipiridin) rutenyum “[Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>]” sentezledi ve en çok çalışılan ve kullanılan koordinasyon kompleksi haline geldi. Çünkü redoks, uyarılmış hal ve lüminesans özellikleri benzersiz ve kimyasal kararlılığı yüksekti [1]. Metal iyonları için çok sayıda kompleks oluşturucu ligant sentezlenmiştir ancak potansiyel donör yeteneklerinden dolayı çok azı piridin veya 2,2'-bipiridin türevleri kadar fazla ilgi görmemiştir. Son yıllarda, N-heteroaromatik kısmı birçok ligant sentezlendi ve bu çok fonksiyonlu ligantlar ile, Co (II), Ni (II) ve Cu (II) kompleksleri hazırlandı, karakterize edildi [2]. Supramoleküler ve makromoleküler kimyadaki yapı taşları olarak bipiridinlerin nanobilimde kullanılması etkileyici bir gelişme olarak gözlemlenmiştir. Mono- ve simetrik disüstitüe 2,2'-bipiridinler, kiral bipiridin türevleri ve bunların asimetric homojen katalizde kullanımları ile ilgili bir incelemeler yapılmıştır. Supramoleküler uygulamaların yanı sıra, [Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>] basit ve verimli bir elektron transfer cihazı oluşturmak için polifenilvinilen (PPV) ile karıştırıldı. Rutenyum boyalarının olağan kırmızı emisyonu gözlenir. Sistem ters çevrildiğinde polimerin en düşük uyarılmış hali, daha sonra yeşil ışık yayar [3]. 2,2'-bipiridin türevlerine sahip geçiş metali kompleksleri, uyarılmış hal dinamiklerinin incelenmesi için uygun modellerdir. Ayrıca, ışık-enerji dönüşüm cihazlarının ve optik sensörlerin geliştirilmesinde kullanılırlar. Bunun için molekül yapılarının yanı sıra komplekslerinin yapılarının da anlaşılması gerekir. Bu çalışmalar aynı zamanda, yüzeyde geliştirilmiş Raman saçılmasını (SERS) anlamak için gerekli olan "yüzey



kompleksleme süreçlerini" modellemek için de önemlidir [4]. Keşfinden bu yana, bipyridin ligandı metal iyonlarının kompleksleşmesinde yaygın olarak kullanılmıştır. Bipyridinin simetrik izomerlerini (2,2', 3,3' ve 4,4') asimetric olanlardan (2,3', 2,4' ve 3,4') ayırt etmek mümkündür (Şekil 2.1.1) ve bunlardan sadece 2,3'- ve 3,3'- bipyridinlerin bazı bütün çeşitlerinde doğal olarak bol olduğu bulunmuştur.

### Scheme 1. Symmetrical and Asymmetrical Isomers of Bipyridine



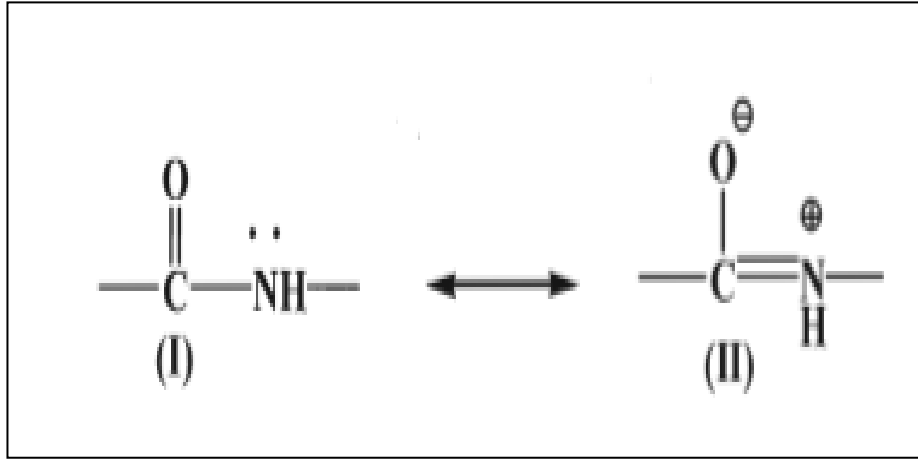
Şekil 2.1. 2,2'-bipyridin ligandının numaralandırılması ve izomerleri.

2,2'-bipyridin ligandı, sağlam redoks stabilitesi ve fonksiyonelliği nedeniyle bir metal şelatlama ligandı olarak yaygın şekilde kullanılmıştır. İki veya daha fazla 2,2'-bipyridin içeren ligandlar üniteler prensipte metal merkezleri iyi tanımlanmış bir uzaysal düzenlemede birbirine bağlamak için köprüler olarak kullanılabilir. Bu tür ligandların sarmal birleşme (helical assembly), kiral moleküler tanıma (recognition), luminesans cihazları, fotonik, optoelektronik ve elektrokimyasal diğer uygulamalar için öncüler olarak kullanımları vardır [5]. 2,2'-bipyridin (bpy), birçok birinci sıra geçiş metali ile stabil şelatlar oluşturabilen güçlü bir iki dişli liganttır. Bu ligand ve

onun türetilmiş bazı kompleksleri antimikrobiyal özellikler sergiler. Azot içeren kiral ligandlar kemoterapi ve asimetrik katalizde geniş uygulamalar bulmuştur. Bunların arasında, birkaç metal iyonunu koordine etme ve böylece çok çeşitli reaksiyonlarda yer alan farklı katalitik türler oluşturma yetenekleri nedeniyle özellikle çekici olan bipyridinler vardır [6].

## 2.2. KARBOKSAMİT LİGANTLARI

Genel formülü R-CO-NH<sub>2</sub> şeklinde olan amit bağları veya gruplarının, en yaygın olarak proteinlerdeki amino asit kalıntıları arasındaki bağlantıyı sağladığı bilinmektedir. Karboksamidler hem "O" hem de "N" bağlanma bölgeleri içerirler. Nötr, mono- veya dianiyonik ligandlar olarak hareket edebilirler ve asimetrik kataliz, moleküler reseptör olarak uygulamaları vardır [7]. Nötr amid yapısının iki rezonans formu vardır. Karbon-Azot bağının %40 çift bağ karakteri nedeniyle, bu bağın etrafındaki dönme sınırlıdır ve trans formu kuvvetle tercih edilir. Bu nedenle amid birimi düzlemsel ve katı bir yapı olarak kabul edilir. C-N ve C-O bağları, karşılaştırılabilir miktarlarda tek ve çift bağ karakterine (Şekil 2.2.1) sahiptir [8].



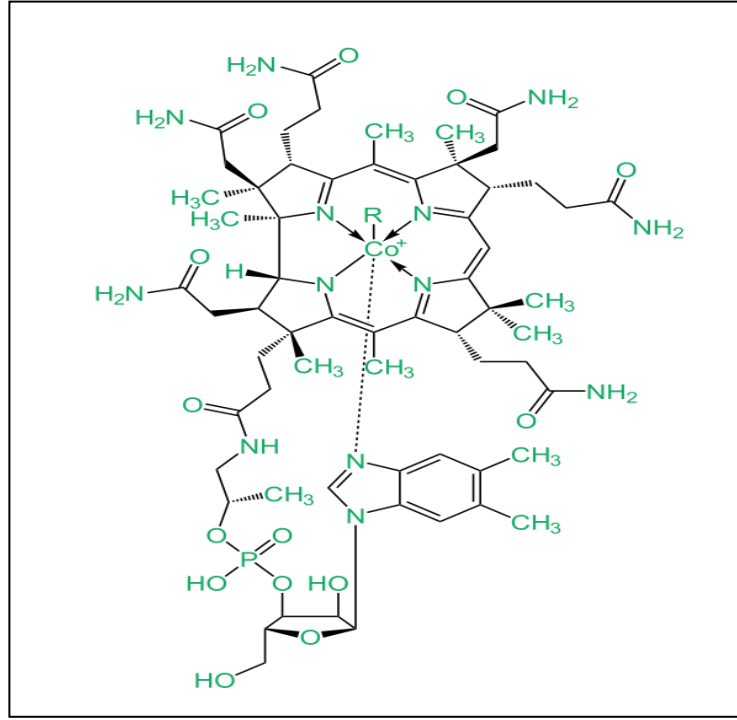
Şekil 2.2. Amit grubunun rezonans formları.

Amitler, polipeptitlerin ve amid bazlı ilaçların sentezinde belirgin bir endüstriyel öneme sahiptir. Bu ligandlar ve sentez yöntemleri, potansiyel yeşil kimya (green chemistry) özellikleri ile endüstriye çok uygundur [9]. Amitler, doğal ürünlerde

olduğu kadar farmasötiklerde de bulunan en geniş bileşik sınıflarından biridir. Amit sentezleri sentetik kimya ilgi odağı olmuş ve olmaya devam etmektedir. Amit sentezlerinde en yaygın yol karboksilik asitlerin aminlerle reaksiyonu olsa da, başka bir seçenek, esterlerin amitlere doğrudan dönüştürülmesi yöntemidir. Protein sentezi (amid bağı oluşumu) için ribozomlar tarafından in vivo şartlarda gerçekleşen reaksiyon gibi, amit sentezleri için de katalizörler kullanılmaktadır. Esterlerin amidasyonu, bir dizi geçiş metali ve lantanit katalizörü kullanılarak gerçekleştirilebilir. Örneğin, grup (IV) metal alkoksit kompleksleri ve geçiş metallerinin lantan triflorometansülfonat kullanılır, ayrıca potasyum fosfat ve sodyum metoksit gibi inorganik bazlar da katalizör olarak kullanılmıştır. Bu reaksiyonlar susuz koşulların kullanımına ve NaOMe durumunda havasız ortama bağlıdır [10]. Proteinlerin yapısında biyolojik önemi büyük olan karboksamid grubu, çok yönlü özelliklere sahiptir ve koordinasyon kimyasında ligant işlevselliği açısından değeri büyüktür. Nötr amitler, karbonil oksijen atomundaki yalnız çift elektron yoluyla metal iyonlarına koordine olabilir. Çünkü azottaki yalnız çift, tüm amit grubu üzerinde yer değiştirir ve metalle koordinasyon oluşturmaz. Öte yandan protonsız amidler tercihen amido azot atomları yoluyla metal iyonlarına koordine olurlar. Bazı metaloenzimlerde protonsız karboksamido-N koordinasyonunun belirlenmesi, sentetik kimyagerleri, ligant tasarımında amit fonksiyonel gruplarını uygulamaya çekmiştir [11].

### **2.3. KOBALT, BAKIR VE NİKEL KOMPLEKSLERİ**

Kobalt komplekslerinin biyolojik aktivitesine ilişkin yapılan çalışmalarda; antitümör, antimikrobiyal, antifungal, antiviral ve antioksidan özellik gösteren çeşitli yapılar karakterize edilmiş ve bildirilmiştir. Ayrıca kobalt (II) kompleksleri verimli katalitik özelliklere sahiptir [12]. Şekil 2.3.1’de gösterilen B12 vitamini (kobalamin) de kobalt kompleksidir [13]. Kobalt kompleksleri, antibakteriyel, antifungal, antivirütik ve antikanser etkileri nedeniyle büyük ilgi görmektedir. Ayrıca kobalt kompleksleri, elektrokimyasal, polimerizasyon, hidrojenasyon vb. reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılırlar [14].

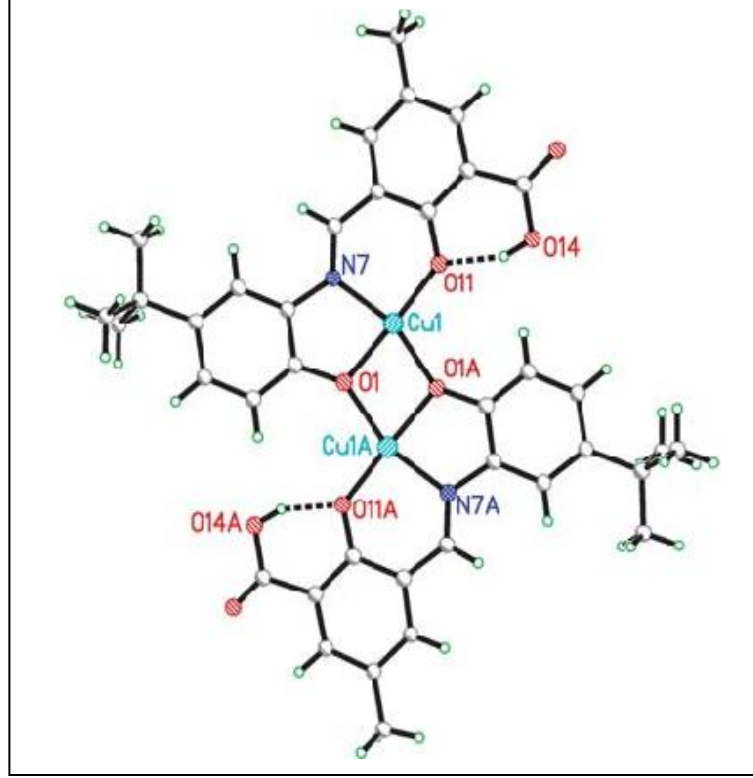


Şekil 2.3. Vitamin B12 (Kobalamin).

Yeni ilaç sentezleme yarışında kobalt kompleksleri, tümör görüntüleme ajanı, antitümör, antimikobakteriyel, antiviral, antiparazitik, antitrombolitik gibi terapötik kullanımları nedeniyle bilim camiasında büyük ilgi görmüştür. Merkezi çekirdek (kobalt iyonu), bir dış lipofilik kılıf oluşturan hidro fobik ligantlarla çevrili olduğunda biyo-membranlar yoluyla difüzyonu kolaylaştırabilir, böylece komplekslerin antibakteriyel etkinliğini artırabilir [15].

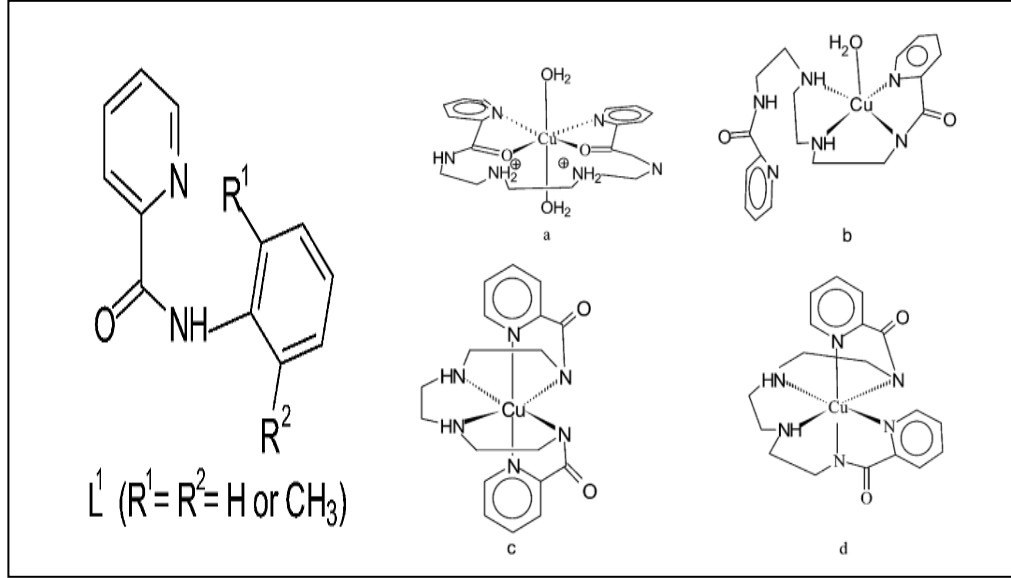
Bakır iyonu ve ligandlar arasındaki koordinasyon, farklı stereokimya ve geometriye sahip kompleksler üretebilir. Bu kompleksler, genellikle tek çekirdekli, çift çekirdekli ve çok çekirdekli türler olarak bulunan birçok farklı yapıda bulunmuştur. Bakır iyonu; komplekslerde farklı stereokimyalara sahip olması, özellikle oksijen ve nitrojen donör tipleri ile geniş bağlama yeteneği, farklı oksidasyon durumlarında bulunabilmesi nedeniyle benzersiz kimyasal özelliklere sahiptir. Birçok bakır kompleksi, bakırın (II) biyolojik olarak aktif ligandlarla etkileşimi ile sentezlenmiş ve antidiyabetik, antikanser, antitümör, antiinflamatuvar, antiülser ve antimikrobiyal aktivite gibi çeşitli farmakolojik etkiler sergilediği bulunmuştur [16]. Birçok Cu (II) kompleksinin antifungal ve antibakteriyel özellikleri, çeşitli patojenik mantar ve

bakterilere karşı kullanılmıştır. İlaçlarda bakır (II) komplekslerinin aktifliği, 2,2'-bipiridin (bpy), 1,10-fenantrolin (phen), 2,2'- gibi bir nitrojen-donör heterosiklik ligantların varlığında çok daha artmaktadır [17].



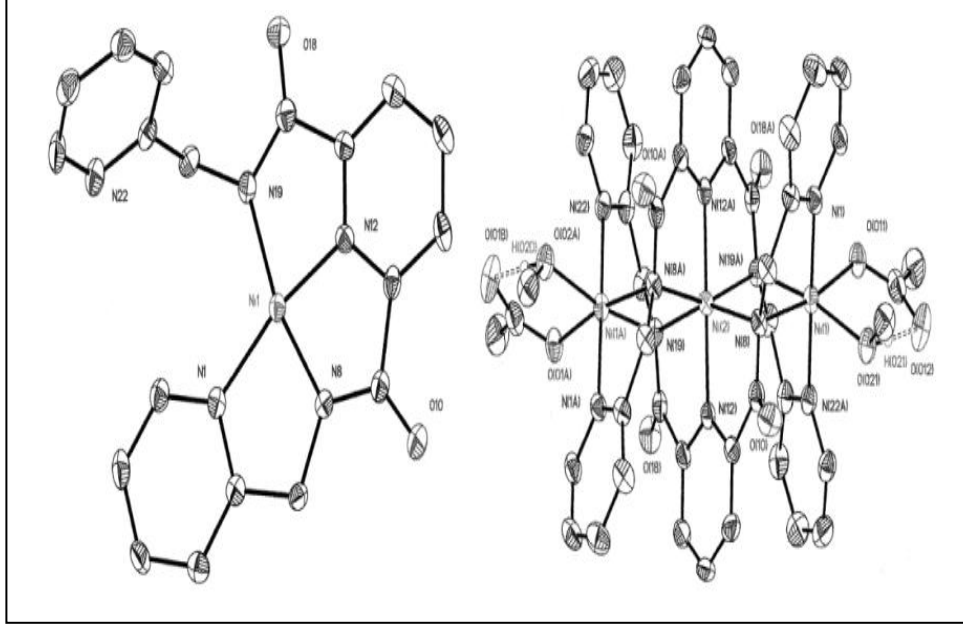
Şekil 2.4. Bir dinükleer bakır kompleksinin kristal yapısı [18].

Amid komplekslerinin araştırılmasına devam eden ilgi, bazı metalo-proteinlerde bulunan aktif bölgeleri modelleme yeteneklerinden ve bu tür komplekslerin fizikokimyasal özelliklerinin, özellikle metalik merkezin stereokimyasının daha iyi anlaşılmasına yönelik araştırmalarından kaynaklanmaktadır. Bu durumda, 2-piridin karboksamide dayalı doğrusal ligand sistemleri, birinci sıra geçiş metali merkezlerinin yapısal ve elektronik özelliklerini modüle etmek için çok kullanışlıdır. Bu şekilde, elektronik veya sterik olarak zorlayıcı piridin amid ligandlarının, bu tür komplekslerin geometrisini ve koordinasyon sayısını belirleyebildiği gösterilmiştir. Örneğin, R1 = R2 = H (Şekil 2.5.2) olan iki dişli ligand L1, Cu<sup>2+</sup> iyonu ile bir tetrahedral geometriye yol açarken, fenil halkasının iki orto pozisyonunun substitüsyonu üzerine, bakır (II) ve kobalt(II) etrafında bir üçgen çiftpiramit geometriye yol açar [19].



Şekil 2.5. Amit ligant ve bakır kompleksi.

Nikel, geçiş metallerinden biridir ve nikel (0), nikel (I), nikel (III) ve nikel (IV) daha kararlı olduğu için nikel (II) olarak doğada daha bol bulunur. Nikel (II) kompleksleri kare düzlem, dört yüzlü, üçgen bipiramit ve oktahedral geometrilere bulunabilir. Fakat en yaygın geometriler kare düzlem ve oktahedraldir. Farklı ligandlara sahip her nikel (II) kompleksi, farklı kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip olduğundan, araştırmalar hem ilginçtir hem de zorluklara sahiptir [20]. Nikel(II) kompleksleri, oktahedral, trigonal bipiramidal, kare piramidal, tetrahedral veya kare düzlem geometrilere 4, 5 veya 6 koordinasyonlu olarak bulunabilir. Biyolojik sistemlerde nikel, adenosin trifosfat, amino asitler, peptitler, proteinler ve deoksiribonükleik asitle kompleks oluşturur. Serumdaki en önemli nikel protein bağlanması albuminle gerçekleşir. Nikel, albumin ve L-histidinle üç atomlu kompleks oluşturmaktadır ve oluşan bağlar oldukça kuvvetlidir [21]. C-C bağlarının oluşumu için, Ni katalizörleri, yüksek verimlilikleri ve düşük maliyetleri nedeniyle çok kullanılmaktadırlar.  $[Ni(COD)_2]$  ve  $[Ni(PPh_3)_4]$  gibi Ni(0) kompleksleri ve  $NiCl_2(PPh_3)_2$ ,  $NiCl_2(PCy_3)_2$ ,  $NiCl_2(DPPF)$  ve  $NiCl_2(DPPE)$  gibi Ni(II) kompleksleri yaygın kullanılan katalizörlerdir [22].



Şekil 2.6. Mononükleer kompleks ve trinükleer kompleksin kristal yapıları [23].

## BÖLÜM 3

### MATERİYAL VE METOT

#### 3.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER

5,5'-dimetil-2,2'-bipiridin (ALFA AESAR); piridin-2-ilmethanamine (ACROS); tiyonil klorür, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, diklorometan, metanol, etanol, bakır (II) asetat, kobalt (II) asetat (MERCK); petrol eteri, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Riedel-de Haen), nikel (II) asetat, piperidin-2-ilmethanamin, benzen (ALDRICH); NaOH (CARLO ERBA) kullanıldı.

#### 3.2. KULLANILAN CİHAZLAR

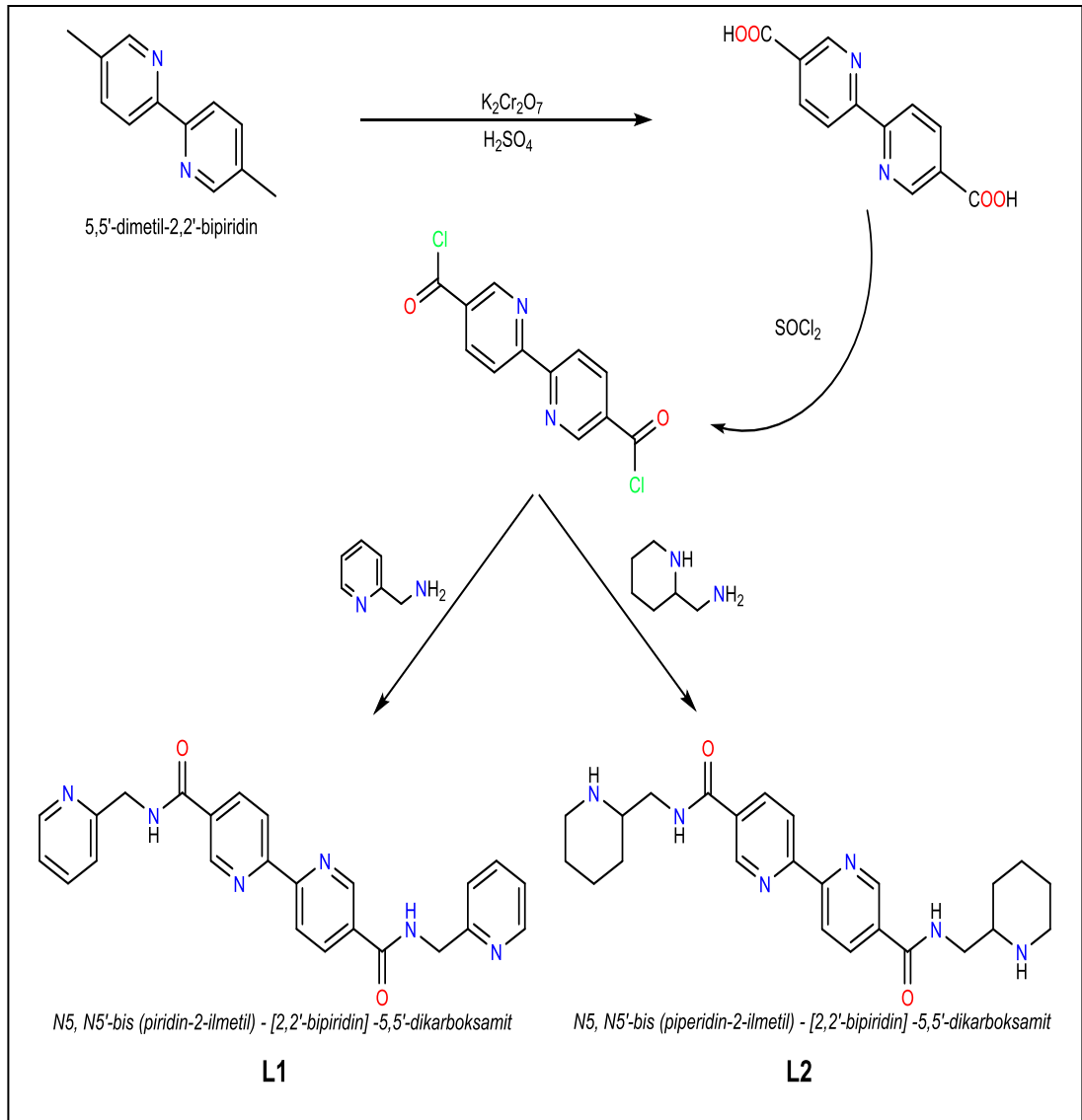
- **FTIR:** Bruker Alpha, Karabük Üniversitesi Demir Çelik Enstitüsü.
- **FTIR 2:** Thermo Scientific, Karabük Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü.
- **UV-VIS :** Genesys 10S, Karabük Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü.
- **Elementel analiz (C,H,N,S) :** LECO / TRUESPEC MICRO, Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı (MERLAB)
- **NMR:** Agilent (600 MHz), Çankırı Karatekin Üniversitesi NMR Lab.
- **NMR 2:** Agilent (400 MHz), Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi MERLAB.
- **Kütle:** Thermo Scientific TSQ Quantum Access MAX, Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı (MERLAB)
- **Kütle 2:** MALDI-MS (Bruker microflex LT MALDI-TOF MS), Gebze Teknik Üniversitesi Temel Bilimler Fakültesi Kimya Bölümü



## BÖLÜM 4

### ARAŞTIRMA BULGULARI

#### 4.1. LİGANT SENTEZLERİ



Şekil 4.1. Ligantların Genel Sentez Şeması.

