

# Bazı karboksilik asitlerden elde edilen proton transfer tuzlarının ve Cu (II) komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu

Nurgün BÜYÜKKIDAN<sup>1\*</sup>, Nedime DEMİR<sup>2</sup>, Bülent BÜYÜKKIDAN<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Dumlupınar Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Merkez Kampüsü, Kütahya.

<sup>2</sup>Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Merkez Kampüsü, Kütahya.

Geliş Tarihi (Recived Date): 27.03.2017

Kabul Tarihi (Accepted Date): 11.08.2017

## Özet

Bu çalışmada 2-amino-3-metilpiridin (amp), 1,4-pirazin-2,3-dikarboksilik asit ( $H_2pyzdc$ ) ve tiyoglikolik asit ( $Htga$ ) ile reaksiyonundan sırasıyla proton transfer tuzları  $(Hamp)^+(Hpyzdc)^-$  (1) ve  $(Hamp)^+(tga)^-$  (2) elde edilmiştir. Daha sonra elde edilen tuzların (1 ve 2)  $Cu(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  ile reaksiyonundan ise metal kompleksleri  $(Hamp)_2[Cu_3(pyxdc)_4(H_2O)_6] \cdot 8H_2O$  (3) ve  $(Hamp)_2[Cu(tga)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$  (4) sentezlenmiştir. Tuzların yapıları  $^1H$  ve  $^{13}C$ -NMR, FT-IR ve UV-Vis spektroskopileri ve elementel analiz yöntemleri ile aydınlatılmıştır. Tek kristali elde edilemeyen komplekslerin yapıları ise FT-IR, UV-Vis, ICP-OES, manyetik duyarlılık ve elementel analiz tekniklerinden elde edilen sonuçların değerlendirilmesiyle önerilmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Piridin, dikarboksilik asit, NMR.

## Synthesis and characterization of proton transfer salts and Cu(II) complexes derived from some carboxylic acids

### Abstract

In this study the proton transfer salts  $(Hamp)^+(Hpyzdc)^-$  (1) and  $(Hamp)^+(tga)^-$  (2) have been obtained from the reaction of 2-amino-3-methylpyridine (amp) with 1,4-pyrazine-2,3-dicarboxylic acid ( $H_2pyzdc$ ) and thioglycolic acid ( $Htga$ ), respectively. Subsequent reaction of the salts (1 and 2) with  $[Cu(CH_3COO)]_2 \cdot 2H_2O$  leads to the formation of metal complexes  $(Hamp)_2[Cu_3(pyxdc)_4(H_2O)_6] \cdot 8H_2O$  (3) and

\* Nurgün BÜYÜKKIDAN, nurgun.buyukkidan@dpu.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0001-6879-9355>

Nedime DEMİR, n.demir@hotmail.com, <http://orcid.org/0000-0001-9134-4500>

Bülent BÜYÜKKIDAN, bulent.buyukkidan@dpu.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0001-9619-3246>

*(Hamp)<sub>2</sub>[Cu(tga)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].2H<sub>2</sub>O (4). The structures of salts were characterized by <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C-NMR, FT-IR and UV-Vis spectra and elemental analysis methods. The structures of complexes which cannot obtain single crystals have been proposed by evaluating the results obtained from FT-IR, UV-Vis, ICP-OES, magnetic susceptibility and elemental analysis techniques.*

**Keywords:** Pyridine, dicarboxylic acid, NMR.

## 1. Giriş

Hidrojen bağları, çok seçici ve yönlü olarak molekülleri organize etme yeteneğinden dolayı kimyada kovalent olmayan etkileşim türleri arasında en güçlü ve en yaygın olanlardan biridir [1-4]. Hidrojen bağı etkileşiminde yer alan protonun vericiden (asit) alıcıya (baza) aktarılarak tuz oluşması olayı proton transfer mekanizması olarak bilinir. Bir türün protonunun bazik merkeze aktarıldığı vericiler ve alıcılar arasındaki proton transfer reaksiyonlarının ürünü ise, "proton transfer bileşiği" [5-7], "yük transfer kompleksi" [8-10] ve "H-bağlı kompleks" [11-14] olarak farklı şekilde isimlendirilebilir. Proton transfer reaksiyonları, kimya ve biyokimyada en çok araştırılan kimyasal reaksiyonlardan biridir ve biyomoleküler yapıların stabilizasyonu, enzimatik süreçlerin reaksiyon hızlarının kontrolünün sağlanması bunun yanı sıra iyonik hidrojen bağı ile supramoleküler yapıların inşası gibi bir çok kimyasal ve biyolojik süreçlerde önemli rol oynar [15, 16]. Son yıllarda, proton transfer reaksiyonlarına dayanan yeni aktif farmasötik katkı maddelerinin tasarımı ve geliştirilmesi sağlanmıştır [17, 18]. Bir amin ve bir karboksilik asit tarafından oluşturulan proton transfer tuzu bir veya iki molekül arasında çok yönlü bağlantı oluşturabilir [15, 16]. Yük-destekli hidrojen bağlarının etkileşiminin gücü nötr hidrojen bağı etkileşimlerinden daha fazladır [19-20]. Yaygın olarak yük-destekli veya yük aktarımıyla oluşan hidrojen bağları N<sup>+</sup>-H...O<sup>-</sup> son zamanlarda araştırmacıların dikkatini çekmeye devam etmektedir [21, 22]. Supramoleküler yapıların oluşumundaki başarı proton vericisi olarak uygun karboksilik asidin ve proton alıcısı olarak uygun aminin seçimine bağlıdır. Çok işlevli O-, N- ve S-verici organik ligandlar, supramoleküler yapıların çoğalmasında kullanılan en iyi örneklerdir. O-verici ligandların özellikle ilgi çekici olması metallere bağlandıkları zaman önemli tıbbi özelliklere sahip olmasından kaynaklanmaktadır [23,24]. İlaçlarda istenmeyen yan etkilerin azaltılması, anti-mikrobiyal, anti-ülser, anti-tümör ve anti-bakteriyel etkinliklerin gelişmesi bu sınıf ligandların uygulamalarına örnek olarak verilebilir [25, 26].