Ligant sentezleri literatür yöntemleri [24,25] modifiye edilerek yapıldı. 5,5'-dimetil-2,2'-bipiridin (5 g, 27 mmol), 125 mL derişik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içinde 70 °C'de çözüldü. 24 g (82 mmol) K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> yavaş yavaş ilave edildi, koyu yeşil çözelti oluştu. 5 saat karıştırılan karışım 800 mL su-buz içine döküldü. Açık sarı çökelti, vakum filtrasyonla süzöldü ve bol su ile yıkandı. Elde edilen katı, %50'lik 150 mL HNO<sub>3</sub> çözeltilisine ilave edildi ve 4 saat kaynatıldı. Karışım tekrar 800 mL su-buz içine döküldü. Oluşan beyaz çökelek vakum filtrasyonu ile ayrıldı ve bol su ile yıkandıktan sonra, açık havada kurutuldu. Elde edilen 2,2'-bipiridin-5,5'-dikarboksilik asit (2 g, 8,2 mmol), 20 mL SOCl<sub>2</sub> ve 10 mL benzen karışımında 24 saat kaynatıldı. SOCl<sub>2</sub>'ün fazlası tamamen uçurulduktan sonra reaksiyon karışımı petrol eteri ile yıkandı ve kurutuldu. Daha sonra asitklorür (1 g, 3,6 mmol) 40 mL diklorometanda çözüldü, 20 mL diklorometanda çözülmüş amin (7,2 mmol), 0°C'de yavaş yavaş ilave edildikten sonra 20 mL 0,5M NaOH çözeltisi eklendi. Oluşan karışım, 0°C'de 5 saat ve oda sıcaklığında 19 saat karıştırıldı. Oluşan beyaz çökelek süzölerek ayrıldı, bol su ile yıkandı. Kuruduktan sonra metanolde kristallendirildi.

#### 4.1.1. 2,2'-Bipiridin-5,5'-dikarboksilik asit

**Verim:** % 90 (5,9 g)

**E.N.:** 365 °C

**FT-IR (ATR,  $\nu$  cm<sup>-1</sup>):** 3065, 2811, 2653, 2542, **1678**, 1591, 1549, 1471, 1425, 1371, 1303, 1247, 1127, 1052, 1023, 935, 864, 816, 765, 689, 649.

**<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$**  13,45 (s, 1H, COOH); 9,14 (s, 1H, bpy6,6'); 8,50 (d, *J* = 8,3 Hz, 1H, bpy3,3'); 8,39 (d, *J* = 8,2 Hz, 1H, bpy4,4').

**Kütle(m/z):** 244,9 (Teorik: 244,0).

#### 4.1.2. 2,2'-Bipiridin-5,5'-dikarbonil diklorür

**Verim:** % 91 (2,1 g)

**E.N.:** 322°C

**FT-IR (ATR,  $\nu$  cm<sup>-1</sup>):** 3099, 3061, **1720**, 1582, 1547, 1461, 1368, 1282, 1249, 1200, 1134, 1053, 1023, 870, 851, 736, 703, 662, 606, 520, 424.

#### 4.1.3. Bis (piridin-2-ilmetil)-[2,2'-bipiridin]-5,5'-dikarboksamit (L1)

**Verim:** % 68 (1 g)

**E.n.:** 213 °C

**FT-IR (ATR,  $\nu$  cm<sup>-1</sup>):** **3465, 3286**, 3049, 2922, **1626**, 1590, 1569, 1529, 1474, 1453, 1438, 1370, 1312, 1289, 1245, 1219, 1157, 1099, 1084, 1067, 1022, 995, 958, 937, 902, 850, 819, 763, 750, 730, 662, 642, 605, 544.

**<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$**  9,41 (t, *J* = 5,9 Hz, 1H, NH); 9,19 (d, *J* = 2,5 Hz, 1H, bpy6,6'); 8,53 (d, *J* = 8,2 Hz, 1H, bpy3,3'); 8,51 (dd, *J* = 4,8, 1,8 Hz, 1H, py6,6'); 8,43 (dd, *J* = 8,2, 2,3 Hz, 1H, bpy4,4'); 7,76 (td, *J* = 7,7, 2,1 Hz, 1H, py4,4'); 7,37 (d, *J* = 7,8 Hz, 1H, py3,3'); 7,26 (dd, *J* = 7,6, 4,8 Hz, 1H, py5,5'); 4,61 (d, *J* = 6,0 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR (151 MHz, DMSO)  $\delta$**  165,09, 158,80, 156,86, 149,36, 148,99, 137,23, 136,94, 130,50, 122,64, 121,56, 121,08, 45,20.

**Kütle(m/z):** 425.10 (Teorik: 424,16).

Hesaplanan C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (%): C, 65,15; H, 5,01; N, 18,99. Bulunan (%): C, 66,01; H, 5,76; N, 19,03.

#### 4.1.4. Bis(piperidin-2-ilmetil)-[2,2'-Bipiridin]5,5'Dikarboksamit (L2)

**Verim:** % 61 (0,94 g)

**E.n. :** 220 °C

**FT-IR (ATR,  $\nu$  cm<sup>-1</sup>):** **3310**, 3067, 2929, 2850, **1637**, 1594, 1549, 1537, 1467, 1436, 1365, 1308, 1279, 1244, 1206, 1167, 1145, 1115, 1053, 1021, 982, 937, 907, 878, 853, 811, 759, 734, 668, 642, 548, 513.

**<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, Chloroform-*d*)**  $\delta$  9,09 (d,  $J = 2,6$  Hz, 1H, bpy6,6'); 8,51 (d,  $J = 8,2$  Hz, 1H, bpy3,3'); 8,23 (dd,  $J = 8,2, 2,5$  Hz, 1H, bpy4,4'); 6,98 (s, 1H, NH); 3,57 (dt,  $J = 13,6, 4,8$  Hz, 1H); 3,39 – 3,24 (m, 1H); 3,10 (d,  $J = 12,4$  Hz, 2H); 2,83 (t,  $J = 3,4$  Hz, 1H); 2,70 – 2,60 (m, 1H); 1,85 (d,  $J = 11,7$  Hz, 1H); 1,72 (d,  $J = 13,2$  Hz, 1H); 1,51 – 1,31 (m, 1H); 1,31 – 1,11 (m, 1H); 0,92 – 0,76 (m, 2H).

**<sup>13</sup>C NMR (151 MHz, DMSO)**  $\delta$  165,55, 156,76, 149,27, 137,19, 130,26, 120,83, 55,94, 44,34, 42,00, 26,29, 21,96, 21,86.

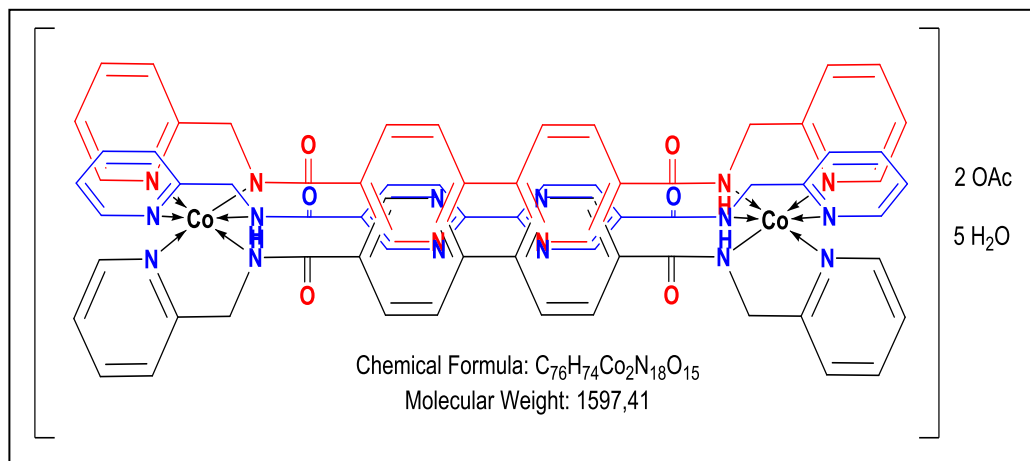
**Kütle(m/z):** 437,0 (Teorik: 436,26).

Hesaplanan C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub>.5H<sub>2</sub>O (%): C, 54,74; H, 8,04; N, 15,96. Bulunan (%): C, 54,73; H, 7,43; N, 15,98.

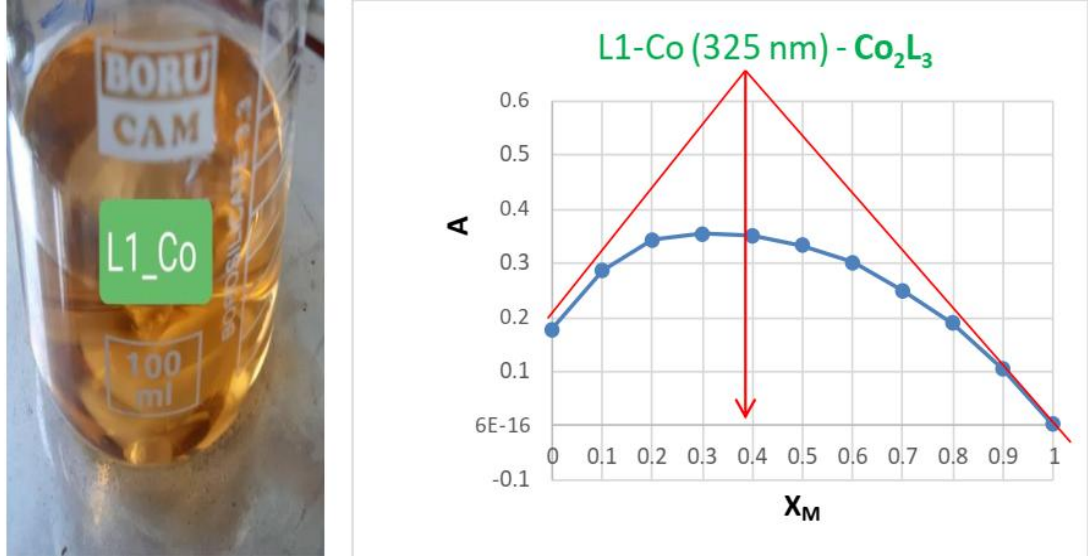
## 4.2. KOMPLEKSLERİN SENTEZİ

Tüm kompleksler aynı şekilde sentezlendi. Bir erlen içerisinde 30 mL metanolde çözülmüş olan ligant (1 equiv) ve 20 mL metanolde çözülmüş metal asetat tuzu (Cu<sup>II</sup>, Co<sup>II</sup>, Ni<sup>II</sup>) (1 equiv), oda sıcaklığında yavaş yavaş eklendi. Oluşan renkli çözelti 1 saat karıştırıldı. Metanol evaporatorde tamamen uzaklaştırıldıktan sonra, maddeler 30 mL suda çözüldü, süzülerek kristallenmeye bırakıldı.

### 4.2.1. L1 - Co (II) Kompleksi



Şekil 4.2. L1-Co(II) kompleksinin yapısal gösterimi



Şekil 4.3. L1-Co(II) kompleksinin jop metoduna göre M/L oranı

**FT-IR (ATR,  $\nu$  cm<sup>-1</sup>):** 3216, 3052, 2970, **1646**, 1594, 1541, 1471, 1409, 1393, 1318, 1303, 1254, 1217, 1167, 1151, 1098, 1042, 996, 691, 917, 849, 819, 750, 697, 647, 630, 606, 523.

**Kütle(m/z):**

424,742 L1, teorik m/z 424,46

446,54 L1 + Na, teorik m/z 447,15

908,23 [Co(L1)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, teorik m/z 907,26

1118,77 [Co<sub>2</sub>(L1)<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>-2H]<sup>+</sup>, teorik m/z 1118,24

1330,59 [Co(L1)<sub>3</sub>-H]<sup>+</sup>, teorik m/z 1330,43

1386,85 [Co<sub>2</sub>(L1)<sub>3</sub>-4H]<sup>+</sup>, teorik m/z 1386,36

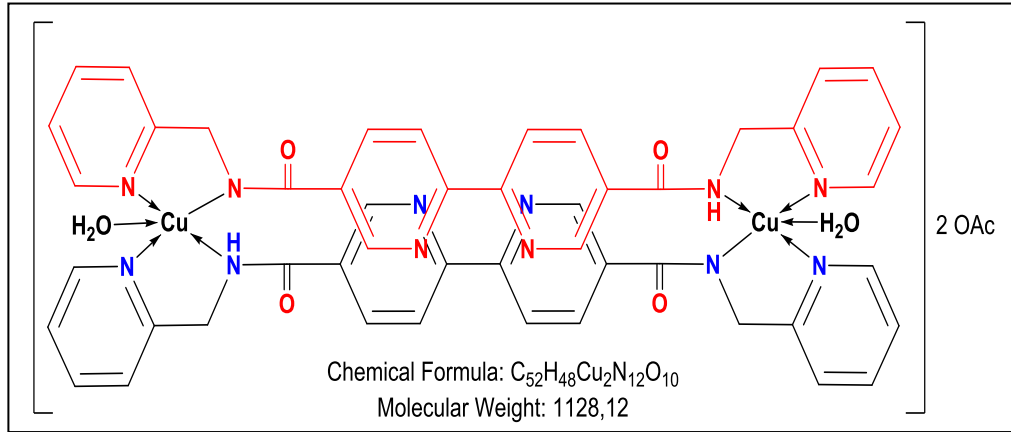
1538,545 [Co<sub>2</sub>(L1)<sub>3</sub>(OAc)(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>-2H]<sup>+</sup>, teorik m/z 1538,38

1597,675 [Co<sub>2</sub>(L1)<sub>3</sub>(OAc)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>-2H]<sup>+</sup>, teorik m/z 1597,42

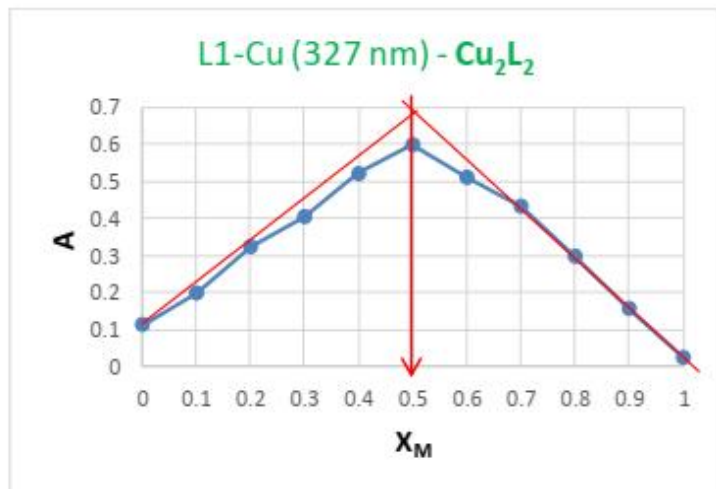
Çizelge 4.1. L1 - Co (II) Kompleksi Termal Analizi.

Basamak	Sıcaklık aralığı (°C)	DTG pik (°C)	TG kütle kaybı (%)		Formül
			Bulunan	Hesaplanan	
1	30-173		12,0	13	5H <sub>2</sub> O + 2OAc
2	173-480	321	31,6	80	3L
3	480-850	677	42,8		
			13,6	10	CoO (Artık)

#### 4.2.2. L1 - Cu(II) Kompleksi



Şekil 4.4. L1-Cu(II) kompleksinin yapısal gösterimi



Şekil 4.5. L1-Cu(II) kompleksinin jop metoduna göre M/L oranı

**FT-IR (ATR,  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ ):** 3282, 3052, 2970, 1633, 1590, 1568, 1537, 1471, 1436, 1384, 1370, 1314, 1291, 1248, 1218, 1157, 1098, 1068, 1046, 1024, 995, 851, 819, 750, 668, 651, 631, 605, 544.

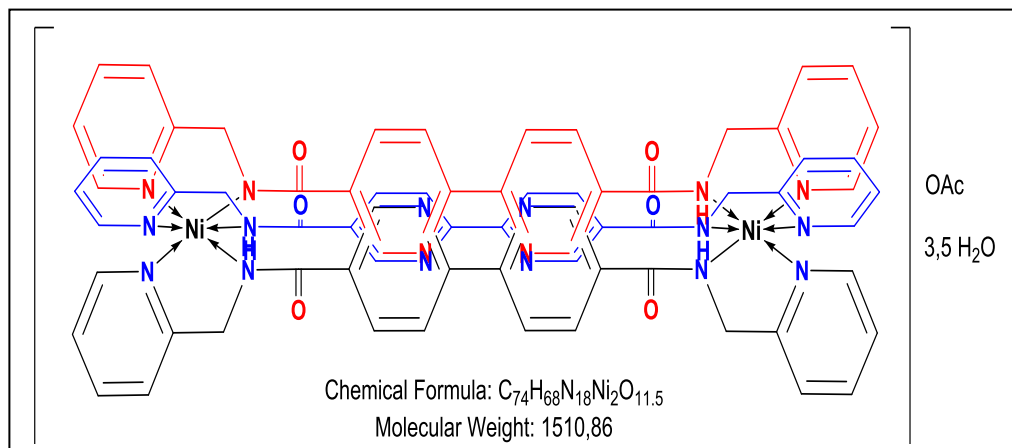
**Kütle( $m/z$ ):**

446,38 L1 + Na, teorik  $m/z$  447,45  
486,7 [Cu(L1)-2H]<sup>+</sup>, teorik  $m/z$  485,09  
564,9 [Cu(L1)(OAc)(H<sub>2</sub>O)]<sup>+</sup>, teorik  $m/z$  564,12  
912,734 [Cu(L1)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, teorik  $m/z$  911,26  
975,853 [Cu<sub>2</sub>(L1)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, teorik  $m/z$  974,19  
1128,925 [Cu<sub>2</sub>(L1)<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>-2H]<sup>+</sup>, teorik  $m/z$  1128,12

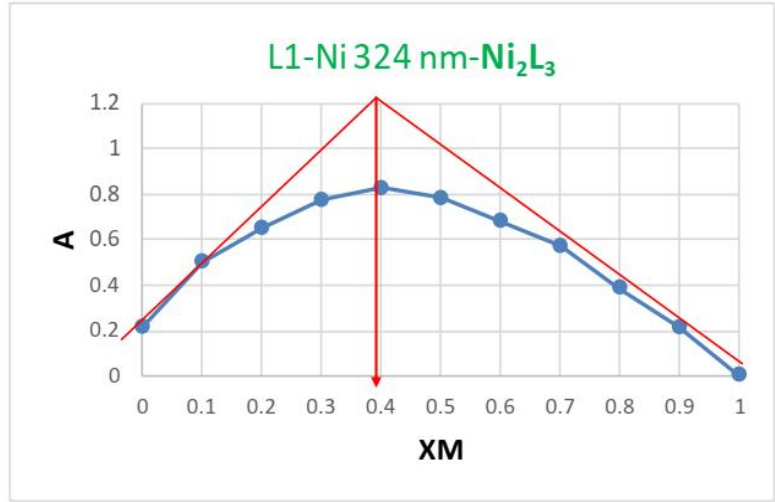
Çizelge 4.2. L1 - Cu (II) Kompleksi Termal Analizi

Basamak	Sıcaklık aralığı (°C)	DTG pik (°C)	TG kütle kaybı (%)		Formül
			Bulunan	Hesaplanan	
1	30-120		5,5	8	2H <sub>2</sub> O + OAc
2	120-900	334	74,7	80	OAc+2L
			19,8	14	CuO (Artık)

**4.2.3. L1 - Ni(II) Kompleksi**



Şekil 4.6. L1-Ni(II) kompleksinin yapısal gösterimi



Şekil 4.7. L1-Ni(II) kompleksinin jop metoduna göre M/L oranı

**FT-IR (ATR,  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ ):** 3235, 3057, 2970, 1657, 1594, 1537, 1470, 1410, 1313, 1254, 1216, 1169, 1150, 1099, 1037, 1001, 856, 819, 748, 658, 631, 611, 523.

**Kütle( $m/z$ ):**

425,134 L, teorik  $m/z$  424,46

541,527  $[\text{Ni}_2(\text{L1})]^+$ , teorik  $m/z$  541,0427

908,041  $[\text{Ni}(\text{L1})_2]^+$ , teorik  $m/z$  908,272

968,762  $[\text{Ni}_2(\text{L1})_2+2\text{H}]^+$ , teorik  $m/z$  968,31

1027,387  $[\text{Ni}_2(\text{L1})_2(\text{OAc})+2\text{H}]^+$ ,  $m/z$  1027,36

1086,782  $[\text{Ni}_2(\text{L1})_2(\text{OAc})_2+2\text{H}]^+$ ,  $m/z$  1086,40

1453,069  $[\text{Ni}_2(\text{L1})_3(\text{H}_2\text{O})_3-2\text{H}]^++0,5\text{H}_2\text{O}$ , teorik  $m/z$  1453,83

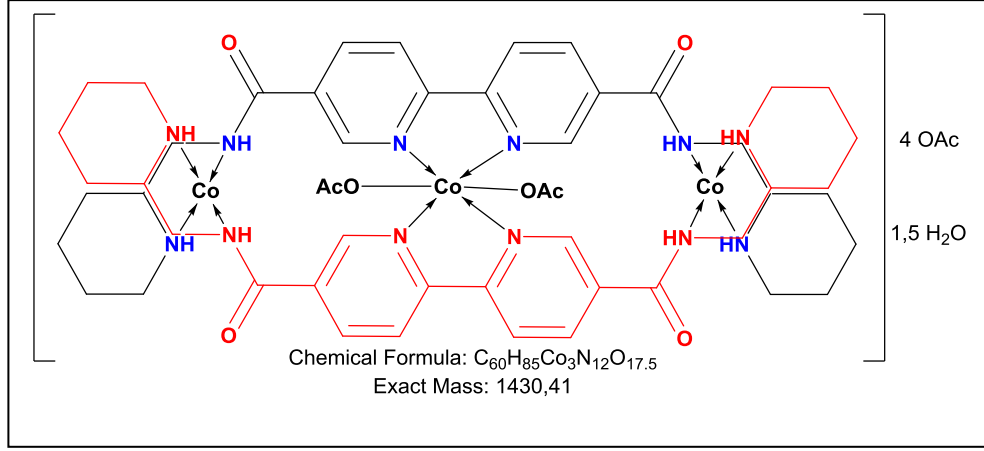
1511,343  $[\text{Ni}_2(\text{L1})_3(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OAc})-2\text{H}]^++0,5\text{H}_2\text{O}$ , teorik  $m/z$  1510,88

Çizelge 4.3. L1 - Ni(II) Kompleksi Termal Analizi.

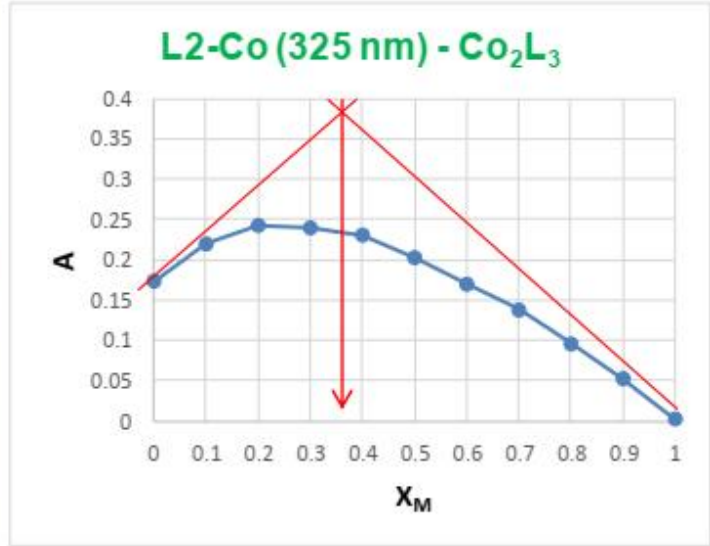
Basamak	Sıcaklık aralığı (°C)	DTG pik (°C)	TG kütle kaybı (%)		Formül
			Bulunan	Hesaplanan	
1	30-74		3,1	4	3,5 H <sub>2</sub> O
2	74-195	124	12,2	88	OAc + 3L
3	195-501	293	32,3		
4	501-900	698	40,6		
			11,8	10	NiO (Artık)



#### 4.2.4. L2 - Co(II) Kompleksi



Şekil 4.8. L2-Co(II) kompleksinin yapısal gösterimi



Şekil 4.9. L2-Co(II) kompleksinin jop metoduna göre M/L oranı

**FT-IR (ATR,  $\nu$   $cm^{-1}$ ):** 3234, 3061, 2933, 2856, **1645**, 1604, 1542, 1470, 1392, 1333, 1317, 1204, 1169, 1140, 1084, 1033, 1014, 982, 919, 855, 750, 647, 614, 538.

**Kütle(m/z):**

437.251 L2, teorik m/z 436,56

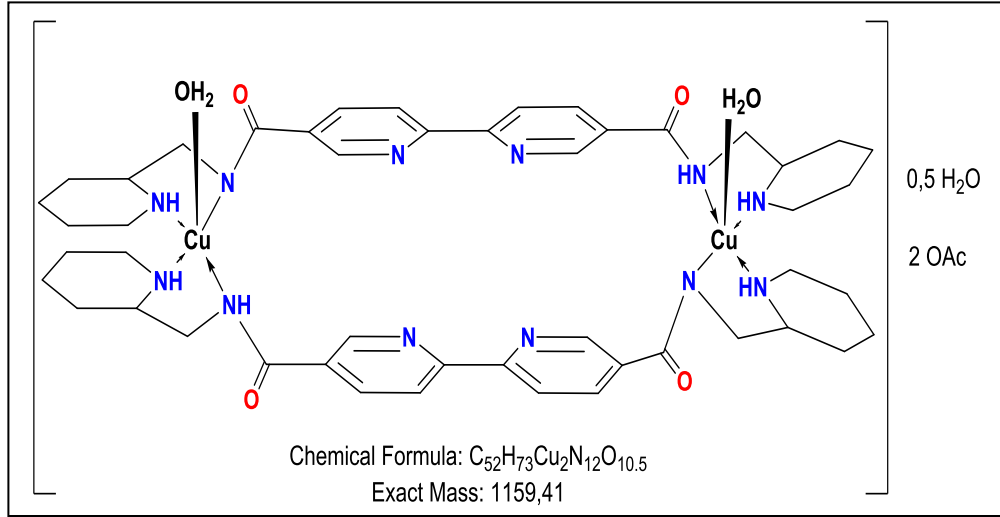
649.452  $[Co(L2)(H_2O)_2(OAc)_2]^+$ , teorik m/z 649,61

1430.465  $[Co_3(L2)_2(H_2O)(OAc)_6]^+ + 0,5 H_2O$ , teorik m/z 1430,41

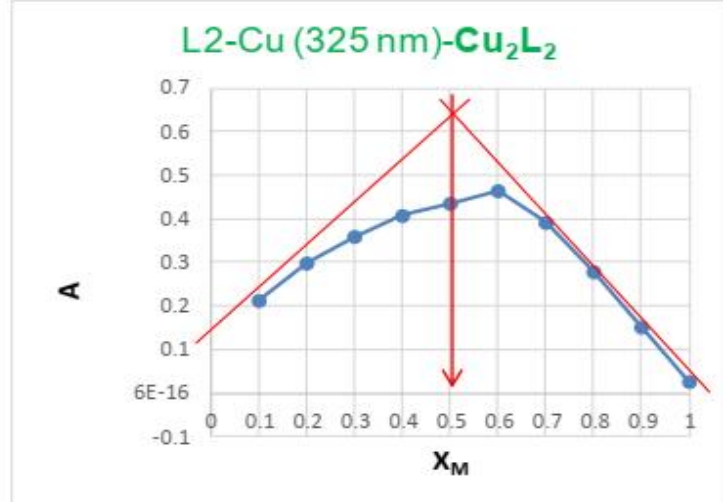
Çizelge 4.4. L2 - Co (II) Kompleksi Termal Analizi.