Son zamanlarda, araştırma grubumuz piridin-2,6-dikarboksilik asitin çeşitli aminlerle reaksiyonundan oluşan proton transfer tuzlarını sentezleyerek bunların özelliklerini, metal iyonlarıyla koordinasyon davranışlarını ve biyolojik aktivitelerini incelemiştir [27-29].

Bu çalışmada, proton transfer reaksiyonu ile iki tane yeni proton transfer tuzu (Hamp)<sup>+</sup>(Hpyzdc)<sup>-</sup> (**1**) ve (Hamp)<sup>+</sup>(tga)<sup>-</sup> (**2**), ayrıca bu tuzların Cu(II) iyonu ile metal kompleksleri (Hamp)<sub>2</sub>[Cu<sub>3</sub>(pyzdc)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>].8H<sub>2</sub>O (**3**) ve (Hamp)<sub>2</sub>[Cu(tga)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].2H<sub>2</sub>O (**4**) sentezlenmiştir. Sentezlenen proton transfer tuzları (**1** ve **2**) ve Cu(II) komplekslerinin (**3** ve **4**) yapıları aydınlatılmaya çalışılmıştır.

## 2. Deneysel çalışmalar

### 2.1. Malzeme ve metot

#### 2.1.1. Deneysel çalışmada kullanılan kimyasal malzemeler

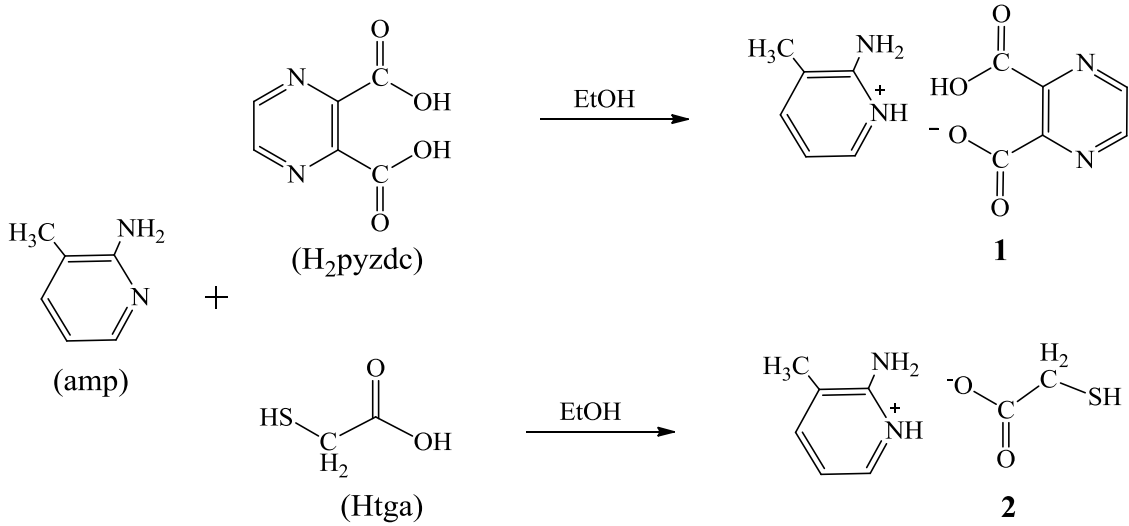
Bu çalışmada kullanılan 1,4-pirazin-2,3-dikarboksilik asit ( $H_2pyzdc$ ), tiyoglikolik asit (Htga), 2-amino-3-metilpiridin (amp),  $Cu(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ , etanol ve diğer çözücüler Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir.