Basamak	Sıcaklık aralığı (°C)	DTG pik (°C)	TG kütle kaybı (%)		Formül
			Bulunan	Hesaplanan	
1	30-132		13,9	14	2H <sub>2</sub> O + 3OAc
2	132-245	184	7,9	72	2L + 3OAc
3	245-545	335	27,5		
4	545-900	695	26,5		
			24,2	16	CoO (Artık)

#### 4.2.5. L2 - Cu(II) Kompleksi



Şekil 4.10. L2-Cu(II) kompleksinin yapısal gösterimi



Şekil 4.11. L2-Cu(II) kompleksinin jop metoduna göre M/L oranı.

**FT-IR (ATR,  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ ):** 3268, 3066, 2931, 2854, **1633**, 1529, 1548, 1469, 1433, 1386, 1318, 1243, 1217, 1205, 1168, 1142, 1116, 1044, 1043, 1020, 948, 931, 907, 853, 807, 751, 652, 615, 527.

**Kütle(m/z):**

837.629  $[\text{Cu}_2(\text{L2})(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OAc})_3-\text{H}]^+ + 0,5 \text{H}_2\text{O}$ , teorik  $m/z$  837,22

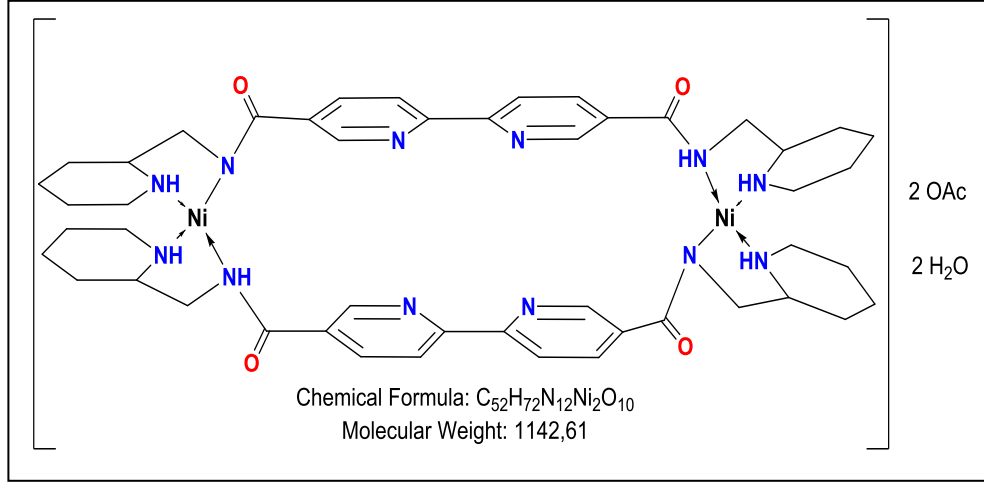
1044.602  $[\text{Cu}_2(\text{L2})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+ + 0,5 \text{H}_2\text{O}$ , teorik  $m/z$  1043,40

1159.658  $[\text{Cu}_2(\text{L2})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OAc})_2-2\text{H}]^+ + 0,5\text{H}_2\text{O}$ , teorik  $m/z$  1159,41

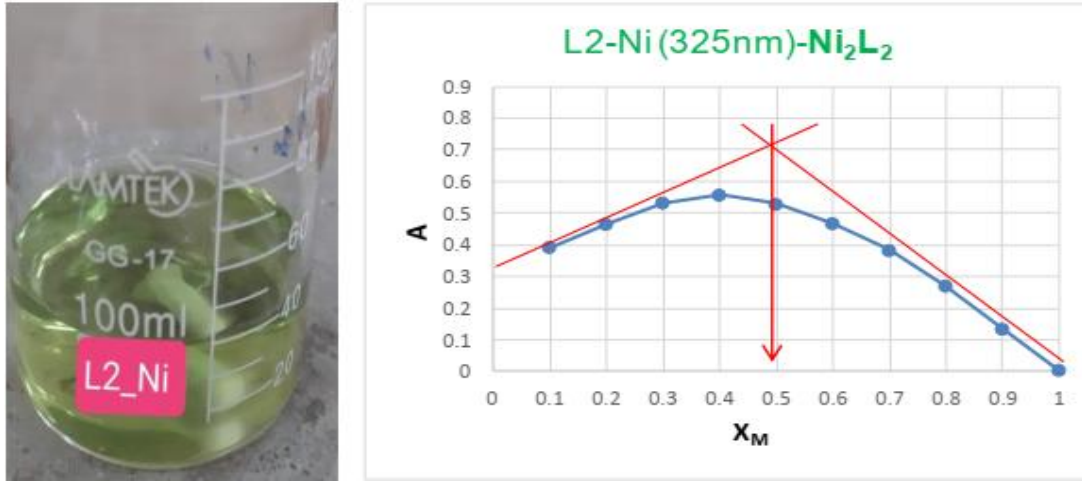
Çizelge 4.5. L2 - Cu (II) Kompleksi Termal Analizi.

Basamak	Sıcaklık aralığı (°C)	DTG pik (°C)	TG kütle kaybı (%)		Formül
			Bulunan	Hesaplanan	
1	30-119		12,0	14	2,5 H <sub>2</sub> O + 2OAc
2	119-252	214	21,6	75	2L
3	252-900	350	54,4		
			12,0	14	CuO (Artık)

#### 4.2.6. L2 - Ni(II) Kompleksi



Şekil 4.12. L2-Ni (II) kompleksinin yapısal gösterimi.



Şekil 4.13. L2-Ni (II) kompleksinin jop metoduna göre M/L oranı.

**FT-IR (ATR,  $\nu$  cm<sup>-1</sup>):** 3242, 3051, 2932, 2856, **1645**, 1605, 1545, 1474, 1390, 1334, 1204, 1169, 1139, 1083, 1036, 1015, 982, 918, 855, 751, 647, 616, 576, 535.

#### **Kütle(m/z):**

437.667 L2, teorik  $m/z$  436,56

554.151 [Ni(L2)(OAc)]<sup>+</sup> teorik  $m/z$  554,30

933.815 [Ni(L2)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, teorik  $m/z$  931,81

989.432 [Ni(L2)<sub>2</sub>(OAc)]<sup>+</sup>, teorik  $m/z$  989,47

1143.074 [Ni<sub>2</sub>(L2)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>-2H]<sup>+</sup>, teorik  $m/z$  1142,61

Çizelge 4.6. L2 - Ni (II) Kompleksi Termal Analizi.

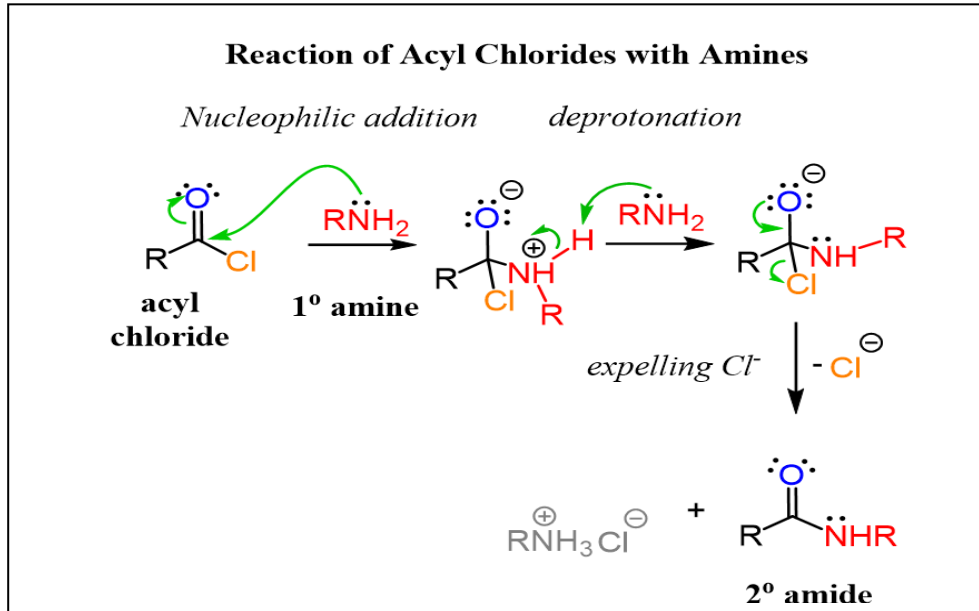
Basamak	Sıcaklık aralığı (°C)	DTG pik (°C)	TG kütle kaybı (%)		Formül
			Bulunan	Hesaplanan	
1	25-135		13,9	13	2H <sub>2</sub> O + 2OAc
2	135-227	184	9,6	76	2L
3	227-554	296	34,9		
4	554-900	748	20,7		
			20,9	13	2NiO (Artık)

## BÖLÜM 5

### SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, “5,5'-dimetil-2,2'-bipiridin” başlangıç maddesinden yola çıkılarak, 2 adet yeni simetrik diamit uçlu ligant ve bu ligandların bakır(II), kobalt(II) ve nikel(II) asetat tuzları ile oluşturduğu altı adet kompleks sentezlenmiştir. Ligantların yapıları FT-IR,  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR, ESI-MS ve elementel analiz teknikleri kullanılarak aydınlatılmaya çalışılmıştır. Koordinasyon bileşikleri ise FT-IR, Malditof MS ve UV-Vis(Job metodu) teknikleriyle aydınlatılmıştır.

Amit sentezleri, literatürdeki genel prosedürlere bakılarak; sentezlenen asit klorürlerin bir baz varlığında, aminlerle reaksiyonu sonucu hazırlandı. Ligantlar, iyi bir verimle, yüksek saflıkta elde edildi.

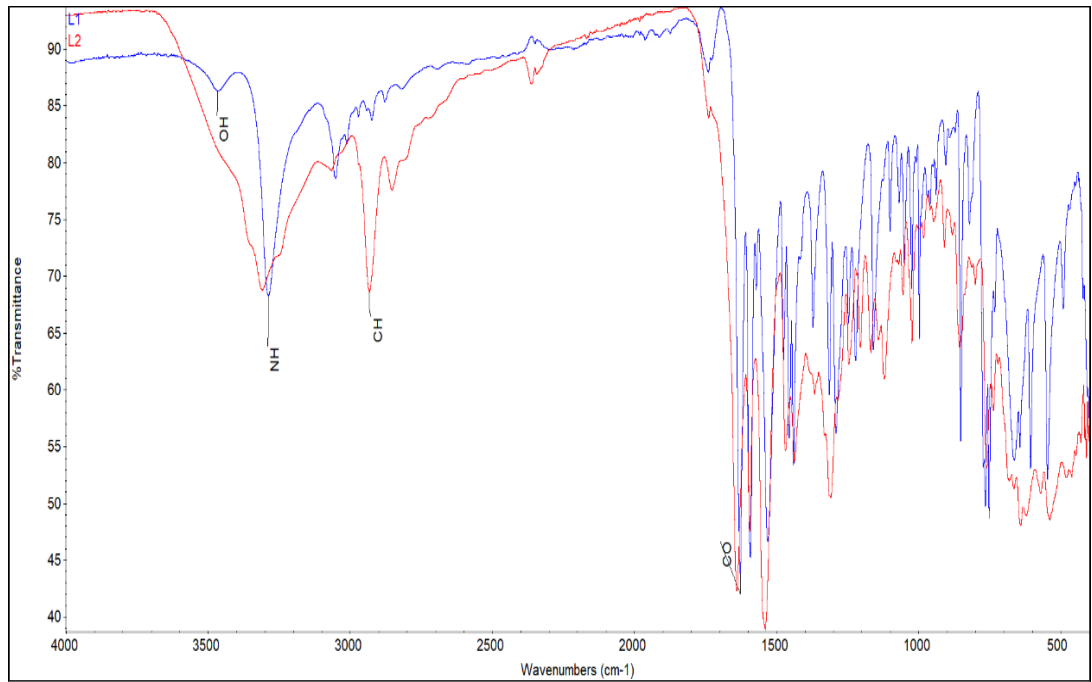


Şekil 5.1. Asitklorürlerden amit oluşum mekanizması [26].

Metal tuzu ve ligantın başlangıç mol sayıları eşit (1:1) olarak alınarak supramoleküler yapılar elde edilmiştir. Metal-ligant oranları, Job metodu ile, metanoldeki konsantrasyonları,  $5.10^{-5}$  M kullanılarak hesaplandı ve grafikleri dördüncü bölümde verildi. Kompleks molekülleri de buna göre çizildi. Yalnız L2-Co kompleksinin Job metodu ile  $M_2L_3$  olarak bulunan formülü; kütle, TG ve FT-IR spektrumu ile örtüşmediği için, analiz sonuçlarına en uygun yapı olan  $M_3L_2$  yapısına göre molekül çizimi yapıldı.

## 5.1. FTIR SPEKTRUM SONUÇLARI

Amit fonksiyonel gurubu taşıyan ligandların karakteristik bantları çizelge 5.1’de gösterilmiştir. L1 ligantında N-H gerilme titreşim bandı;  $3286\text{ cm}^{-1}$ ’de, C=O gerilme titreşim bandı;  $1626\text{ cm}^{-1}$ ’de ve N-H eğilme titreşim bandı  $1590\text{ cm}^{-1}$ ’de gözlenirken, L2 ligantında ise N-H gerilme titreşim bandı;  $3310\text{ cm}^{-1}$ ’de, C=O gerilme titreşim bandı;  $1637\text{ cm}^{-1}$ ’de ve N-H eğilme titreşim bandı  $1594\text{ cm}^{-1}$ ’de gözlemlenmiştir. Ayrıca ligantların spektrumundaki,  $3465\text{ cm}^{-1}$  civarındaki band yapıda amid NH grubu ile hidrojen bağı yapmış suya ait OH bulunduğunu [27] ve daha geniş banda sahip ikinci ligantta daha fazla su olduğunu göstermektedir.



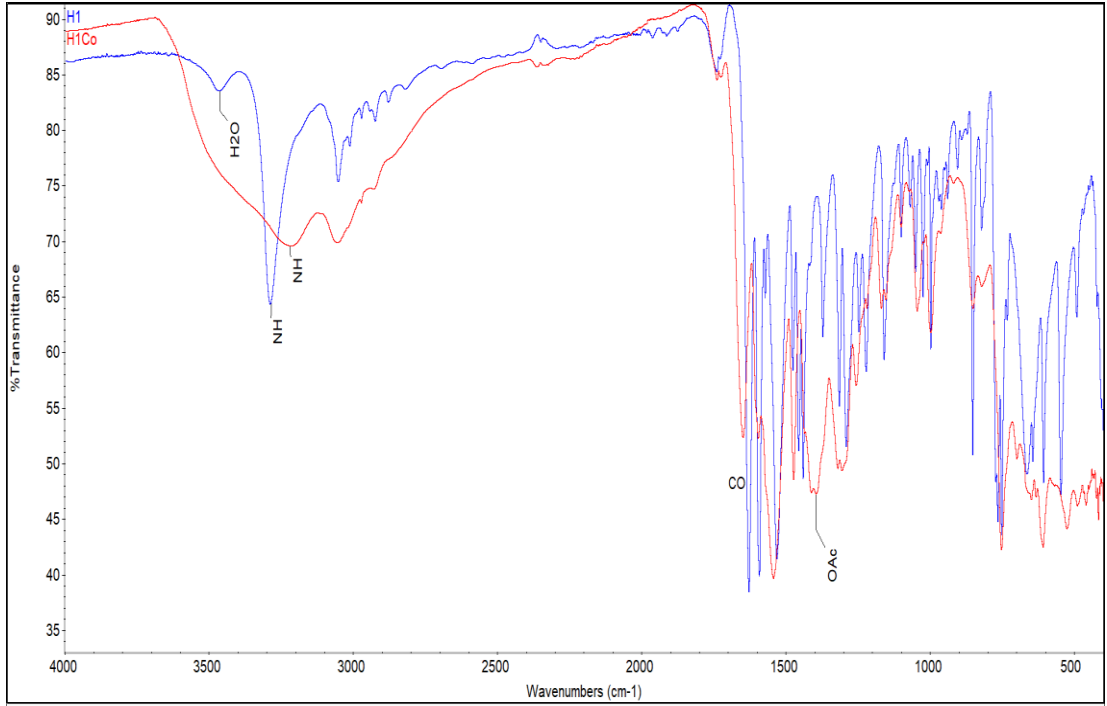
Şekil 5.2. L1 ve L2 ligantlarının FT-IR spektrumları.

Komplekslerde ise N-H gerilme titreşim bandı, 3282-3216  $\text{cm}^{-1}$  aralığında; C=O titreşim bandı, 1657-1633  $\text{cm}^{-1}$  aralığında; N-H eğilme titreşim bandı, 1605-1590  $\text{cm}^{-1}$  aralığında gözlemlenmiştir. Ayrıca komplekslerdeki asetat iyonu  $\nu(\text{COO}^-)$  simetrik gerilme titreşim pikleri de 1410-1384 $\text{cm}^{-1}$  aralığında belirlenmiştir. Bu da asetat iyonlarının serbest olarak bulunduğunu göstermektedir [28]. Komplekslerdeki C=O gerilme titreşim bandlarındaki yüksek enerjiye kayma, oksijenin koordinasyona katılmadığına işaret etmektedir. Amitlere ait C=O, NH ve OAc titreşim frekansları Çizelge 5.1’de gösterilmiştir. N-H gerilme titreşim bantlarında düşük alana kayma olması, amit ligandların metale N-H üzerinden bağlandığını göstermektedir [29]. Komplekslerde N-H piklerinin çok yayvan ve geniş absorpsiyon bandının varlığı, 3550-3200  $\text{cm}^{-1}$  aralığındaki kristal suyuyla H-bağı yaptığını göstermektedir. Ayrıca L1-Cu ve L2-Cu spektrumlarında sırasıyla 995 ve 990  $\text{cm}^{-1}$ ’deki pikler, metalle koordinasyon bağı yapmış su moleküllerini kanıtlamaktadır [27]. Komplekslerin ve ligantların birleştirilmiş spektrumları (şekil 5.1.2-5.1.7) aşağıdadır.

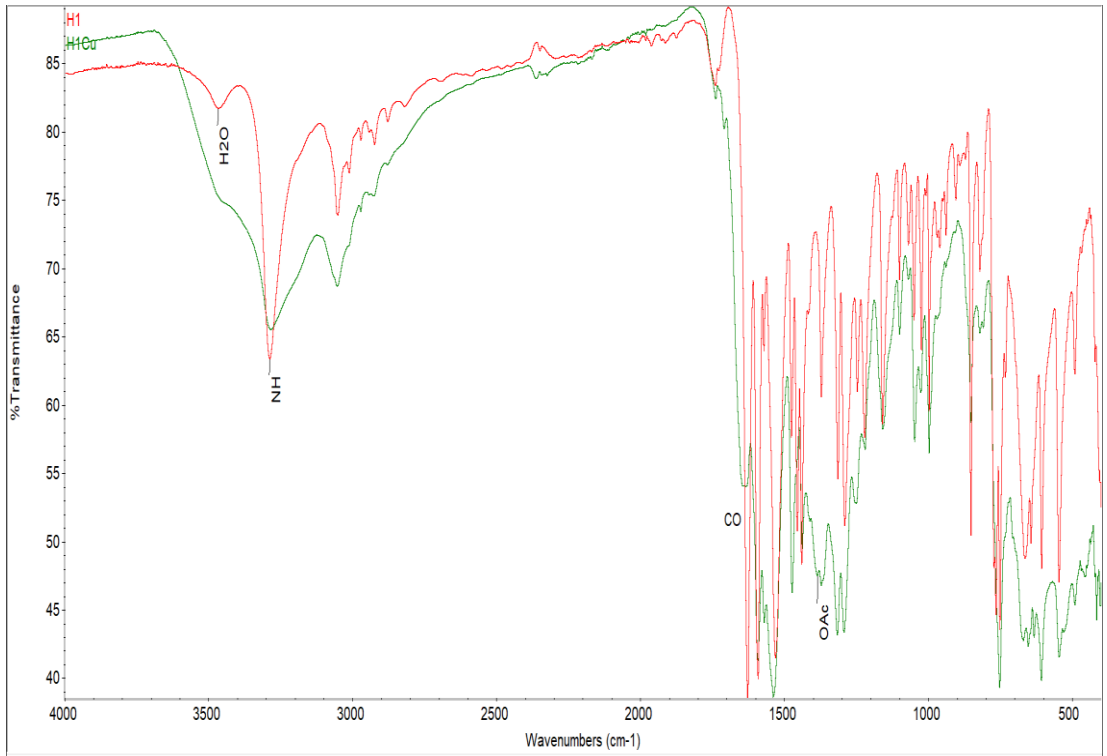
Çizelge 5.1. Ligandların ve komplekslerin seçilmiş FTIR frekans değerleri.

Bileşik	$\nu$ N-H gerilme ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$ C=O gerilme ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$ N-H eğilme ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$ OAc simetrik gerilme ( $\text{cm}^{-1}$ )
L1	3286	1626	1590	
L2	3310	1637	1594	
L <sup>1</sup> -Co Kompleksi	3216	1646	1594	1393
L <sup>1</sup> -Cu Kompleksi	3282	1633	1590	1384
L <sup>1</sup> -Ni Kompleksi	3235	1657	1594	1410
L <sup>2</sup> -Co Kompleksi	3234	1645	1604	1392
L <sup>2</sup> -Cu Kompleksi	3266	1633	1592	1386
L <sup>2</sup> -Ni Kompleksi	3242	1645	1605	1390

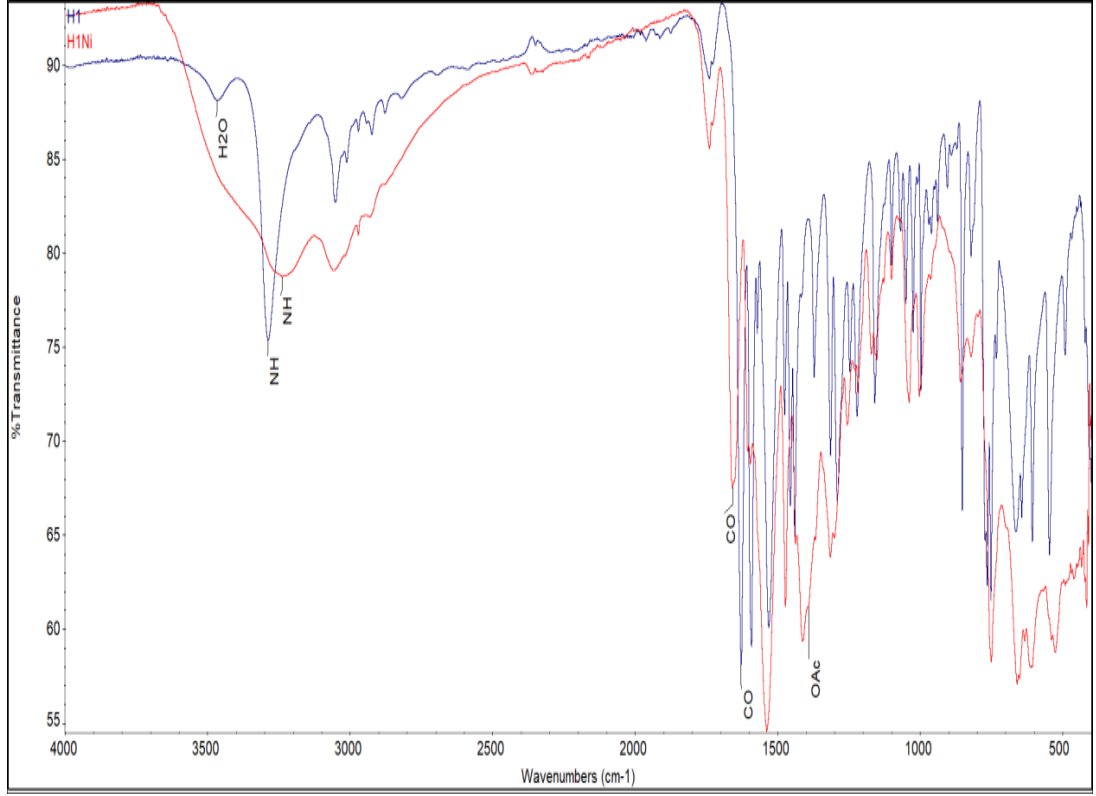




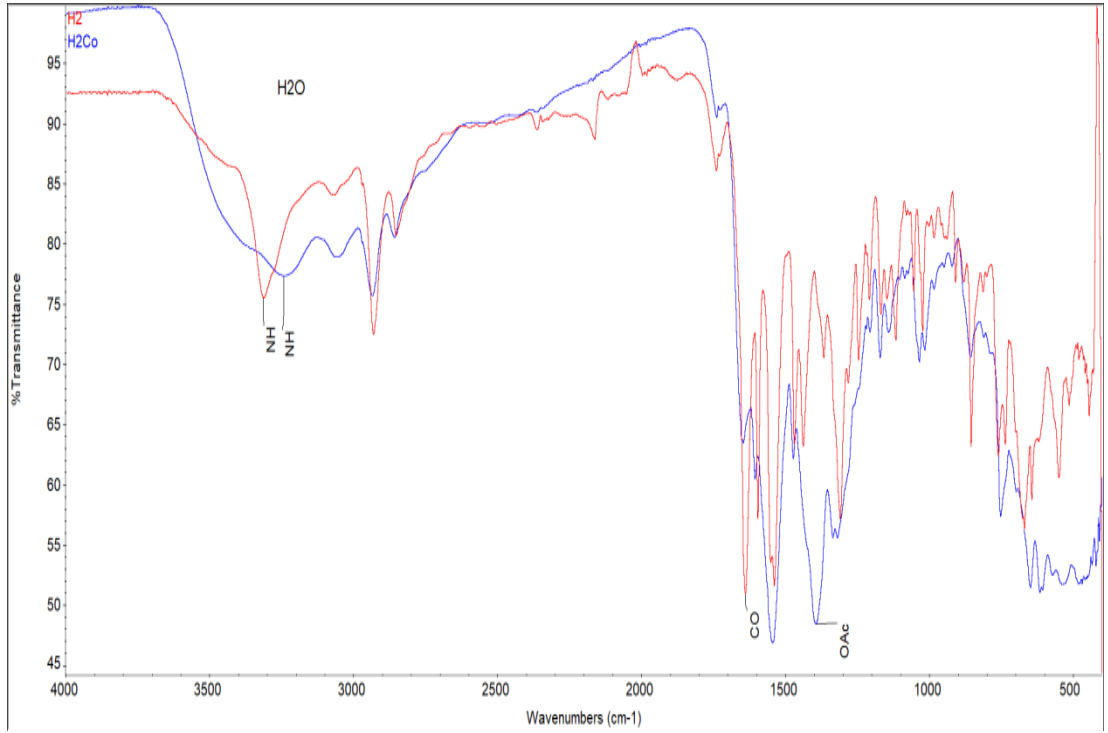
Şekil 5.3. L1 ve L1-Co kompleksi FT-IR spektrumu.



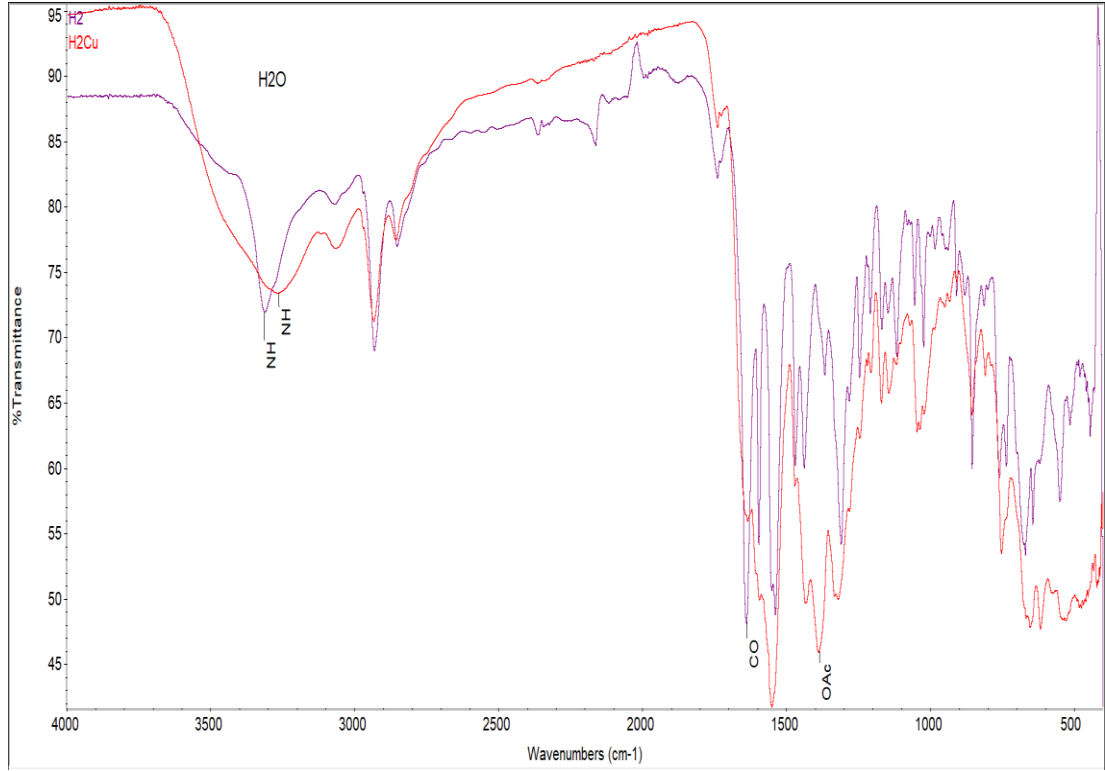
Şekil 5.4. L1 ve L1-Cu kompleksi FT-IR spektrumu.



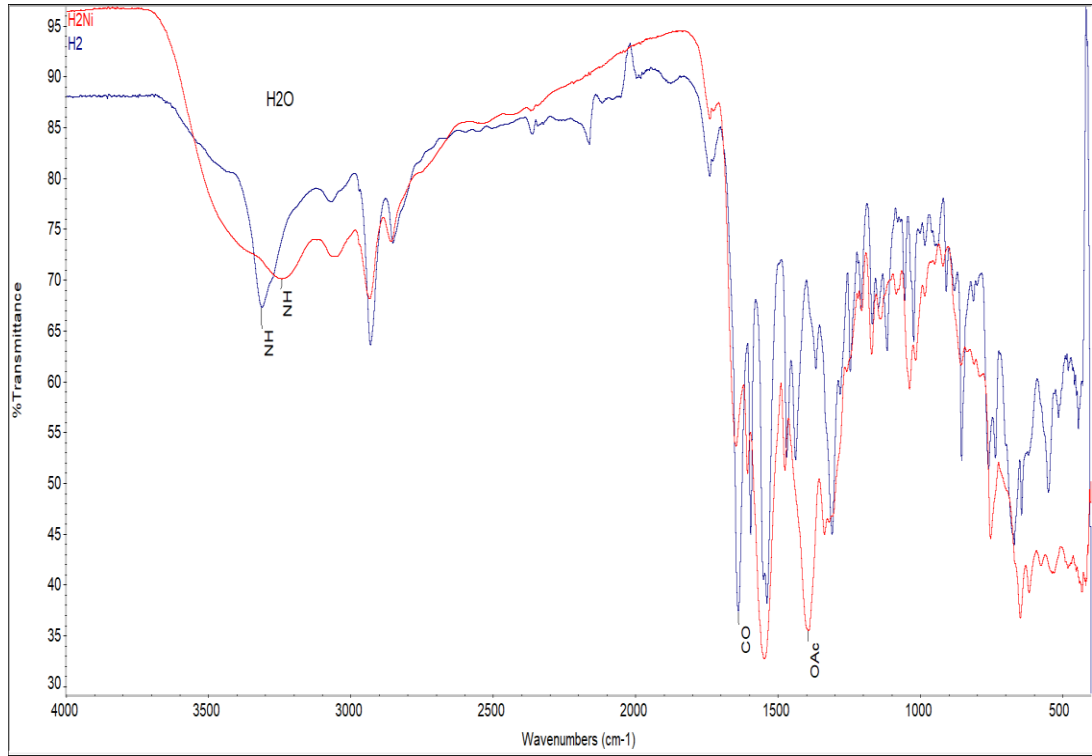
Şekil 5.5. L1 ve L1-Ni kompleksi FT-IR spektrumu.



Şekil 5.6. L2 ve L2-Co kompleksi FT-IR spektrumu.

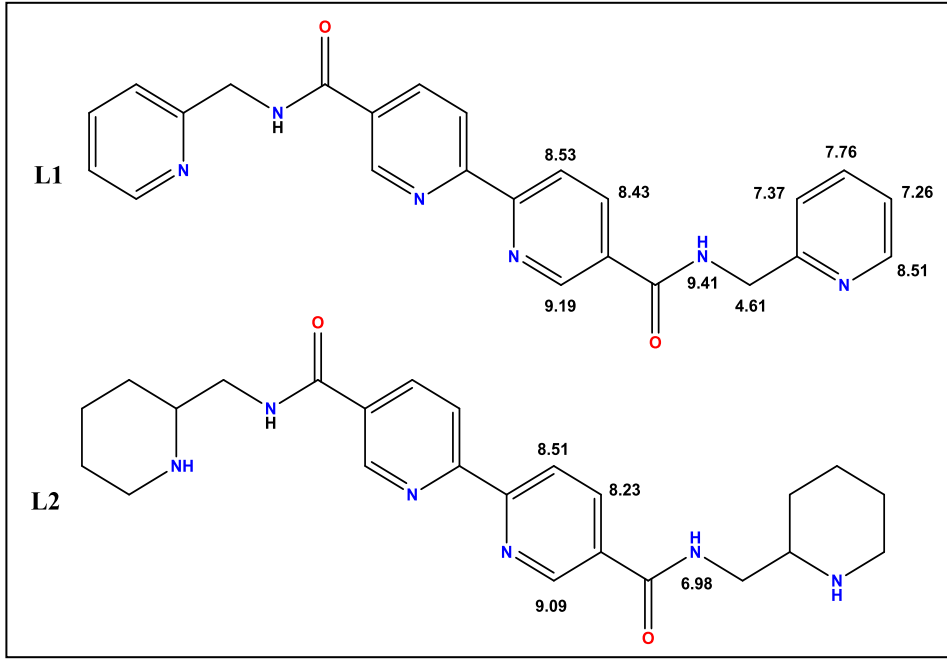


Şekil 5.7. L2 ve L2-Cu kompleksi FT-IR spektrumu.



Şekil 5.8. L2 ve L2-Ni kompleksi FT-IR spektrumu.

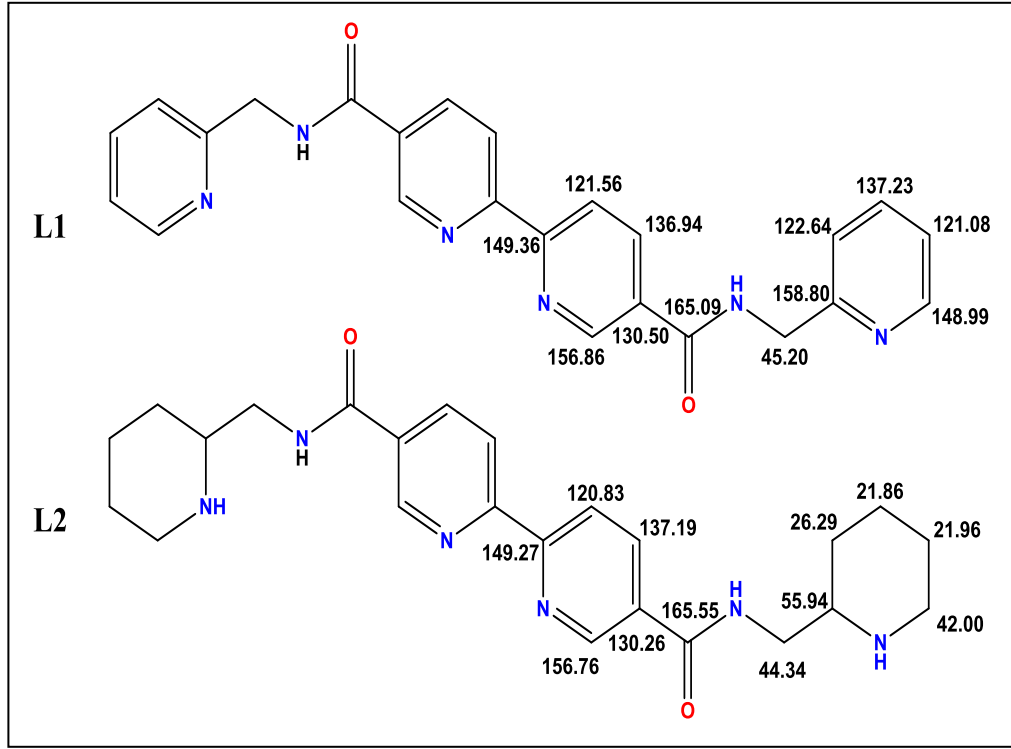
## 5.2. <sup>1</sup>H-NMR SONUÇLARI



Şekil 5.9. L1 ve L2 ligandının belirlenen <sup>1</sup>H-NMR pikleri.

<sup>1</sup>H-NMR sonuçlarına göre: L1 ligandına ait N-H piki triplet olarak 9,41 ppm de, bpy6,6' piki dublet olarak (bpyH4,4' protonunun etkisiyle) 9,19 ppm de, bpy3,3' pikli dublet olarak 8,53 ppm, py6,6' pikli dublet-dublet olarak 8,51 ppm, bpy4,4' piki dublet-dublet olarak 8,43 ppm de, py4,4' piki triplet-dublet olarak 7,76 ppm de, bpy3,3' pik dublet olarak 7,37 ppm de, py5,5' piki dublet-dublet olarak 7,26 ppm de ve -CH<sub>2</sub>- grubuna ait pik dublet olarak ise 4,61 ppm de, L2 ligandına ait N-H piki, çözücü olarak dmsö yerine Chloroform-*d* kullanıldığından dolayı, 6,98 ppm de singlet olarak görülmüş, bpy6,6' piki dublet olarak (bpyH4,4' protonunun etkisiyle) 9,09 ppm de, bpy3,3' piki dublet olarak 8,51 ppm de, bpy4,4' piki dublet-dublet olarak 8,23 ppm de, piperidin ve -CH<sub>2</sub>- grubuna ait 12 pik ise, 3,57-0,84 ppm aralığında gözlemlenmiştir.

### 5.3. <sup>13</sup>C-NMR SONUÇLARI



Şekil 5.10. L1 ve L2 ligantlarının belirlenen <sup>13</sup>C-NMR pikleri

Ligantların <sup>13</sup>C-NMR pikleri, şekil 5.3.1’de gösterilmiştir. L1 ve L2’de beklendiği gibi simetrik 12 adet karbon piki gözlenmiştir. **CH<sub>2</sub>** karbonuna ait pikler, **L1**’de 45,20, **L2**’de 44,34, da gözlenmiştir. Karbonil karbonuna ait pikler, **L1**’de 165,09, **L2**’de 165,55, belirlenmiştir. Bipiridine ait karbon pikleri de aynı yerlerde gelmiştir.

### 5.4. <sup>13</sup>C-NMR-DEPT SONUÇLARI

<sup>13</sup>C-NMR-DEPT sonuçlarına göre; **L1** ligandına ait **C** pikleri: 165,09, 158,80, 156,86, 130,50 ppm; **CH** pikleri: 149,36, 148,99, 137,23, 136,94, 122,64, 121,56, 121,08 ppm; **CH<sub>2</sub>** piki ise 45,20 ppm ’de; **L2** ligandına ait **C** pikleri: 165,55, 156,76, 130,26 ppm; **CH** pikleri: 149,27, 137,19, 120,83, 55,94 ppm; **CH<sub>2</sub>** pikleri ise, 44,34, 42,00, 26,29, 21,96, 21,86 ppm ’de görülmüştür.

## 5.5. KÜTLE SPEKTRUM SONUÇLARI

L1 ve L2 ligandlarının sırasıyla; 424 ve 436 gmoI<sup>-1</sup> olarak hesaplanmış olan moleküler kütle pikleri sırasıyla 425.10, 437.0 'de gözlemlenmiştir. MALDI-TOF MS analiz sonuçları komplekslerin, M<sub>2</sub>L<sub>3</sub> M<sub>3</sub>L<sub>2</sub> ve M<sub>2</sub>L<sub>2</sub> yapısında olduğunu göstermektedir. Oluşan komplekslerde, Gao'nun tezinde [23] de belirttiği gibi, amit grupları metalle koordinasyon bağı oluştururken, çoğunlukla amit proton deprotonasyona uğramaktadır. Kütle pikleri bu durumu kanıtlamaktadır. Kütle piklerinden tespit edilen komplekslerin muhtemel yapıları çizelge 5.5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5.2. Komplekslerin belirlenen MALDI\_TOF kütle pikleri.

Kompleksler	MS Piki
[Co <sub>2</sub> (L1) <sub>3</sub> (OAc) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> -2H] <sup>+</sup>	1597.675
[Cu <sub>2</sub> (L1) <sub>2</sub> (OAc) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> -2H] <sup>+</sup>	1128,925
[Ni <sub>2</sub> (L1) <sub>3</sub> -2H] <sup>+</sup> (OAc)+3,5H <sub>2</sub> O	1511,343
[Co <sub>3</sub> (L2) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)(OAc) <sub>6</sub> ] <sup>+</sup> + 0,5 H <sub>2</sub> O	1430.465
[Cu <sub>2</sub> (L2) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (OAc) <sub>2</sub> -2H] <sup>+</sup> +0,5H <sub>2</sub> O	1159.658
[Ni <sub>2</sub> (L2) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (OAc) <sub>2</sub> -2H] <sup>+</sup>	1143.074

## 5.6. ELEMENTEL ANALİZ SONUÇLARI

Ligandların C, H, N elementel analiz sonuçlarının hesaplanan değerlerle uyum içinde olduğu görülmüştür. Elementel analiz sonuçlarına göre, L1 1 mol; L2 ise 5 mol kristal suyu bulundurmaktadır. Bu durum H-NMR ve FT-IR sonuçları ile de uyumludur.

## 5.7. TERMAL ANALİZ SONUÇLARI

Komplekslerinin termal analiz eğrileri (TG, DTG ve DTA) Şekil Ek A 29-34'de verilmiştir. Termal bozunmalarına ilişkin termoanalitik veriler ise Çizelge 4.2.1–4.2.6' da özetlendi. DTG eğrileri, termal bozunmanın, 2-4 basamakta gerçekleştiğini göstermektedir. Komplekslerin DTG piklerinden, en fazla dekompozisyonun yaklaşık 200-450 °C arasında gerçekleştiği anlaşılmaktadır. DTA grafiklerinden tüm termal basamakların endotermik olduğu açıkça görülmektedir. L1 kompleksleri yaklaşık 150 °C'ye kadar kararlı iken, L2 kompleksleri yaklaşık 130 °C'ye kadar kararlıdır. Analiz sonuçlarına göre, kompleksler hidroskobiktir, yapılarında kristal suyu ve koordine su molekülleri bulunmaktadır. Termal analiz hesaplamaları bölüm 4'te çizelge 4.2.1-4.2.6'de tablo olarak verilmiştir.

## KAYNAKLAR

1. Richardson, C., "Synthesis and Complexes of Heterocyclic Ligands", *University of Canterbury*, (1999).
2. Newkome, G. R., Gupta, V. K., Fronczek, F. R., and Pappalardo, S., "Multidentate Ligands Containing 2,2-Bipyridine and/or Pyridine Moieties: Structural Aspects of their Octahedral and Pentagonal-Bipyramidal Complexes", *Inorganic Chemistry*, 23 (16): 2400–2408 (1984).
3. Newkome, G. R., Patri, A. K., Holder, E., and Schubert, U. S., "Synthesis of 2,2'-Bipyridines: Versatile Building Blocks for Sexy Architectures and Functional Nanomaterials", *European Journal Of Organic Chemistry*, 2004 (2): 235–254 (2004).
4. Starova, G. L., Denisova, A. S., and Dem'yanchuk, E. M., "Structures of 3,3'-dicarbomethoxy-2,2'-bipyridine complexes with silver(I) and copper(II) cations", *Journal Of Molecular Structure*, 830 (1–3): 139–142 (2007).
5. Kaes, C., Katz, A., and Hosseini, M. W., "Bipyridine: The most widely used ligand. A review of molecules comprising at least two 2,2'-bipyridine units", *Chemical Reviews*, 100 (10): 3553–3590 (2000).
6. Osunniran, W. A., Obaleye, J. A., and Ayipo, Y. O., "Six Coordinate Transition Metal ( II ) Complexes of Mixed Ligands of", *Jordan Journal Of Chemistry*, 13 (3): 149–157 (2018).
7. Fonseca, M. H. and Burkhard, K., "Chiral tetraaza ligands in asymmetric catalysis: recent progress", *Advanced Synthesis & Catalysis*, 345 (11): 1173–1185 (2003).
8. ZARRABI, N., "The Synthesis and Coordination Chemistry of Two Families of Polydentate Ligands - Exploring Their Potential for the Preparation of Molecule-Based Magnets The synthesis and coordination chemistry of two families of polydentate ligands - exploring their pote", *Master of Science Brock University St.Catharines, Ontario, Canada*, (2011).
9. Andrew J.Harte, T. G., "Synthesis of  $\alpha$ -chloroamides in water", *Tetrahedron Letters*, 47 (35): 6321–6324 (2006).
10. Miller, S. A. and Leadbeater, N. E., "Direct, rapid, solvent-free conversion of unactivated esters to amides using lithium hydroxide as a catalyst", *RSC Advances*, 5 (113): 93248–93251 (2015).

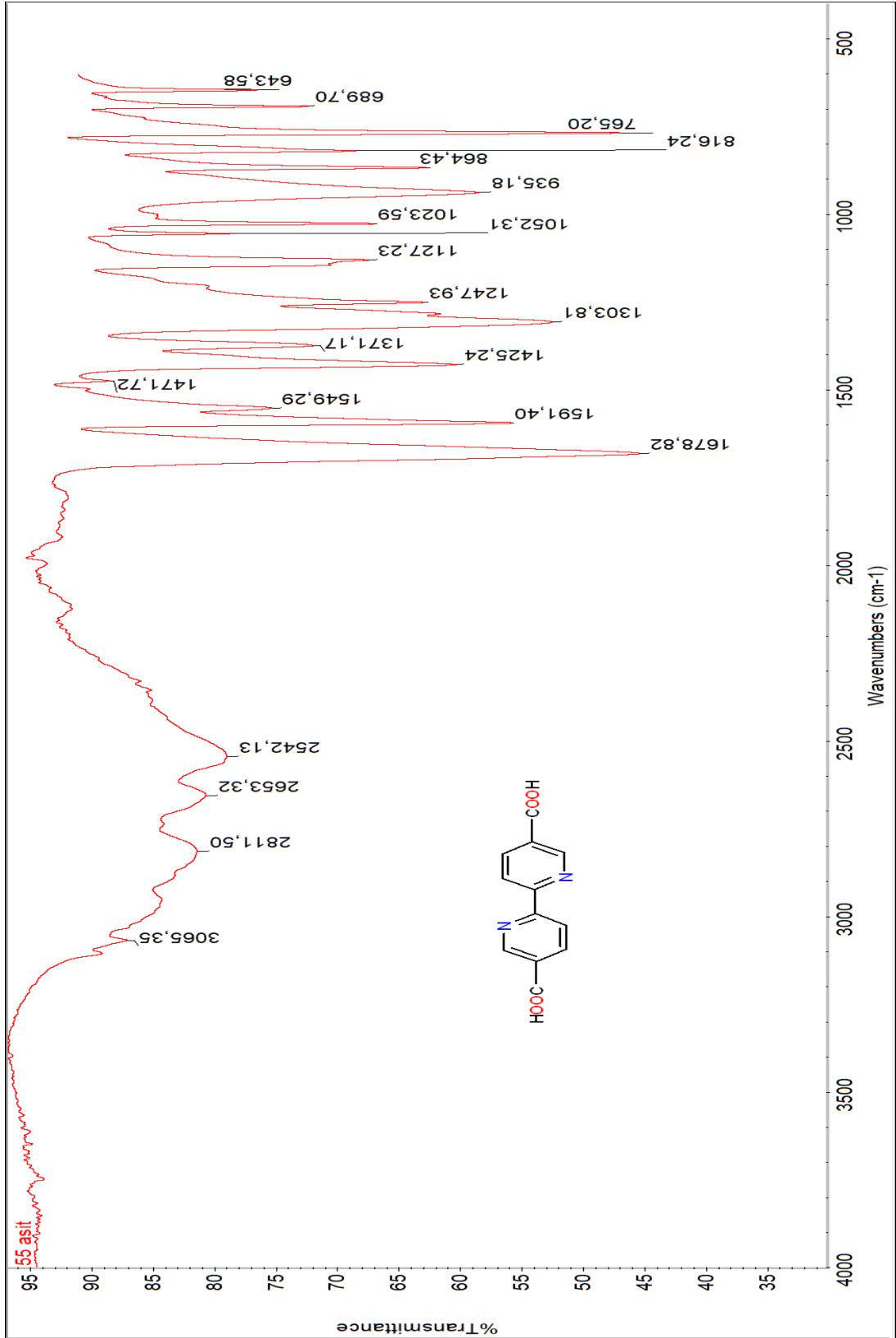


11. Champness, N. R., "The future of metal–organic frameworks", *Dalton Transactions*, 40 (40): 10311 (2011).
12. Maurya, R. C., Malik, B. A., Mir, J. M., Vishwakarma, P. K., Rajak, D. K., and Jain, N., "Mixed-ligand cobalt(II) complexes of bioinorganic and medicinal relevance, involving dehydroacetic acid and  $\beta$ -diketones: Their synthesis, hyphenated experimental-DFT, thermal and bactericidal facets", *Journal Of Molecular Structure*, 1099 (ii): 266–285 (2015).
13. Internet: "Vitamin B12 (Kobalamin)", <https://takedaily.dk/page/vitamin-b12-kobalamin>. (2020).
14. Ramezani, S., Pordel, M., and Davoodnia, A., "Synthesis, characterization and quantum-chemical investigations of new fluorescent heterocyclic Schiff-base ligands and their cobalt(II) complexes", *Inorganica Chimica Acta*, 484 (ii): 450–456 (2019).
15. Yapıslı, V. B. kimyasal, "Synthesis, characterization and antibacterial activity of cobalt(III) complexes with pyridine-amide ligands", *European Journal Of Medicinal Chemistry*, 43 (10): 2189–2196 (2008).
16. Naseraldeem, M. I., "Copper(II) complexes of anti-inflammatory drugs with nitrogen based ligands: synthesis, characterization and biological activities", *Master in Applied Chemistry, Birzeit University*, (2014).
17. Efthimiadou, E. K., Katsarou, M. E., Karaliota, A., and Psomas, G., "Copper(II) complexes with sparfloxacin and nitrogen-donor heterocyclic ligands: Structure-activity relationship", *Journal Of Inorganic Biochemistry*, 102 (4): 910–920 (2008).
18. Internet: "Crystal Structure of Dinuclear Copper Complex", [https://www.researchgate.net/figure/Crystal-structure-of-dinuclear-copper-complex-of-L-6-H-3\\_fig4\\_23295143](https://www.researchgate.net/figure/Crystal-structure-of-dinuclear-copper-complex-of-L-6-H-3_fig4_23295143) (2020).
19. Jubert, C., Mohamadou, A., Gérard, C., Brandes, S., Tabard, A., and Barbier, J. P., "Equilibrium and structural studies of complexes with a hexadentate ligand containing amide, amine and pyridyl nitrogen donors. Crystal structures of copper(II), nickel(II) and cobalt(III) complexes", *Journal Of The Chemical Society, Dalton Transactions*, (13): 2660–2669 (2002).
20. Y A, R., S B, R., and F, N., "Synthesis and characterization complex nickel(ii) with diphenylamine", *IOP Conference Series: Materials Science And Engineering*, 578 (1): (2019).
21. DEMİRALAY, E. Ç., "Nikel baskılanmış monolitik kolonlar", *Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, (2007).
22. Nasibipour, M., Safaei, E., Masoumpour, M. S., and Wojtczak, A., "Ancillary ligand electro-activity effects towards phenyl acetylene homocoupling

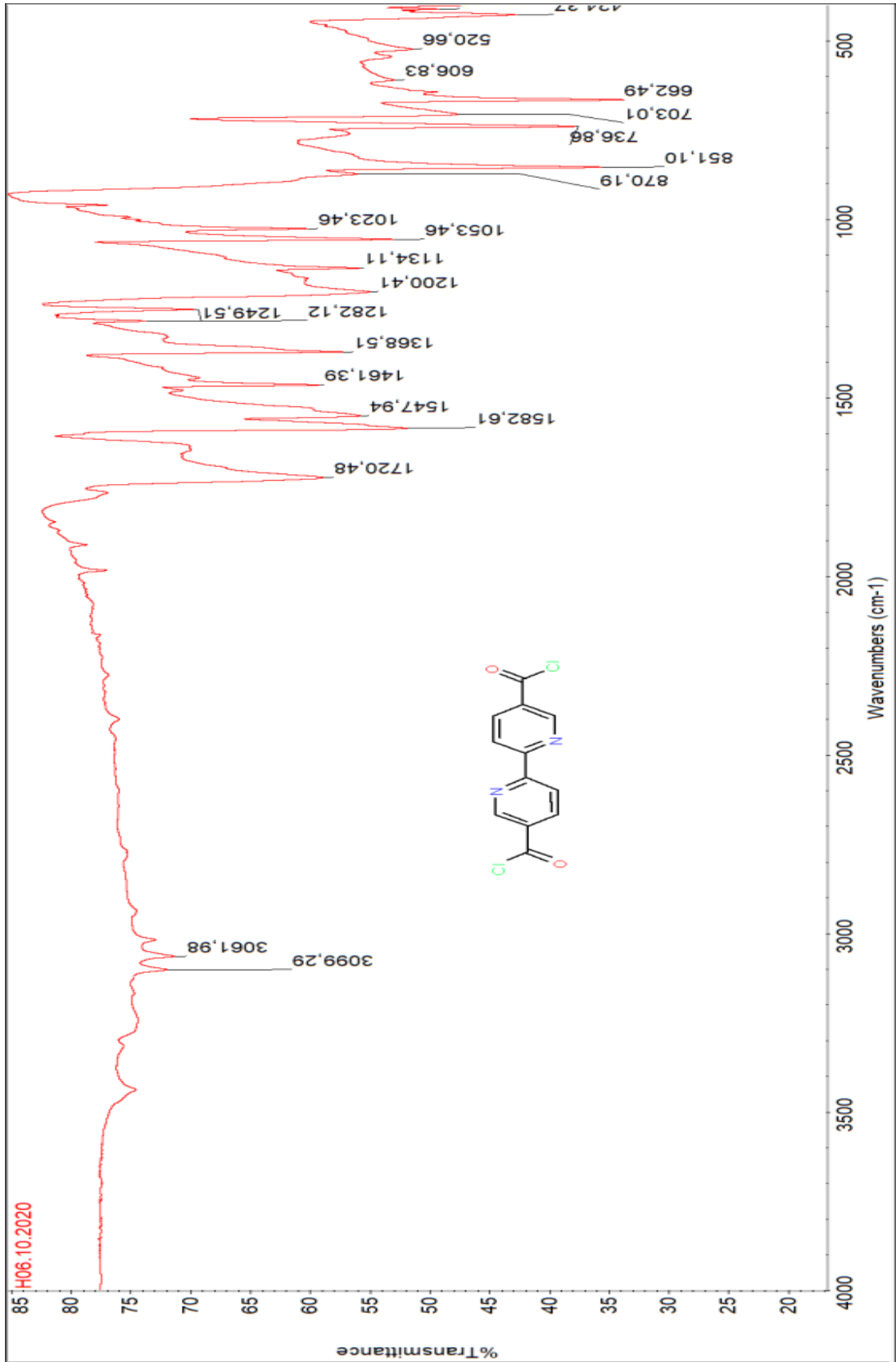
reaction by a nickel(ii) complex of a non-innocent: O -amino phenol ligand: A mechanistic insight", *RSC Advances*, 10 (41): 24176–24189 (2020).