#### 2.1.2. Deneysel çalışmada kullanılan cihazlar

FT-IR spektrumları Bruker Optics Verteks 70 cihazı ile ATR tekniği kullanılarak alınmıştır.  $^1H$  ve  $^{13}C$ -NMR spektrumları için 500 MHz UltraShield NMR spektrometresi, UV-Vis ölçümleri için Shimadzu UV-2550 spektrometresi kullanılmıştır. ICP-OES çalışmaları Perkin Elmer 4300 Optima cihazı kullanılarak yapılmıştır. Manyetik duyarlılık çalışmaları için Sherwood Scientific Magway MSB MK1 cihazı, Elementel Analiz için ise Leco CHNS 932 cihazı kullanılmıştır.

### 2.2. $(Hamp)^+(Hpyzdc)^-$ (1) ve $(Hamp)^+(tga)^-$ (2) tuzlarının sentezi

4.623 mmol baz (0.500 g, amp) bileşiği bir balon içerisinde 10 mL saf etanolde çözüldü. 4.623 mmol asit [0.777 g  $H_2pyzdc$  (1) veya 0.425 g Htga (2)] bileşiği ayrı bir balon içerisinde 10 mL saf etanolde çözüldü. Oda koşullarında baz çözeltisi, asit çözeltisinin üzerine damla damla ilave edildi. İlave işlemi bittikten yaklaşık bir saat sonra beyaz renkli katı madde çökmeye başladı. Karışım oda koşullarında 24 saat karıştırıldıktan sonra oluşan beyaz renkli çökelek süzülerek soğuk etanol ile yıkandı ve kurutuldu (Şekil 1). Bileşiklere ait elementel analiz değerleri ve bazı fiziksel özellikleri sırası ile Tablo 1 ve Tablo 2'de verilmiştir.

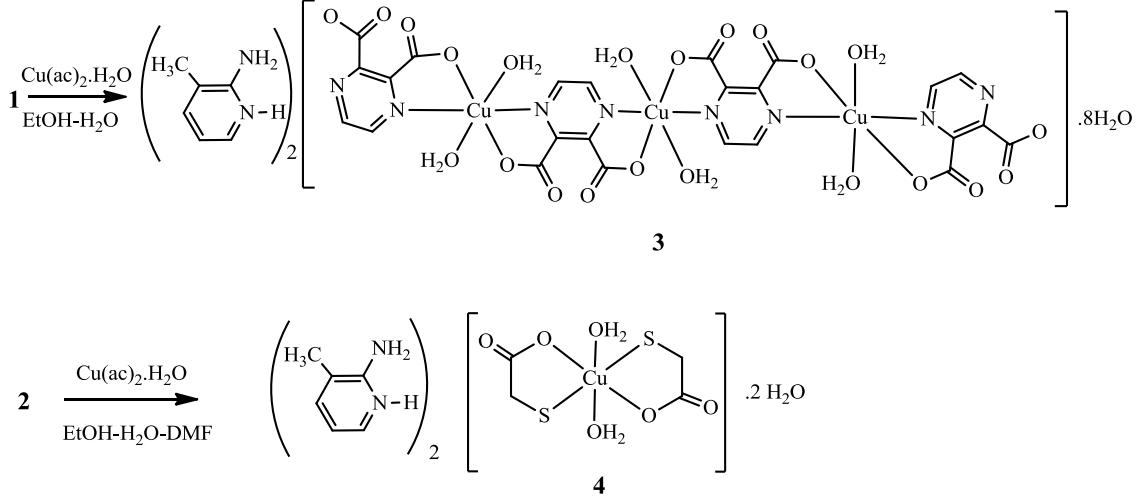


Şekil 1.  $(Hamp)^+(Hpyzdc)^-$  (1) ve  $(Hamp)^+(tga)^-$  (2) proton transfer tuzlarının sentezi

### 2.3. $(Hamp)_2[Cu_3(pyzdc)_4(H_2O)_6] \cdot 8H_2O$ (3) ve $(Hamp)_2[Cu(tga)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ (4) komplekslerinin sentezi

Proton transfer tuzu 1 ( $(Hamp)^+(Hpyzdc)^-$ ) için hazırlanan (0.500 g, 1.810 mmol) etanol-su (1:1) çözeltisi (10 mL) ve proton transfer tuzu 2 ( $(Hamp)^+(tga)^-$ ) için hazırlanan (0.500 g, 2.250 mmol) etanol-su-*N,N*-dimetil formamit (DMF) (1:1:1) çözeltisine (15 mL)  $Cu(Ac)_2 \cdot H_2O$ 'nun sudaki çözeltisi (10 mL) (kompleks 3 için: 0.361

g, 1.810 mmol ve kompleks **4** için: 0.248 g, 1.242 mmol) damla damla ilave edildi. Karışımın oda koşullarında 24 saat karıştırılmasından sonra mavi renkli  $(\text{Hamp})_2[\text{Cu}_3(\text{pyzdc})_4(\text{H}_2\text{O})_6].8\text{H}_2\text{O}$  (**3**) ve  $(\text{Hamp})_2[\text{Cu}(\text{tga})_2(\text{H}_2\text{O})_2].2\text{H}_2\text{O}$  (**4**) kompleksleri oluştu (Şekil 2). Komplekslere ait bazı fiziksel özellikler Tablo 1 ve 2’de verilmiştir.