23. Gao, H., "Synthesis, characterisation and transition metal ion complexation studies of "pocket-like" imine and amide derivatives", *Doctor of Philosophy, Department of Chemistry, Faculty of Science and Engineering, National University of Ireland, Maynooth, Maynooth, Co. Kildare, Ireland*, (2013).
24. Hirao, T., Moriuchi, T., Ishikawa, T., Nishimura, K., Mikami, S., Ohshiro, Y., and Ikeda, I., "A novel catalytic system for oxygenation with molecular oxygen induced by transition metal complexes with a multidentate n-heterocyclic podand ligand", *Journal Of Molecular Catalysis A: Chemical*, 113 (1): 117–130 (1996).
25. "Magnetic observation of above room-temperature spin transition in vesicular nano-spheres", *J. Mater. Chem. C*, 4 (34): 8061–8069 (2016).
26. Internet: "Reactions of Acid Chlorides (ROCl) with Nucleophiles", [www.chemistrysteps.com/reactions-of-acid-chlorides-rocl-with-nucleophiles/](http://www.chemistrysteps.com/reactions-of-acid-chlorides-rocl-with-nucleophiles/). (2020).
27. Nakamoto, K., "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry", *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry, John Wiley And Sons*, 1–408 (2008).
28. SAKTHILATHA, D. and RAJAVEL, R., "Synthesis, characterization and biological studies of homobimetallic schiff base Cu(II) and Ni(II) complexes", *Chemical Science Transactions*, 2 (3): 711–726 (2013).
29. Odisitse, S. and Jackson, G. E., "In vitro and in vivo studies of N,N'-bis[2(2-pyridyl)-methyl]pyridine-2,6-dicarboxamide-copper(II) and rheumatoid arthritis", *Polyhedron*, 27 (1): 453–464 (2008).

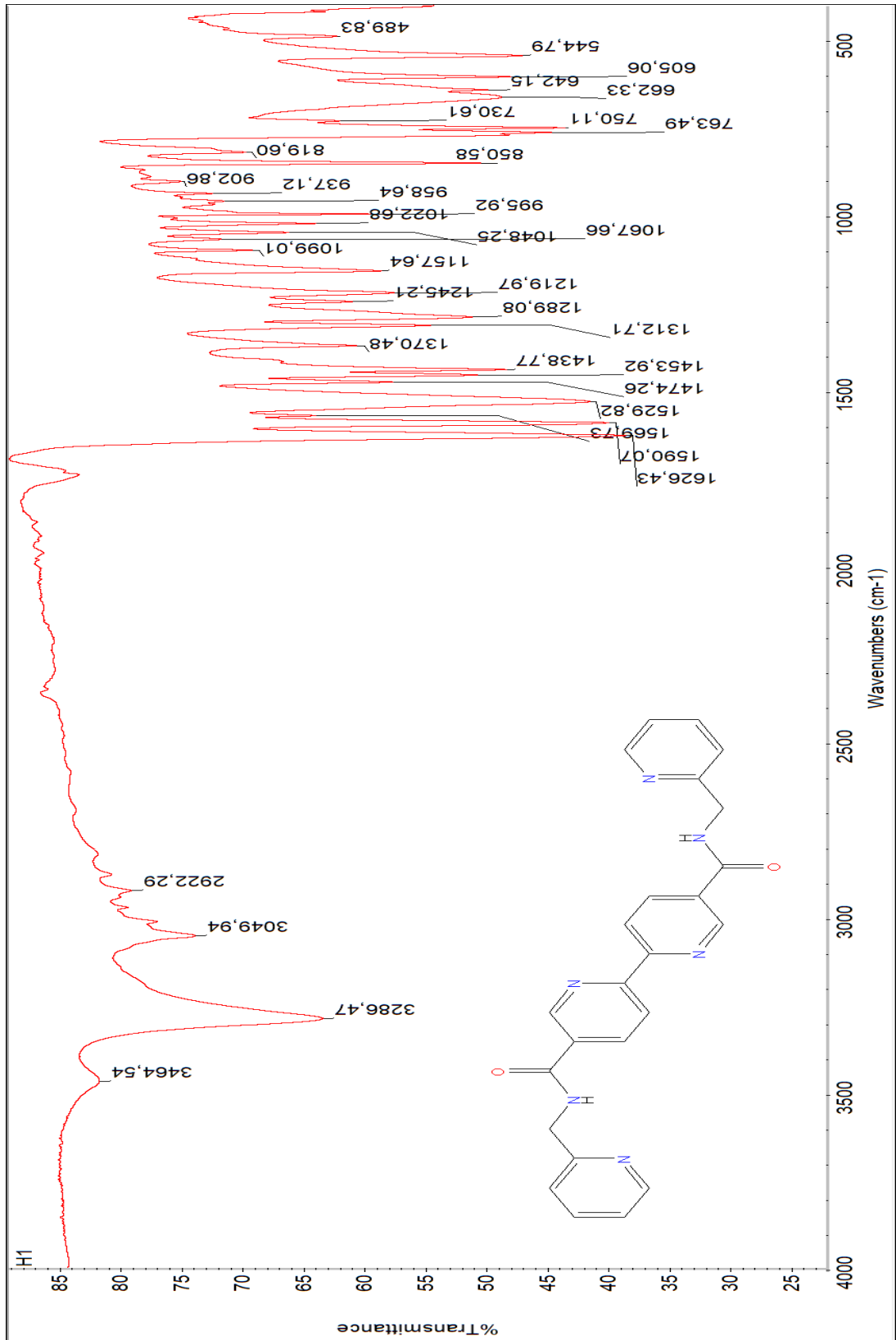
**EK AÇIKLAMALAR A.**  
**SPEKTRUMLAR**



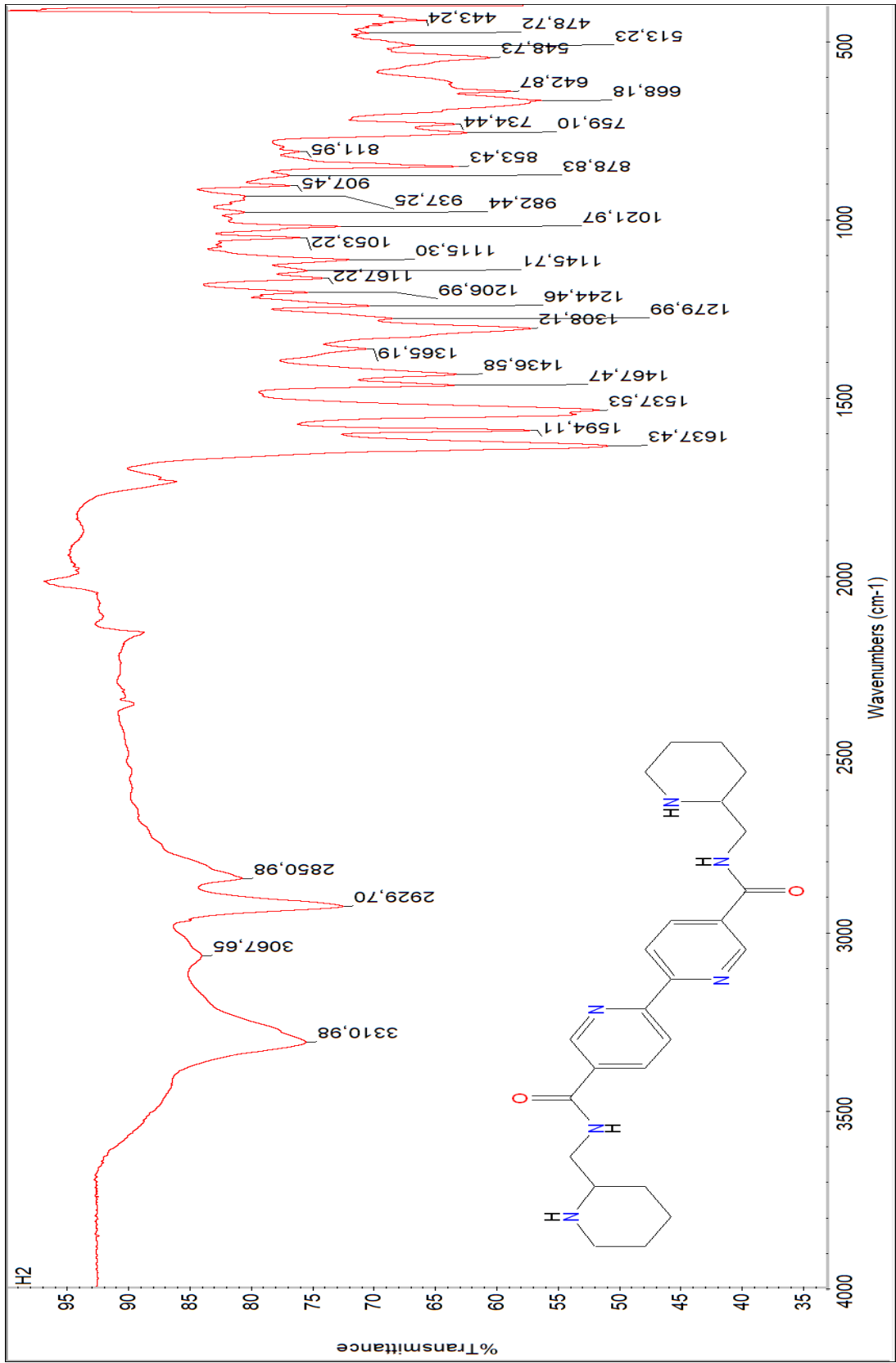
Şekil Ek A.1. 2,2'-bipiridin-5,5'-dikarboksilik asit FTIR Spektrumu.



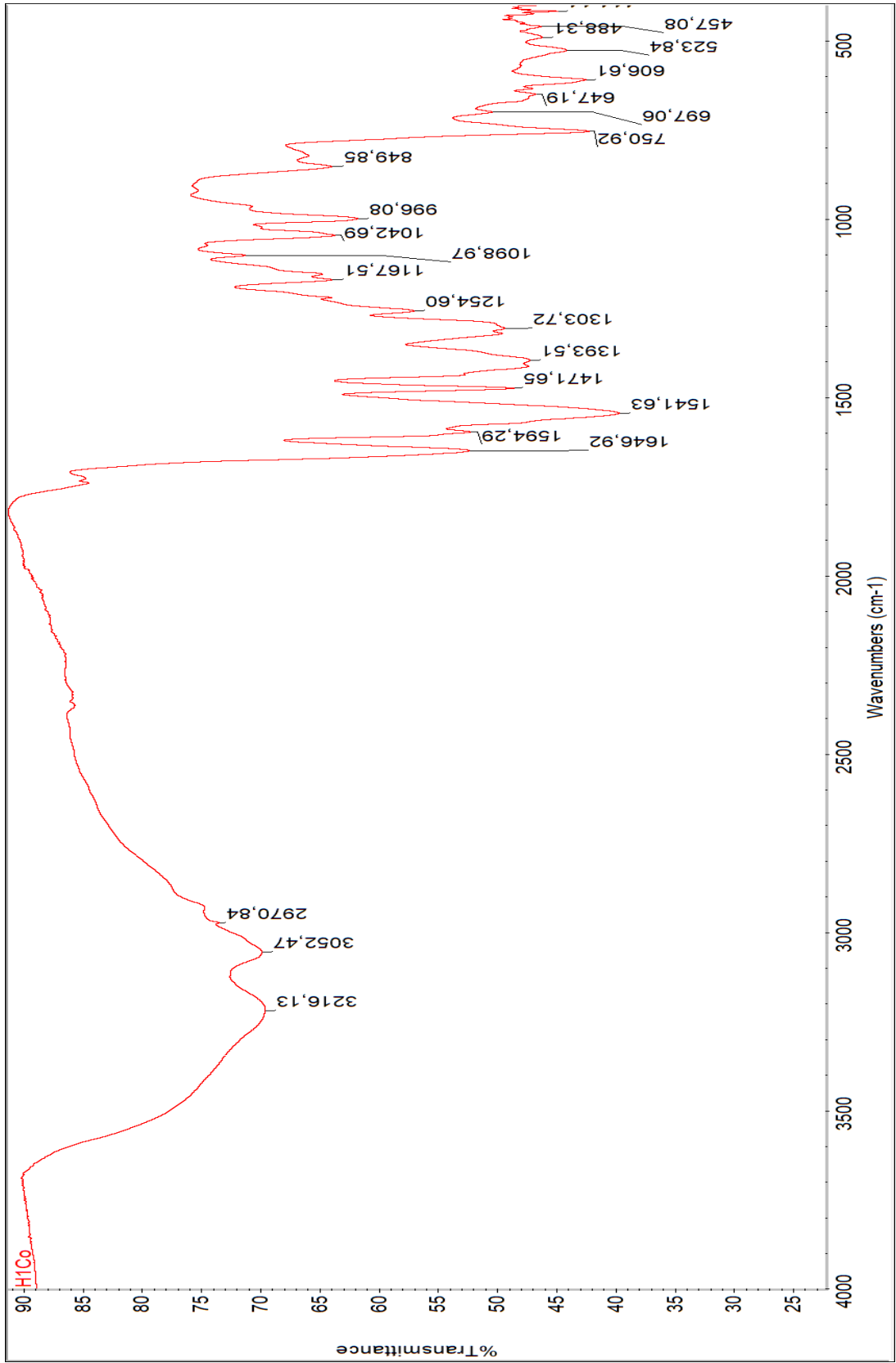
Şekil Ek A.2. 2,2'-bipiridin-5,5'-dikarbonil diklorür FTIR Spektrumu.



Şekil Ek A.3. L1 Ligantının FTIR Spektrumu.

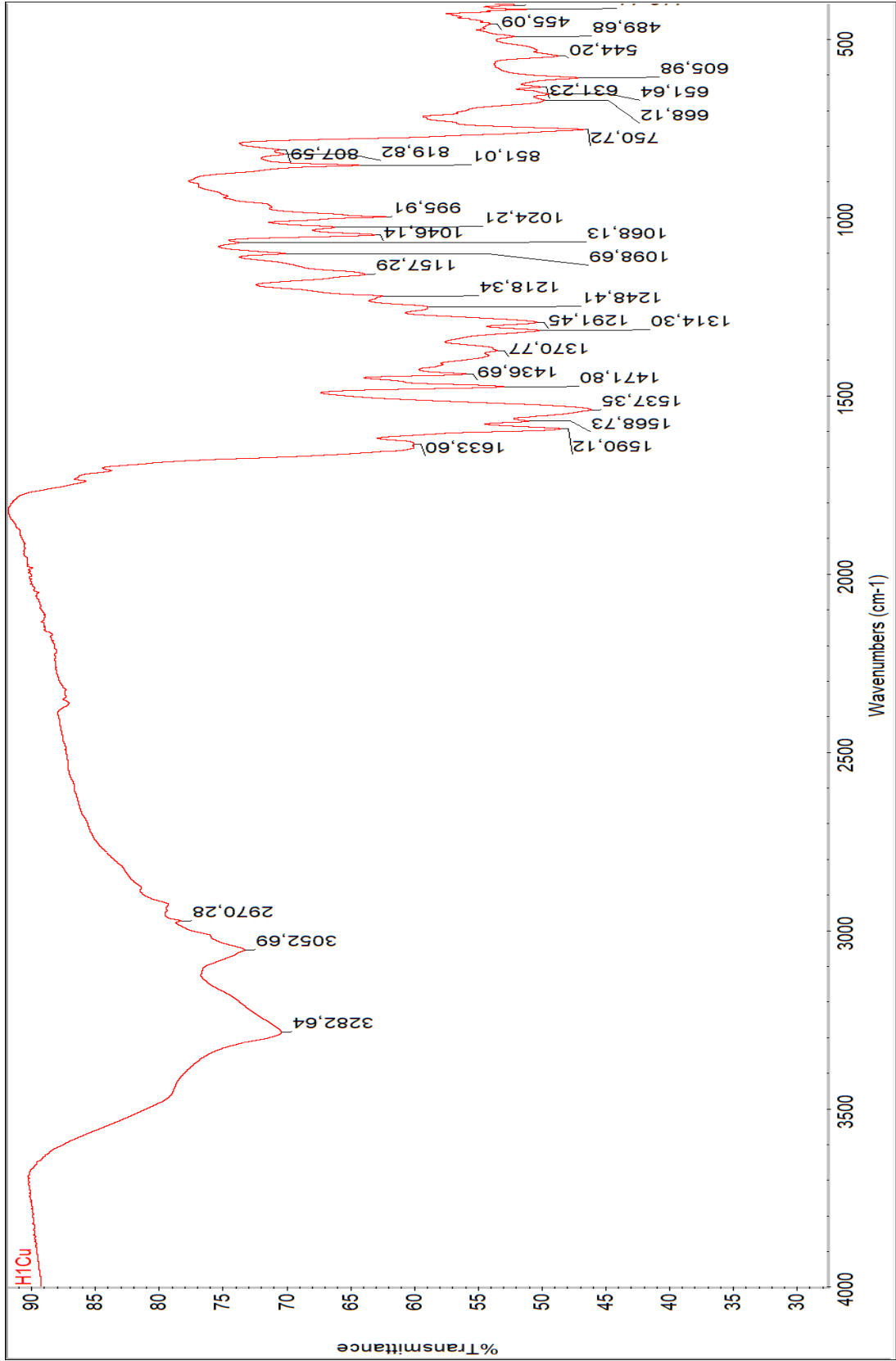


Şekil Ek A.4. L2 Ligantının FTIR Spektrumu.

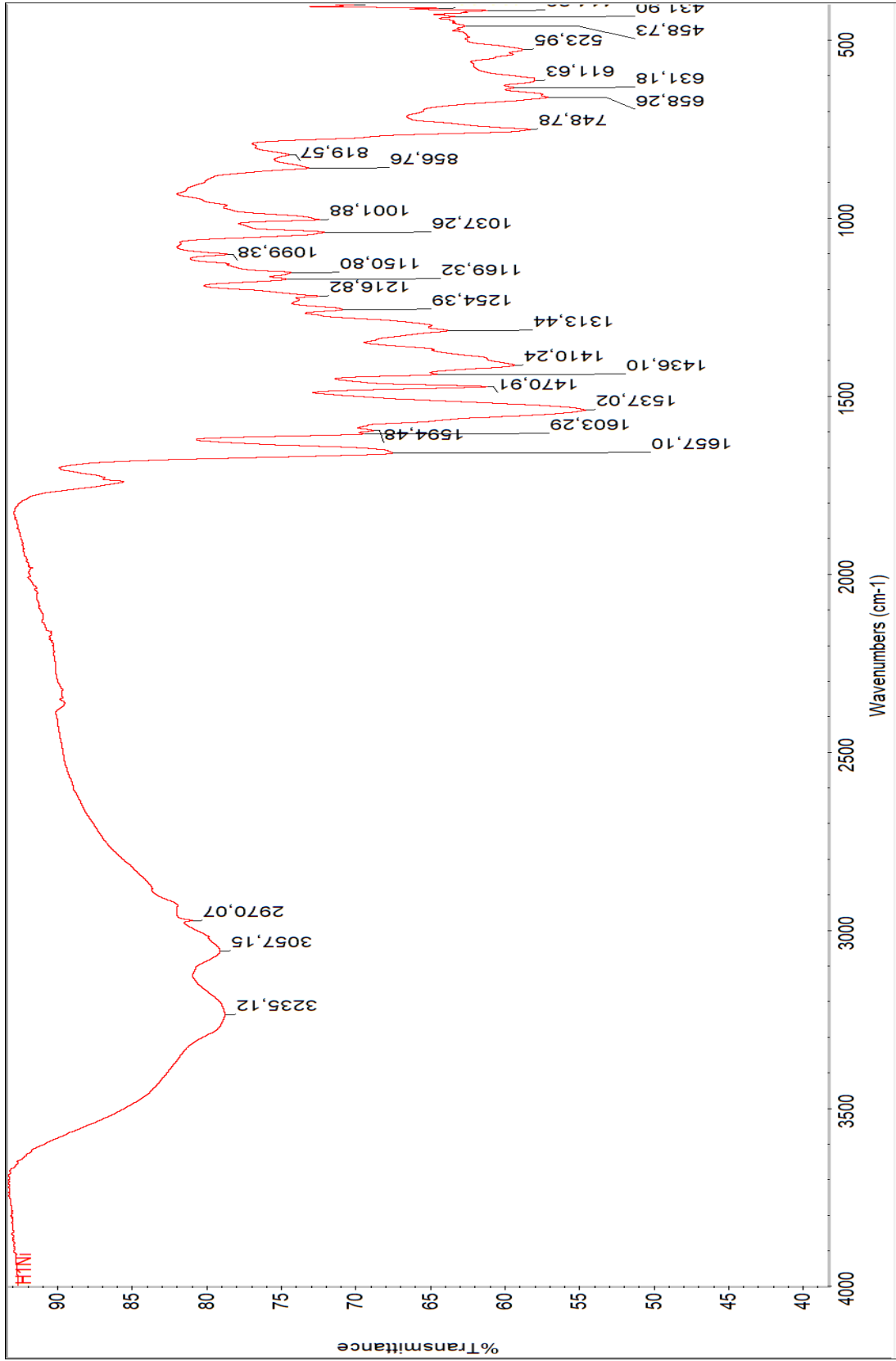


Şekil Ek A.5. L1 - Co(II) Kompleksinin FTIR Spektrumu.

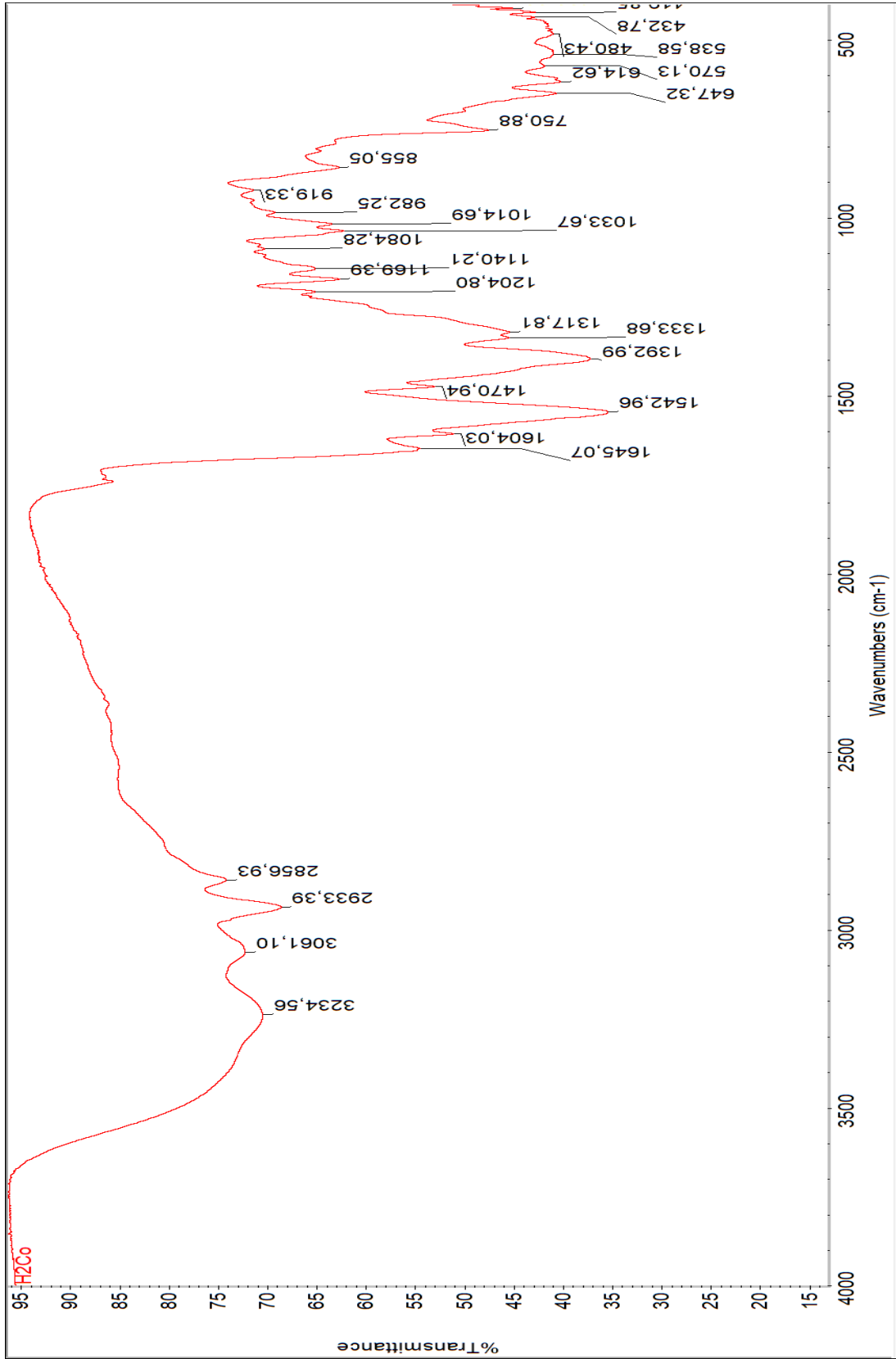




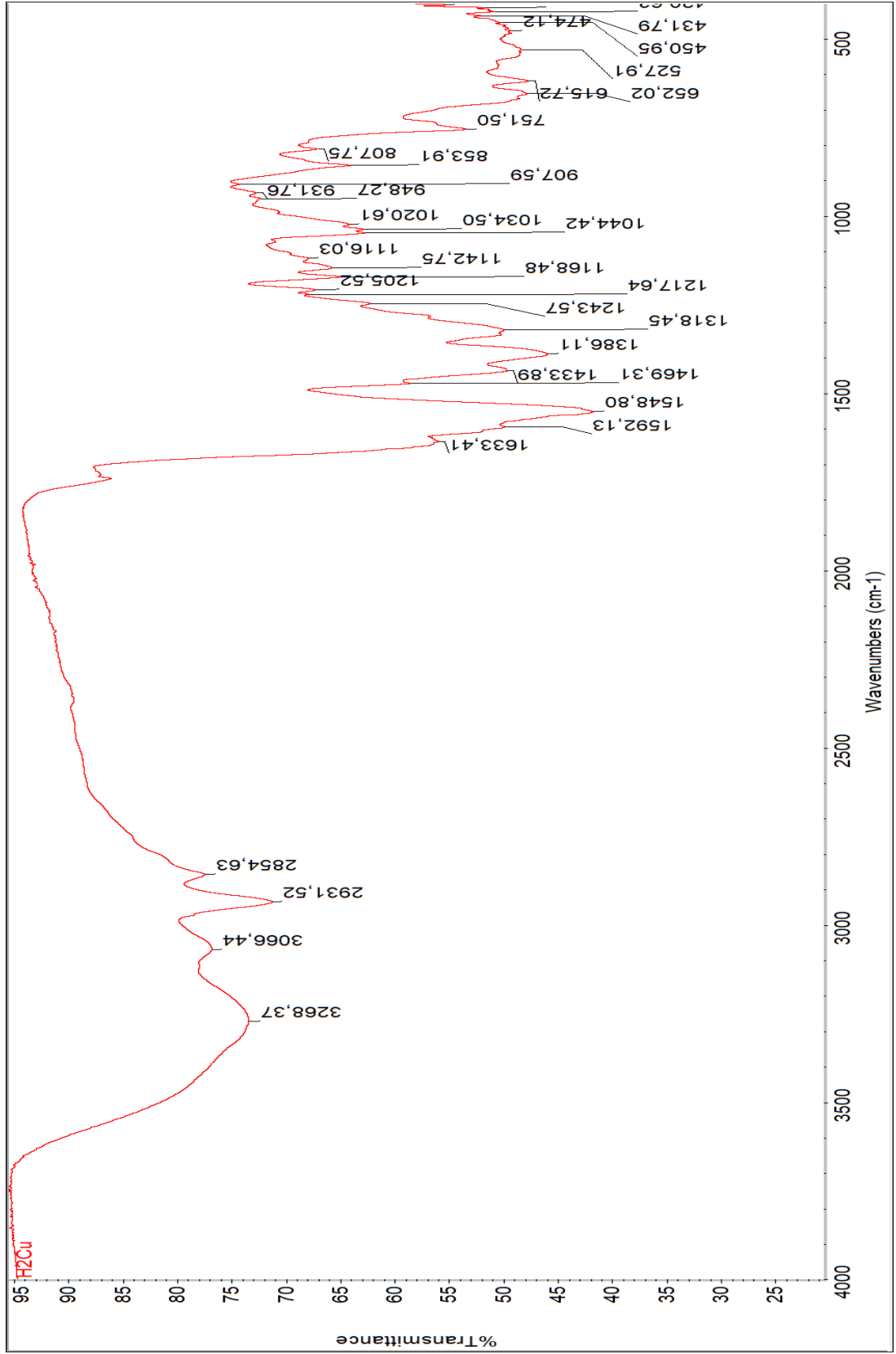
Şekil Ek A.6. L1 - Cu(II) Kompleksinin FTIR Spektrumu.



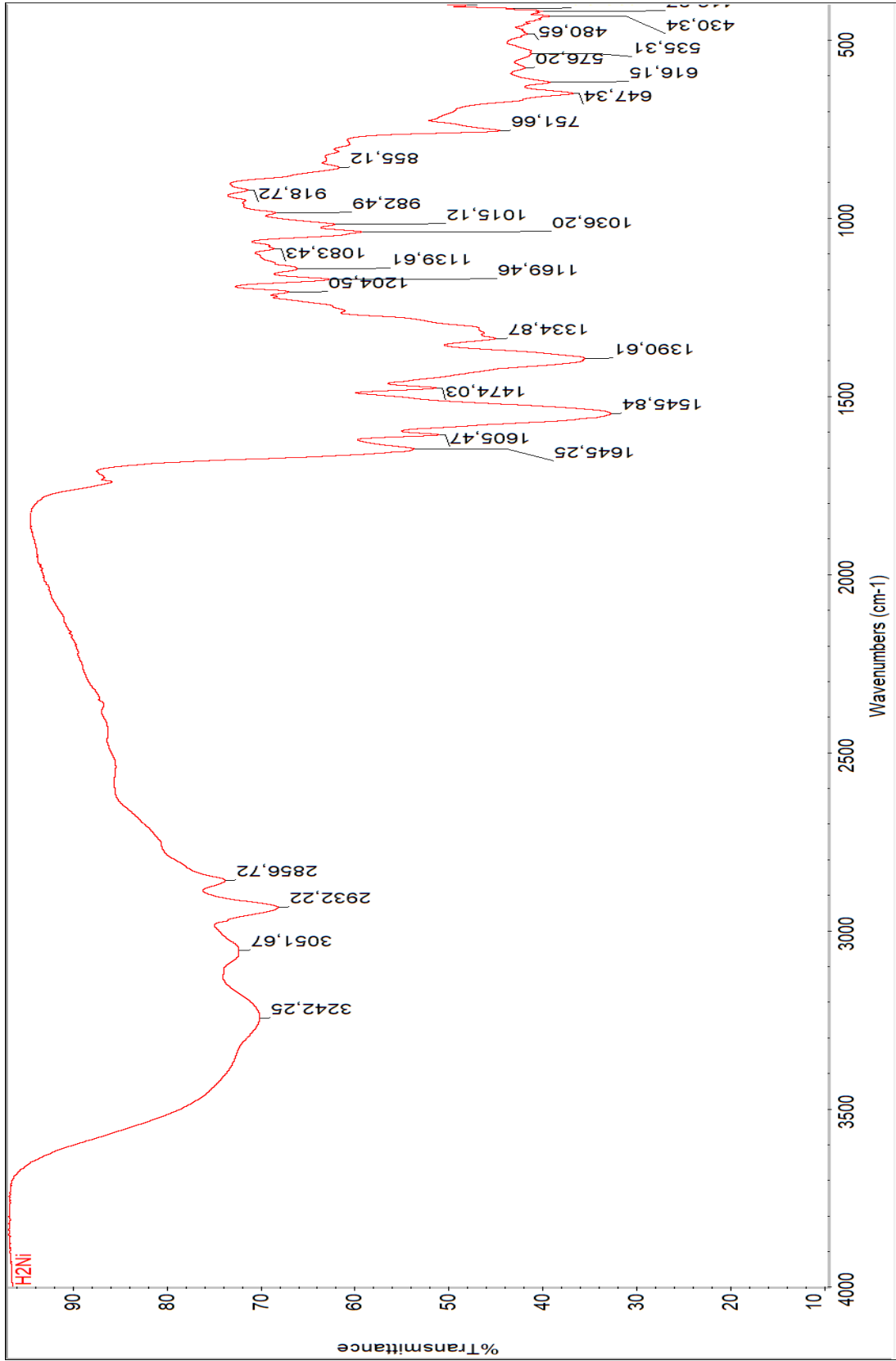
Şekil Ek A.7. L1 - Ni(II) Kompleksinin FTIR Spektrumu.



Şekil Ek A.8. L2 - Co(II) Kompleksinin FTIR Spektrumu.

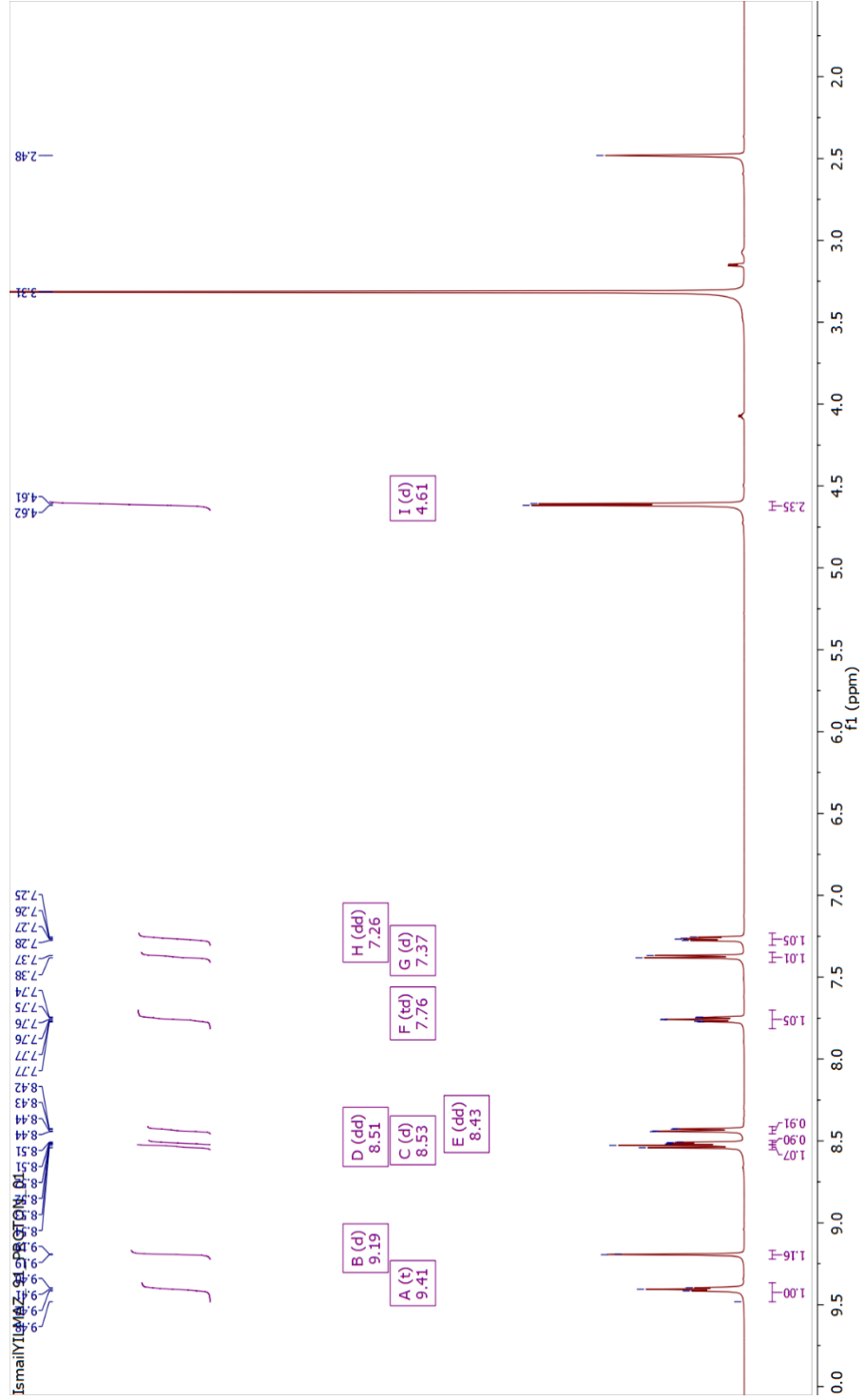


Şekil Ek A.9. L2 - Cu(II) Kompleksinin FTIR Spektrumu.

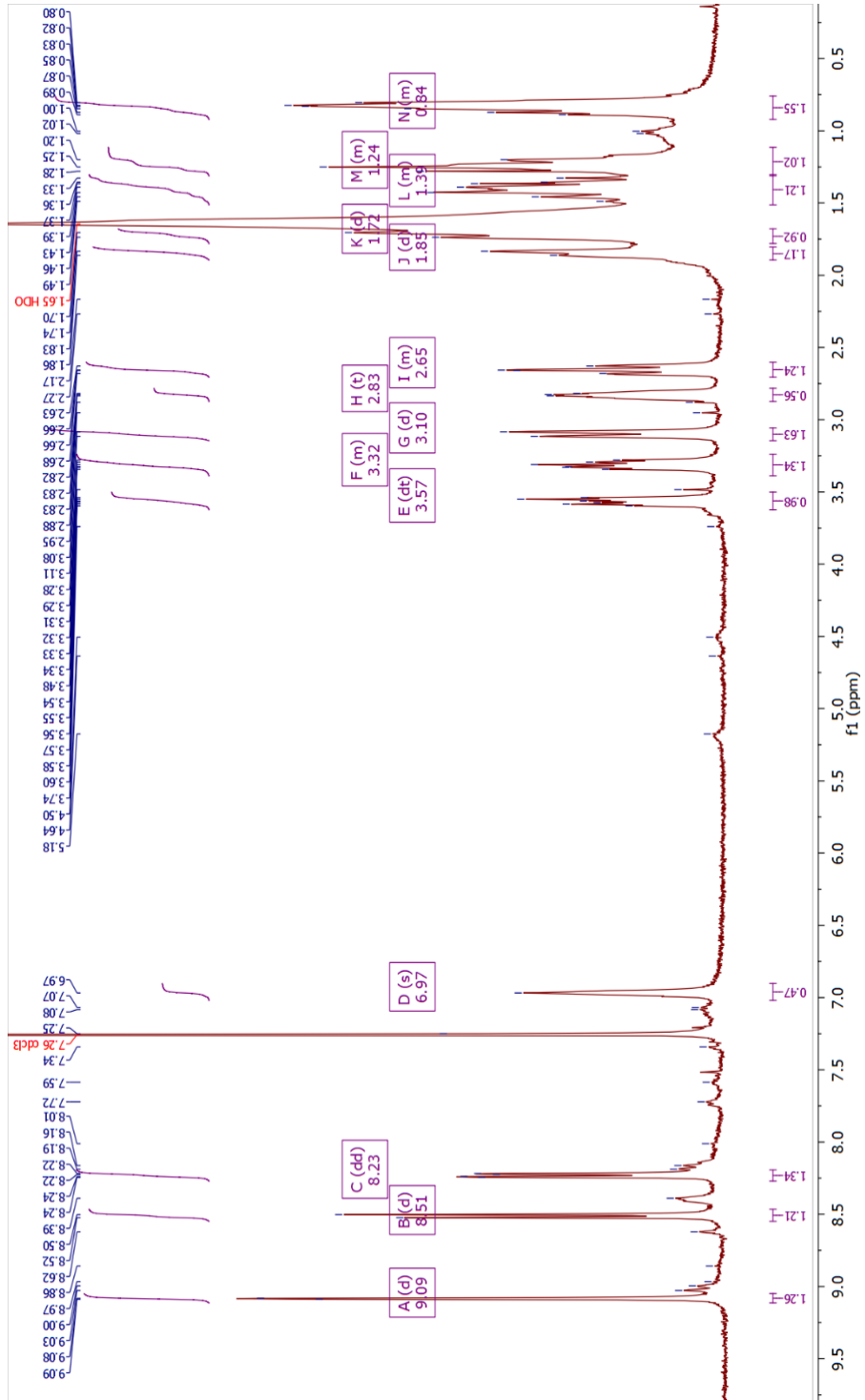


Şekil Ek A.10. L2 - Ni(II) Kompleksinin FTIR Spektrumu





Şekil Ek A.12. L1 Ligantının  $^1\text{H}$ -NMR Spektrumu.

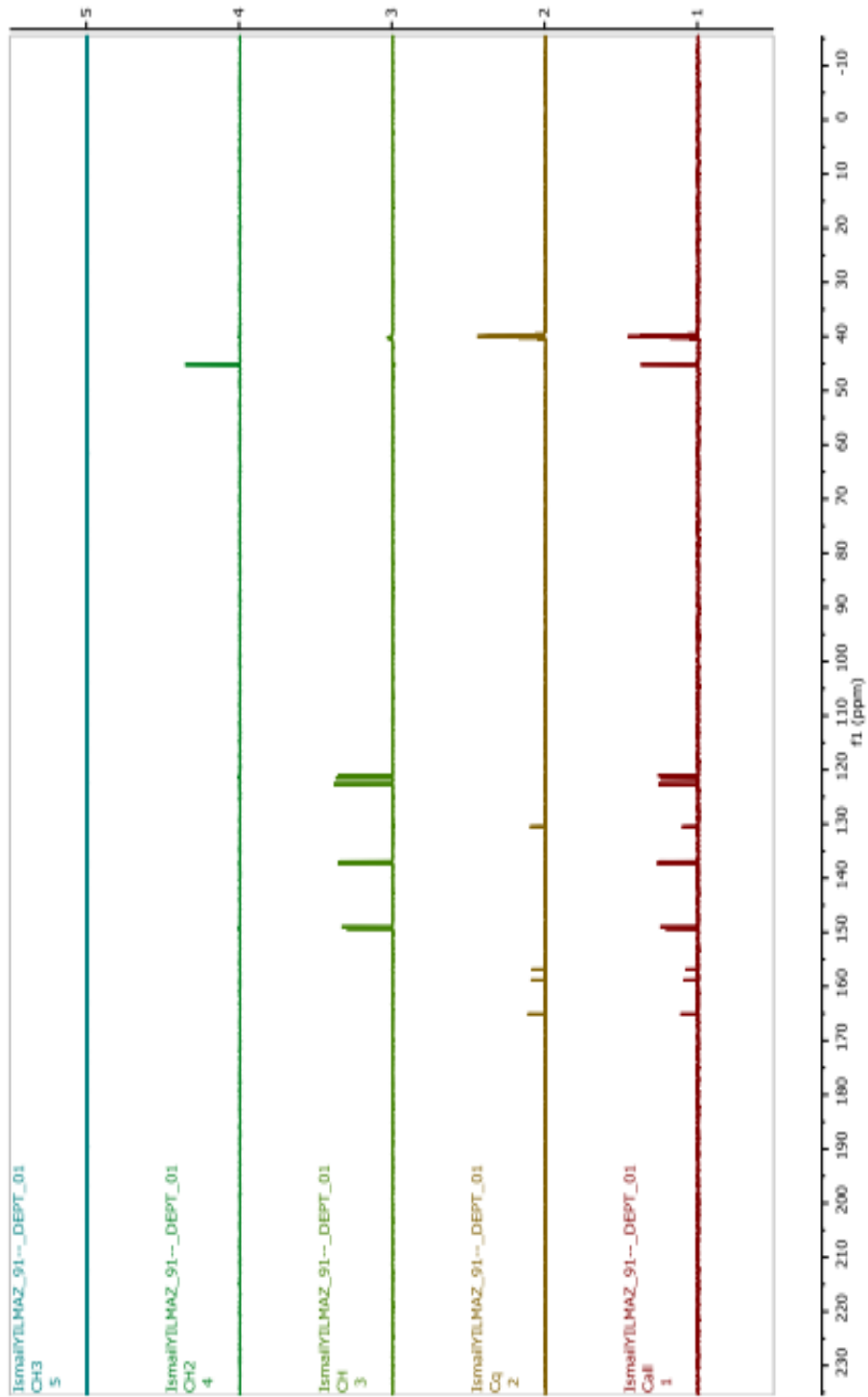


Şekil Ek A.13. L2 Ligantının <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu.

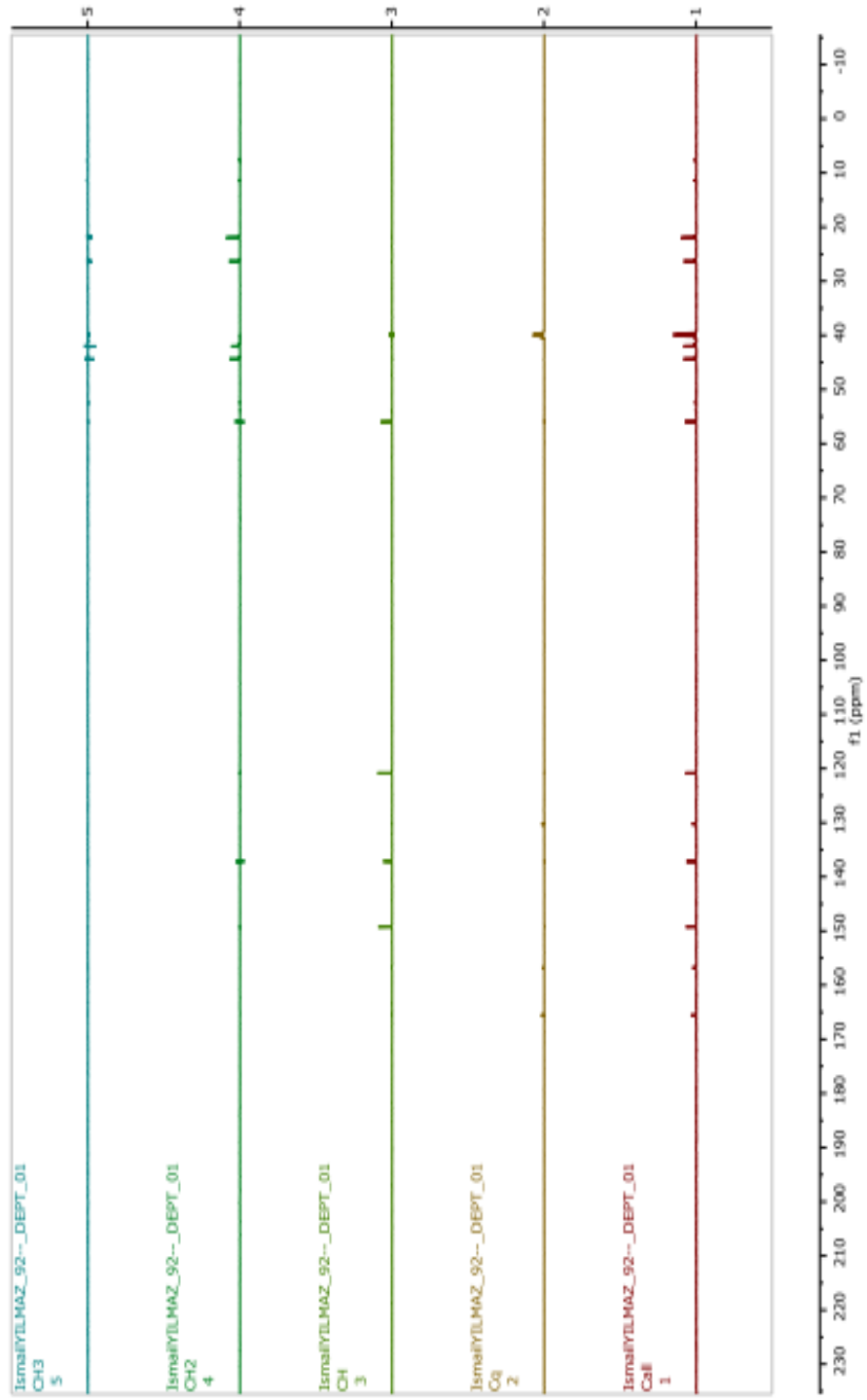




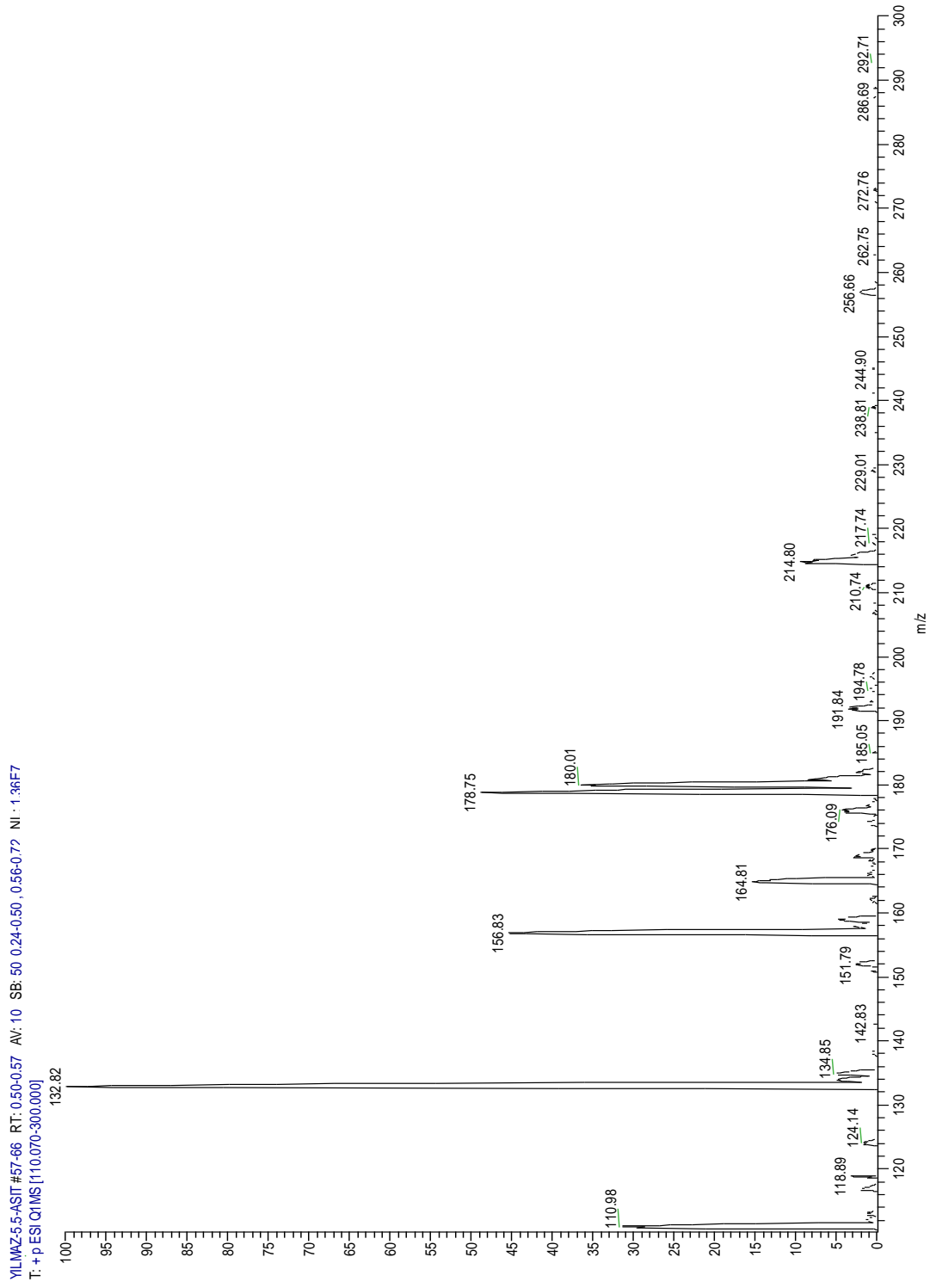




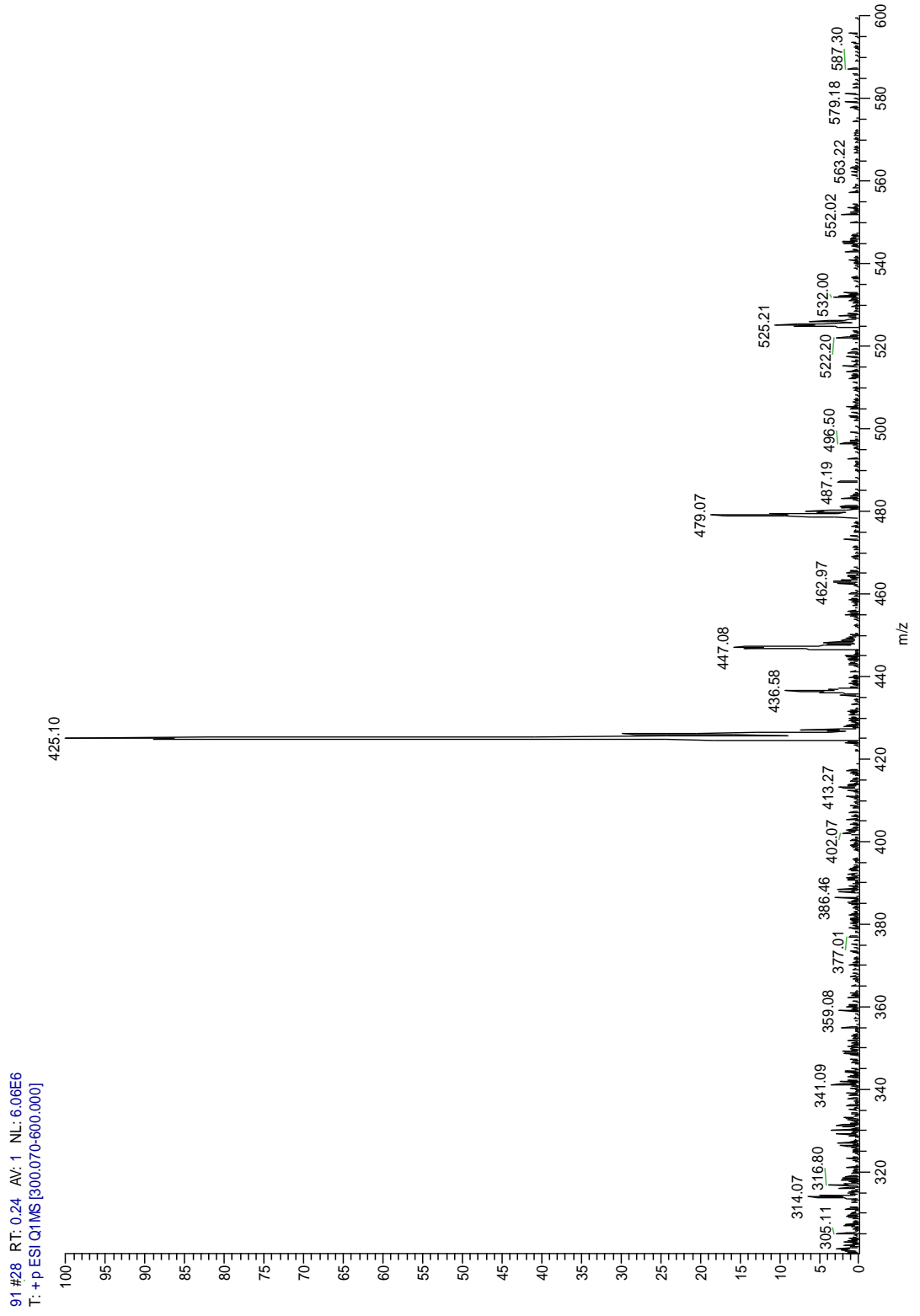
Şekil Ek A.16. L1 Ligantının <sup>13</sup>C-NMR DEPT Spektrumu.



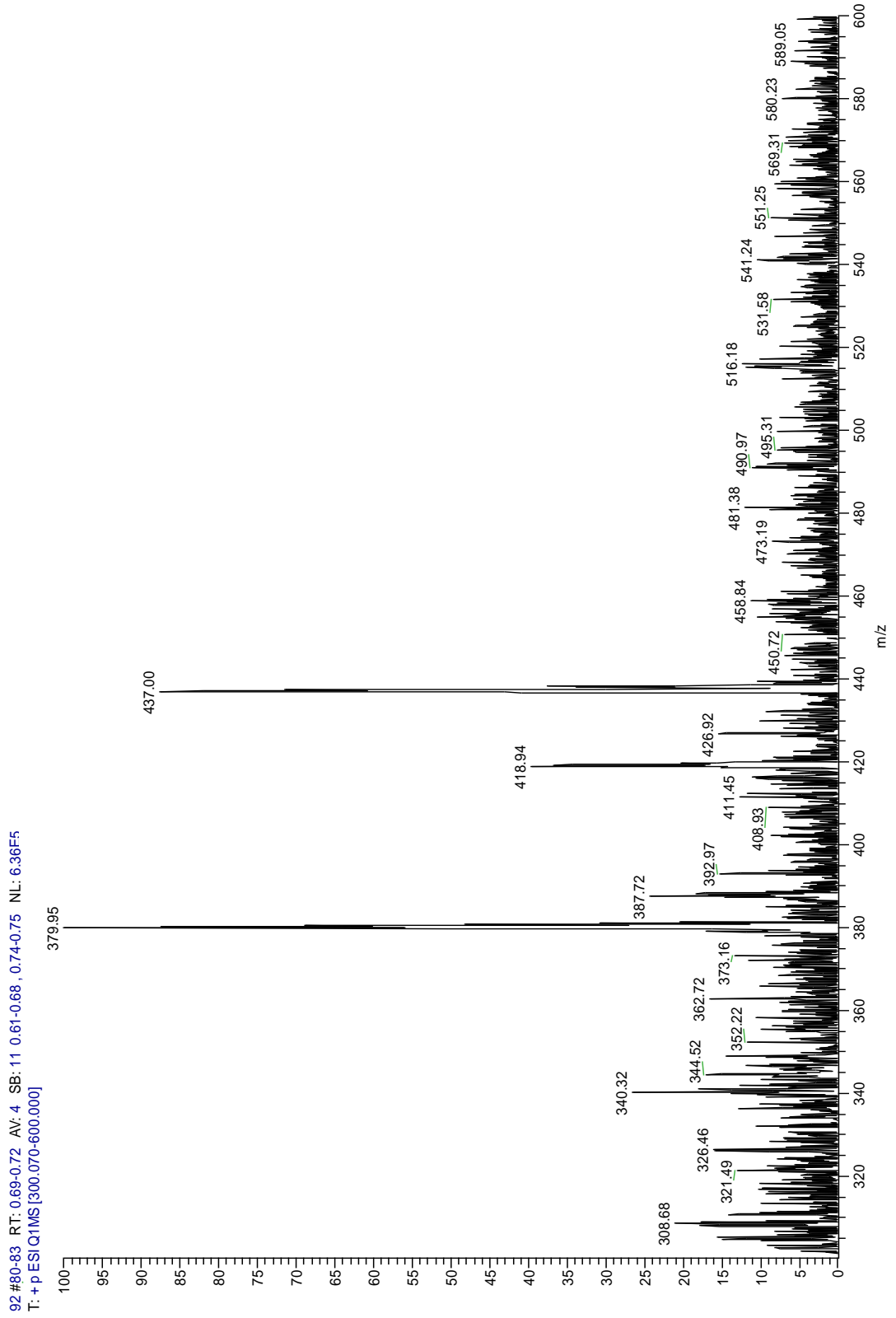
Şekil Ek A.17. L2 Ligantının <sup>13</sup>C-NMR DEPT Spektrumu.



Şekil Ek A.18. 2,2'-bipiridin-5,5'-dikarboksilik asidin kütle spektrumu.

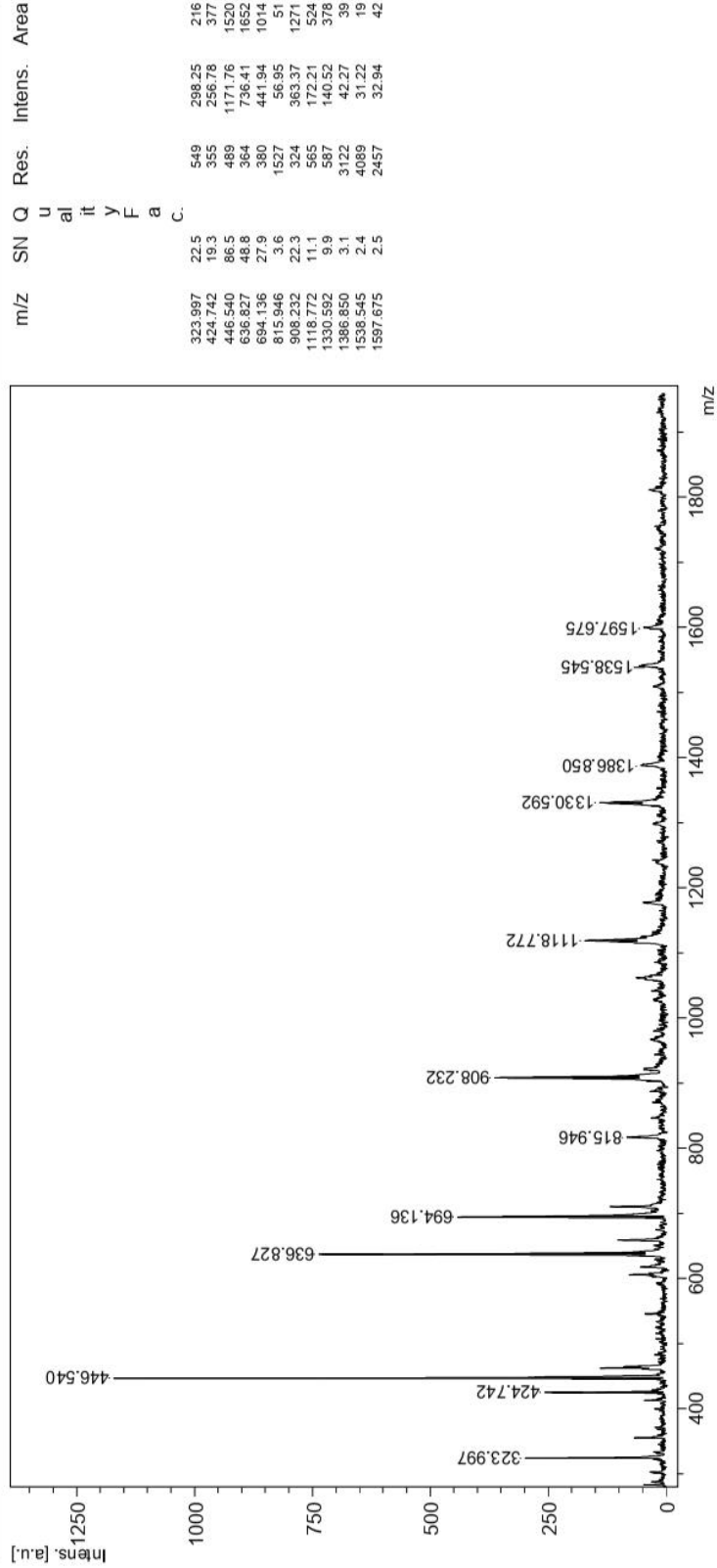


Şekil Ek A.19. L1 kütle (ESI) Spektrumu.



Şekil Ek A.20. L2 kütle (ESI) spektrumu.

H1-Co\_DHB



Date of Acquisition 2020-10-06T15:59:58.000

File Name D:\Data\bccsu\H1-Co\_DHB\0\_A411

Performed by

Date / Sign

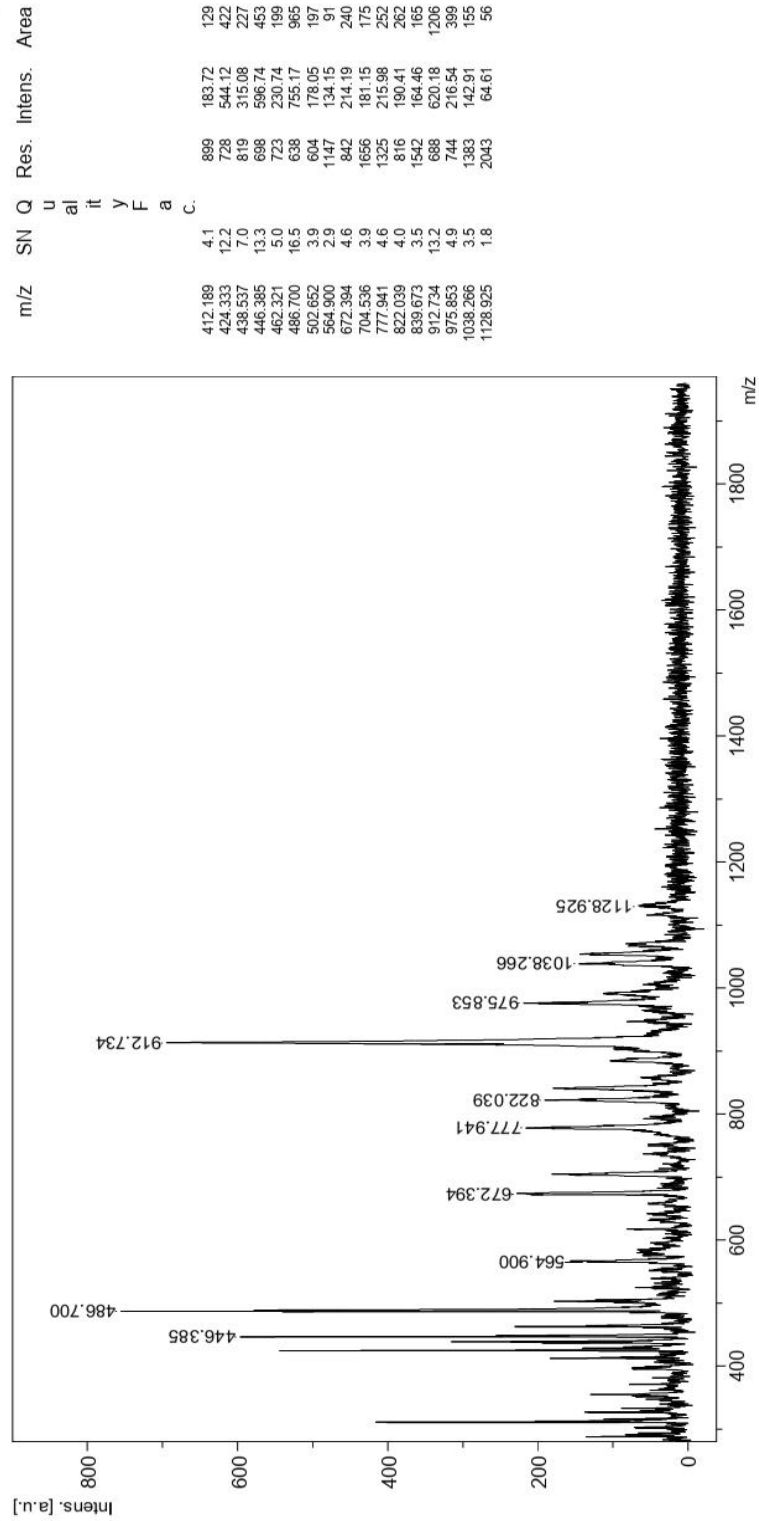
Viewed by

Date / Sign

BRUKER DALTONICS®  
printed: 10/6/2020 4:00:30 PM

Şekil Ek A.21. L1 - Co(II) kütle (MALDI-TOF) spektrumu.





Date of Acquisition 2020-10-06T16:01:46.000

File Name D:\Data\bcosut\H1-Cu\_DHB10\_A611

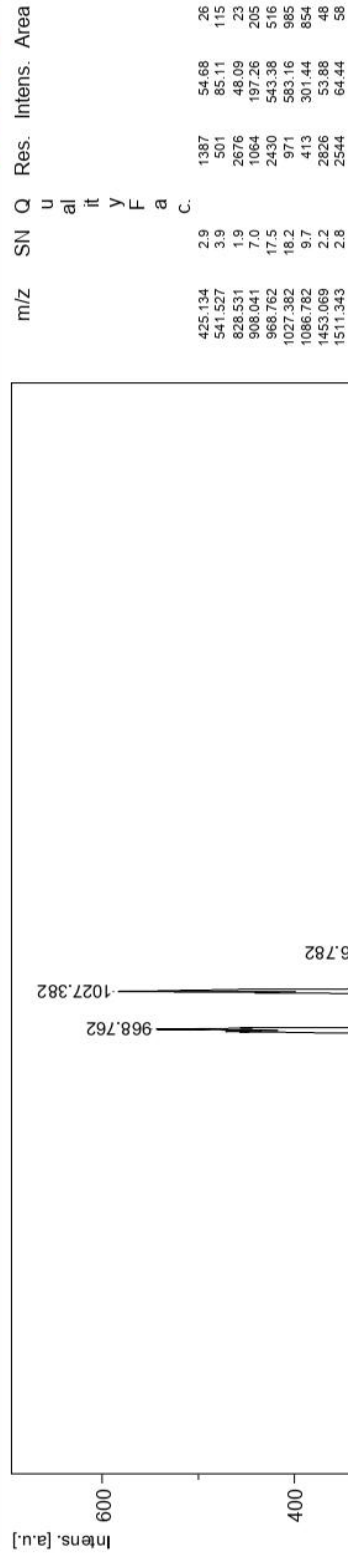
Viewed by

Date / Sign

Performed by

Date / Sign

Şekil Ek A.22. L1 - Cu(II) kütle (MALDI-TOF) spektrumu.



Date of Acquisition 2020-10-06T16:03:54.000

File Name D:\Data\bcosut\H1-NI\_CHCA10\_E711

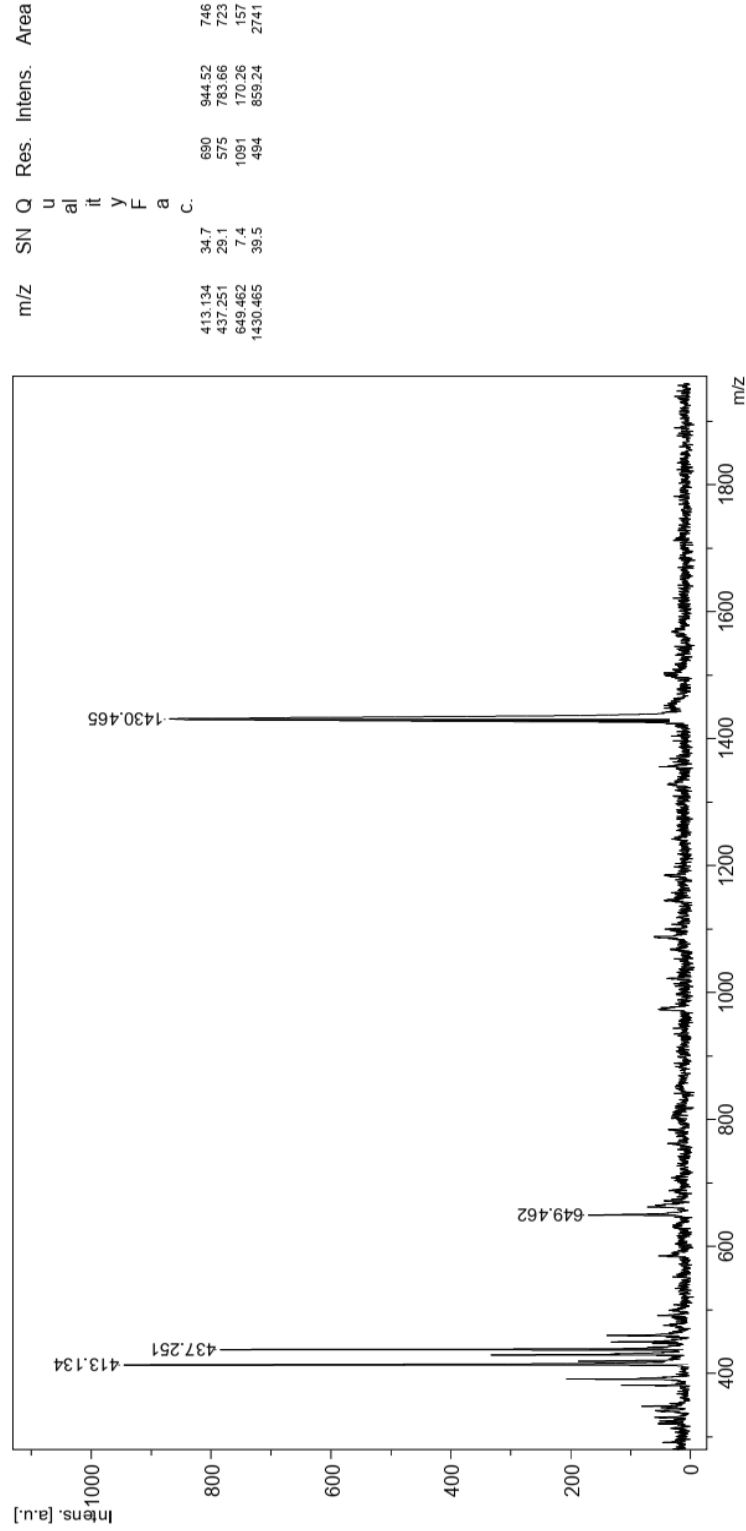
Viewed by

Date / Sign

Performed by

Date / Sign

Şekil Ek A.23. L1 - Ni(II) kütle (MALDI-TOF) spektrumu.



Date of Acquisition 2020-10-06T15:50:50.000

File Name D:\Data\bcosut\H2-Co\_DHB\0\_A911

Viewed by

Date / Sign

Performed by

Date / Sign

Şekil Ek A.24. L2 - Co(II) kütle (MALDI-TOF) spektrumu.

## H2-Cu\_CHCA



Date of Acquisition 2020-10-06T15:46:58.000

File Name D:\Data\bccosuit\H2-Cu\_CHCA0\_E1211

Performed by

Date / Sign

Viewed by

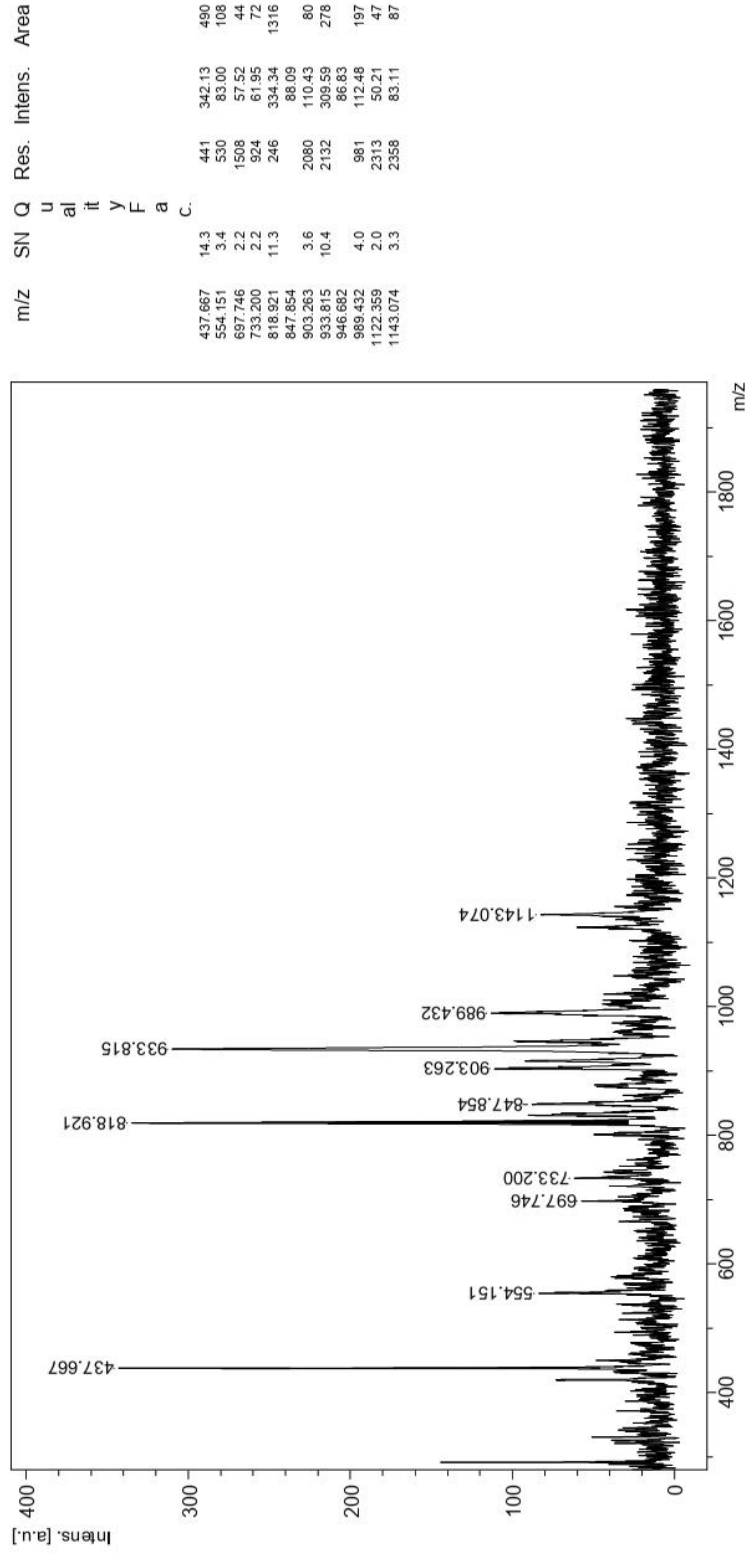
Date / Sign



printed: 10/6/2020 3:47:26 PM

Şekil Ek A.25. L2 - Cu(II) kütle (MALDI-TOF) spektrumu.

H2-Ni\_CHCA



Date of Acquisition 2020-10-06T16:05:24.000

File Name D:\Data\bccsu\H2-Ni\_CHCA\0\_E111

Viewed by

Date / Sign

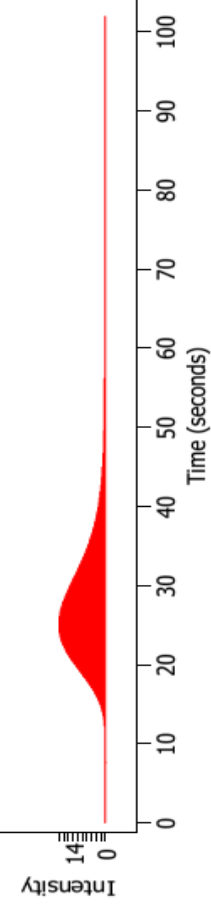
Performed by

Date / Sign

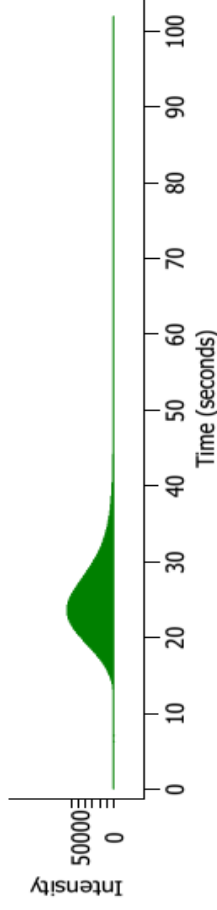


printed:10/6/2020 4:06:04 PM

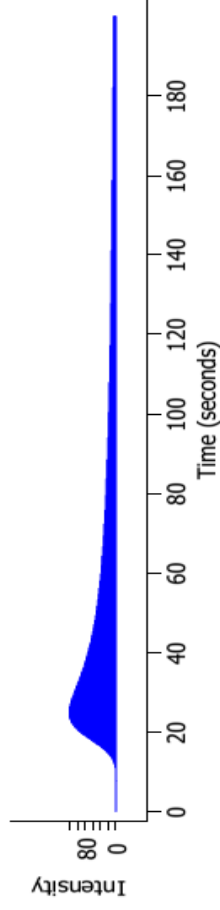
Şekil Ek A.26. L2 - Ni(II) kütle (MALDI-TOF) spektrumu.



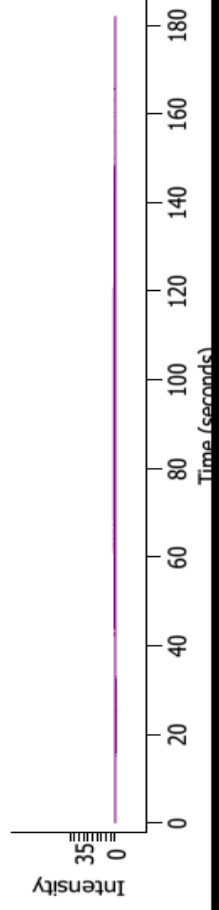
**Nitrogen %**  
**19.033**



**Carbon %**  
**66.007**



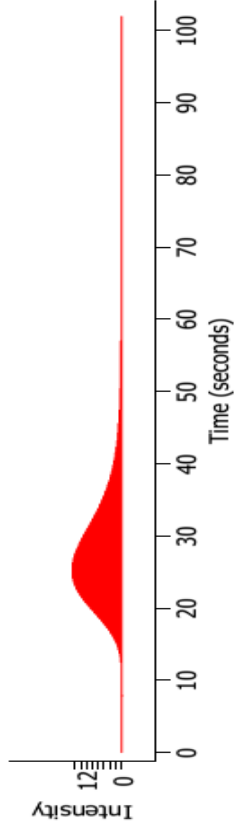
**Hydrogen %**  
**5.7606**



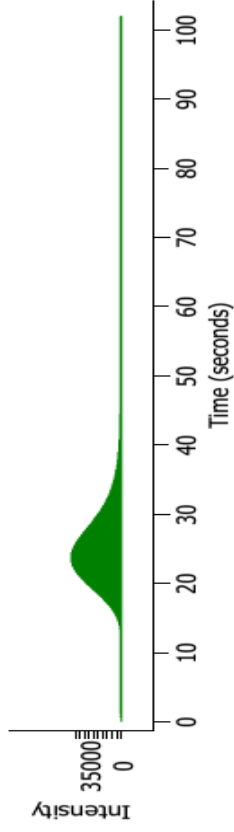
**Sulfur %**  
**-0.02777**

Şekil Ek A.27. L1 Elementel analizi.

**Nitrogen %**  
**15.975**



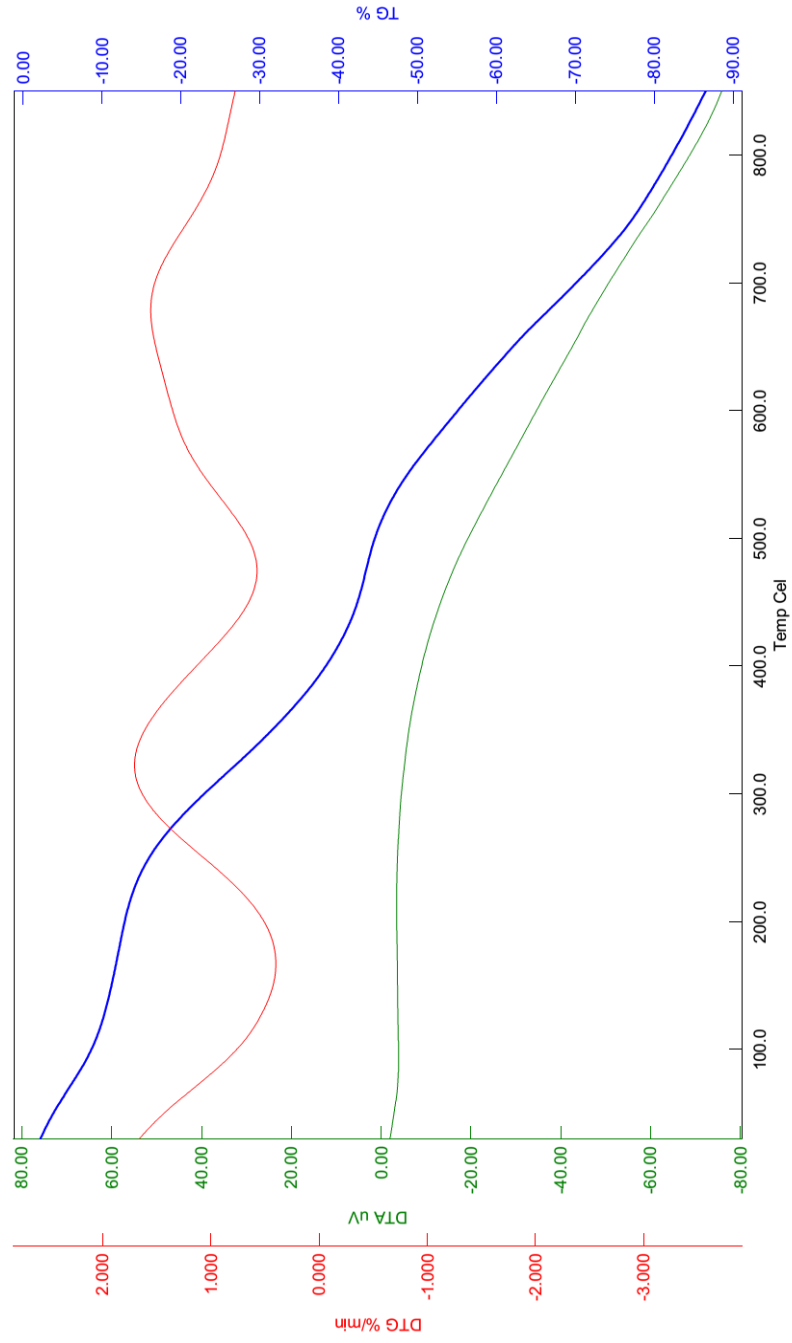
**Carbon %**  
**54.727**



**Hydrogen %**  
**7.4252**

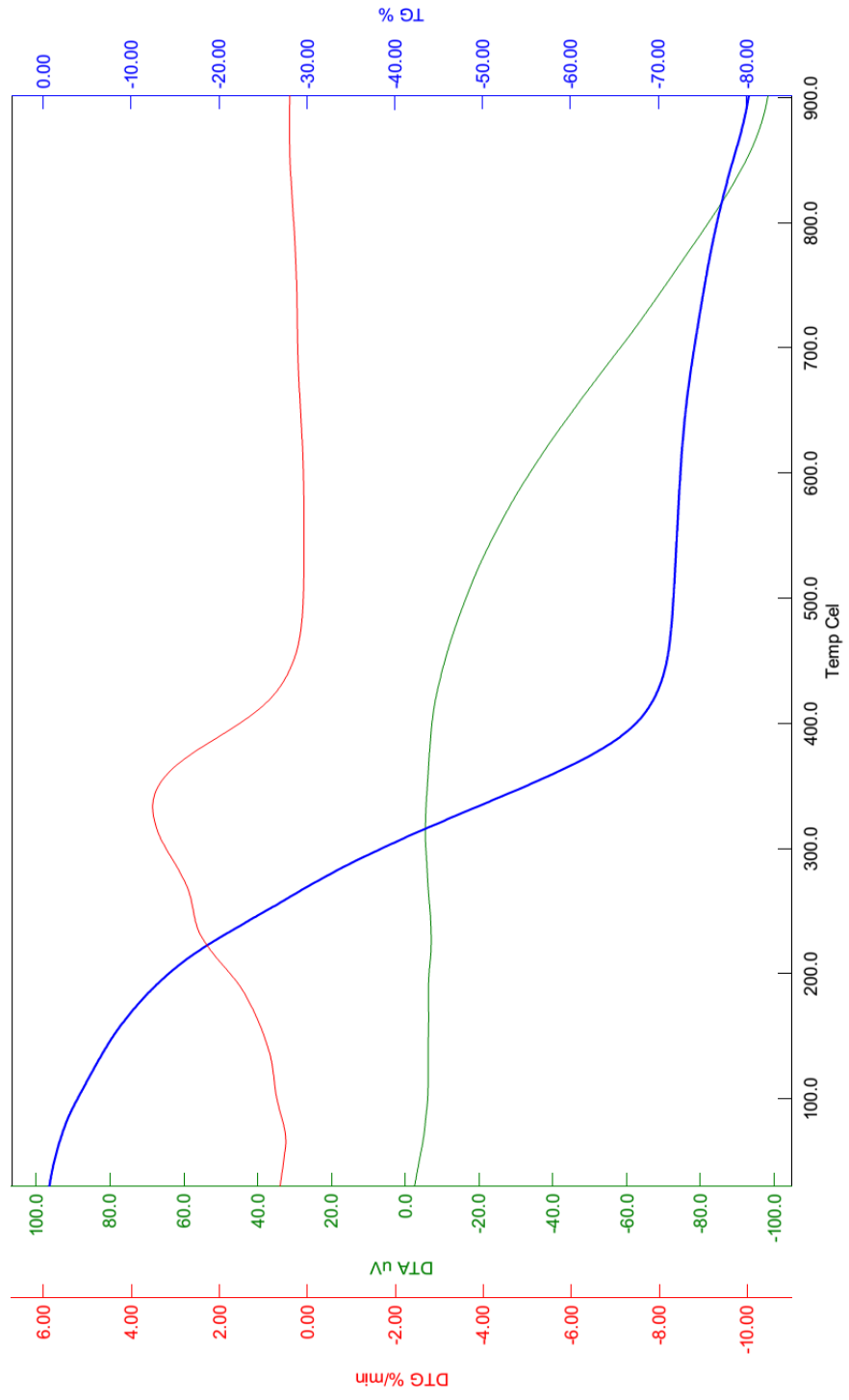


Şekil Ek A.28. L2 Elementel Analizi.

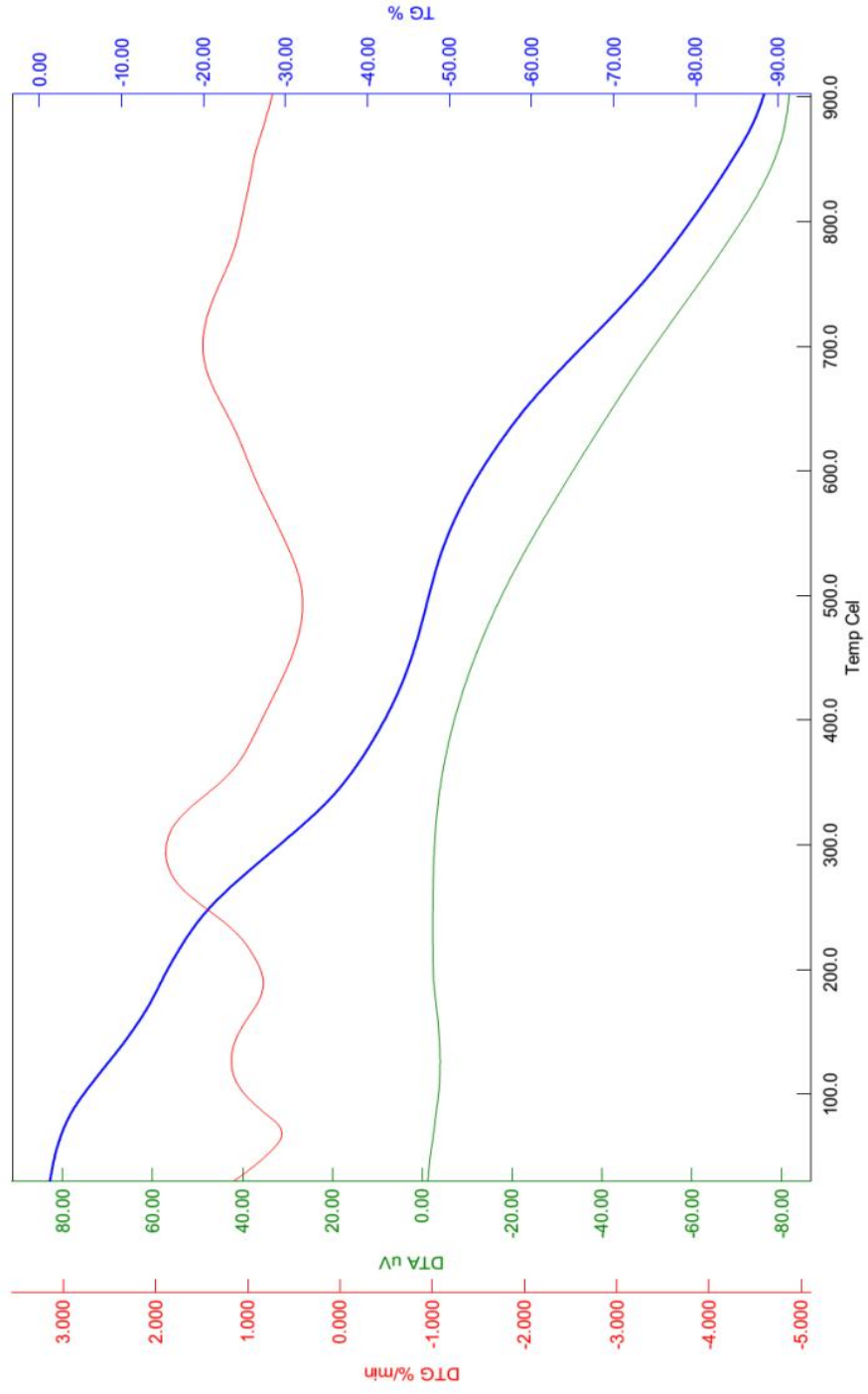


Şekil Ek A.29. L1 - Co(II) kompleksi TG-DTG-DTA spektrumu.

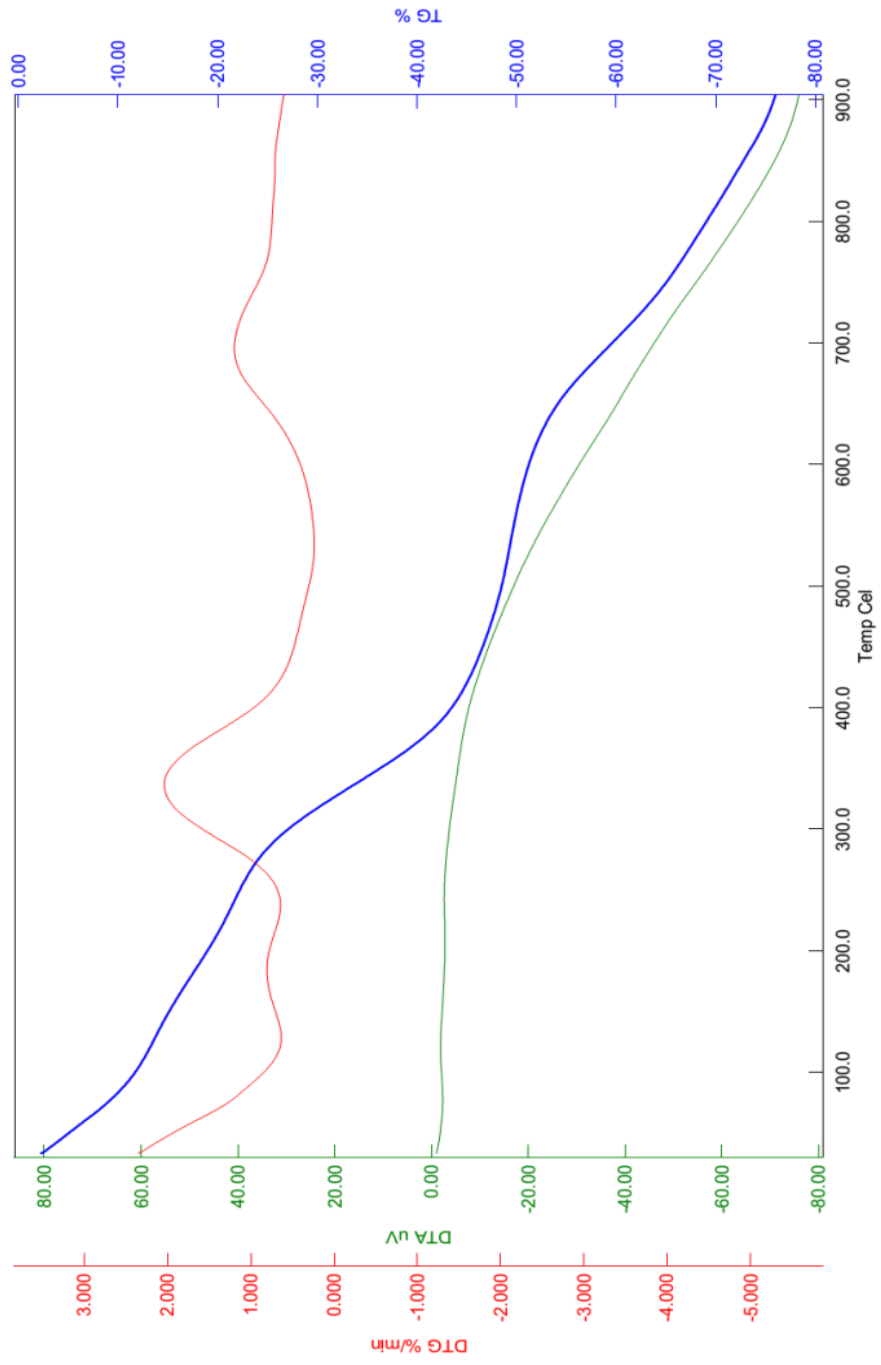




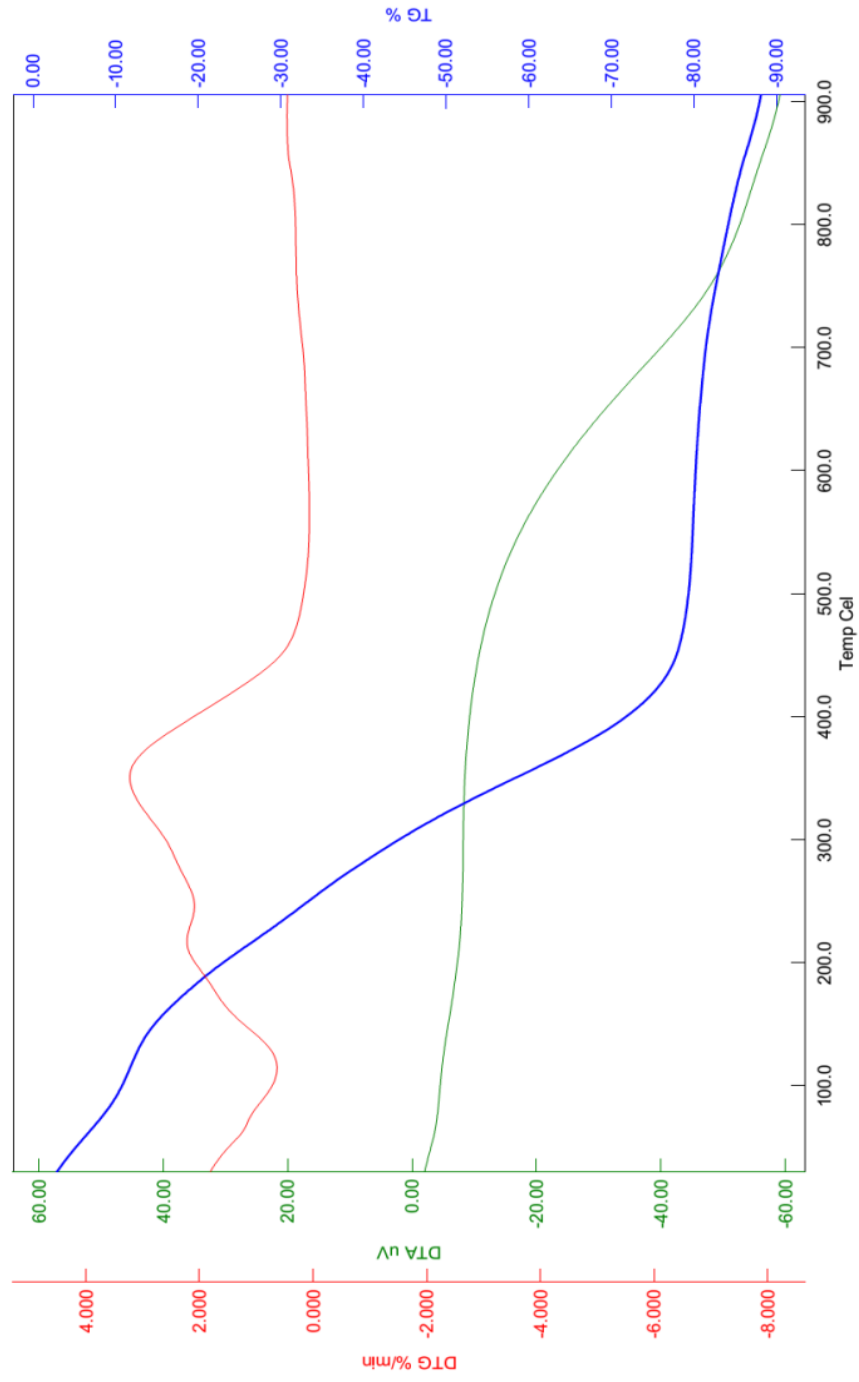
Şekil Ek A.30. L1 - Cu(II) kompleksi TG-DTG-DTA spektrumu.



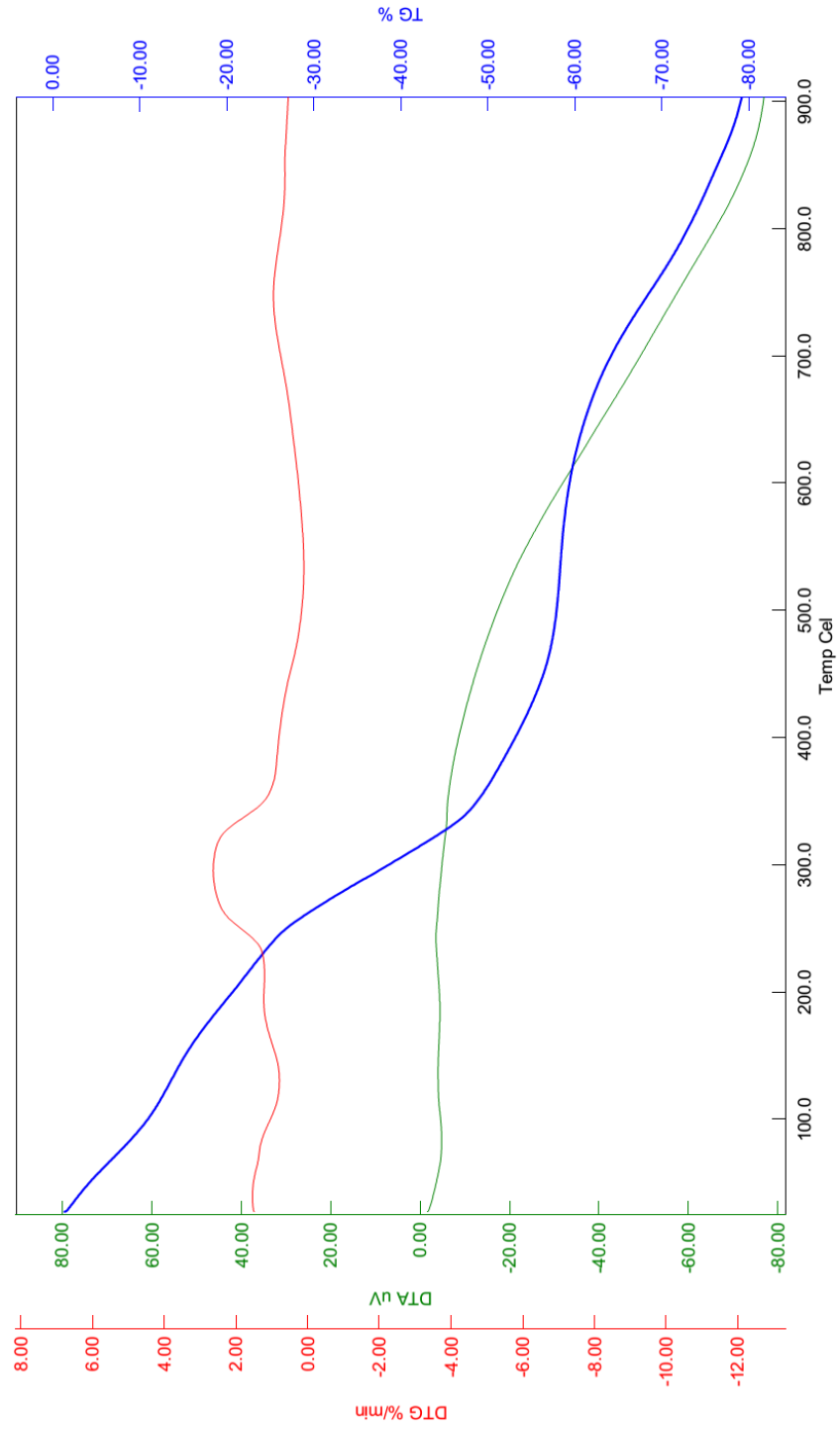
Şekil Ek A.31. L1 - Ni(II) kompleksi TG-DTG-DTA spektrumu.



Şekil Ek A.32. L2 - Co(II) kompleksi TG-DTG-DTA spektrumu.



Şekil Ek A.33. L2 - Cu(II) kompleksi TG-DTG-DTA spektrumu.



Şekil Ek A.34. L2 - Ni(II) kompleksi TG-DTG-DTA spektrumu.

## ÖZGEÇMİŞ

Hasan Salim Buktash ALMOHAMMED, 1992 yılında Ninova'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini aynı şehirde tamamladı. Al-Fajr Al-Arabi Erkek Lisesi'nden 2012 yılında mezun oldu. 2012 yılında başladığı Al-Qadisiyah Üniversitesi Kimya Fen Fakültesi Bölümü'nden 2016 yılında mezun oldu. 2019 yılında Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı.

**Adres** : Telafer / Ninova / IRAK

**Tel** : (771) 7758137

**E-posta** : 20192019th@gmail.com