Şekil 2.  $(\text{Hamp})_2[\text{Cu}_3(\text{pyzdc})_4(\text{H}_2\text{O})_6].8\text{H}_2\text{O}$  (**3**) ve  $(\text{Hamp})_2[\text{Cu}(\text{tga})_2(\text{H}_2\text{O})_2].2\text{H}_2\text{O}$  (**4**) komplekslerinin sentezi

Tablo 1. Sentezlenen ligand (1 ve 2) ile Cu(II) komplekslerinin (3 ve 4) elementel analiz sonuçları.

ELEMENTEL ANALİZ								
	C [%]		H [%]		N [%]		ICP-OES M [%]	
	Teorik	Bulunan	Teorik	Bulunan	Teorik	Bulunan	Teorik	Bulunan
<b>1</b>	52.17	51.98	4.38	4.31	20.28	20.18	-	-
<b>2</b>	47.98	47.45	6.04	5.61	13.99	13.93	-	-
<b>3</b>	32.62	32.83	4.11	4.34	12.68	12.73	14.38	14.50
<b>4</b>	35.98	35.61	5.66	5.71	10.49	10.63	11.90	11.94

Tablo 2. Sentezlenen bileşiklerin (1-4) bazı fiziksel özellikleri

Bileşik No	Kapalı Formülü	Molekül Kütlesi <sup>a</sup>	Verim (%)	Renk	E.N (°C)
<b>1</b>	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_4$	276.25	75	Beyaz	216
<b>2</b>	$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$	199.25	72	Beyaz	167
<b>3</b>	$\text{C}_{36}\text{H}_{54}\text{N}_{12}\text{O}_{30}\text{Cu}_3$	1325.51	66	Mavi	258*
<b>4</b>	$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_8\text{S}_2\text{Cu}$	534.11	60	Mavi	360*

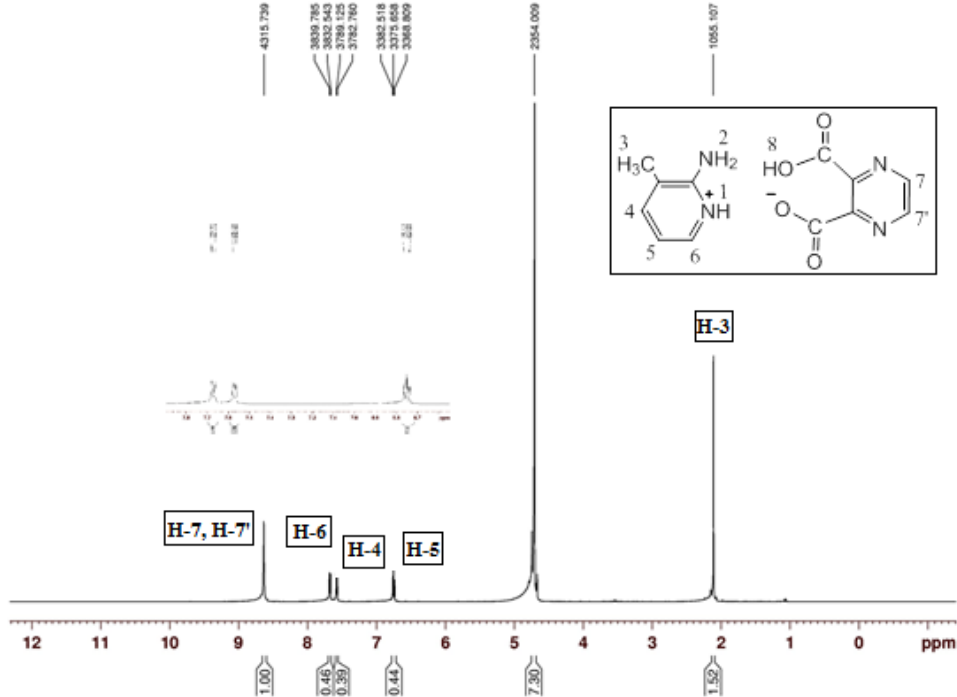
\*Bozunma sıcaklığı, <sup>a</sup>Tahmini molekül kütlesi

### 3. Bulgular ve tartışma

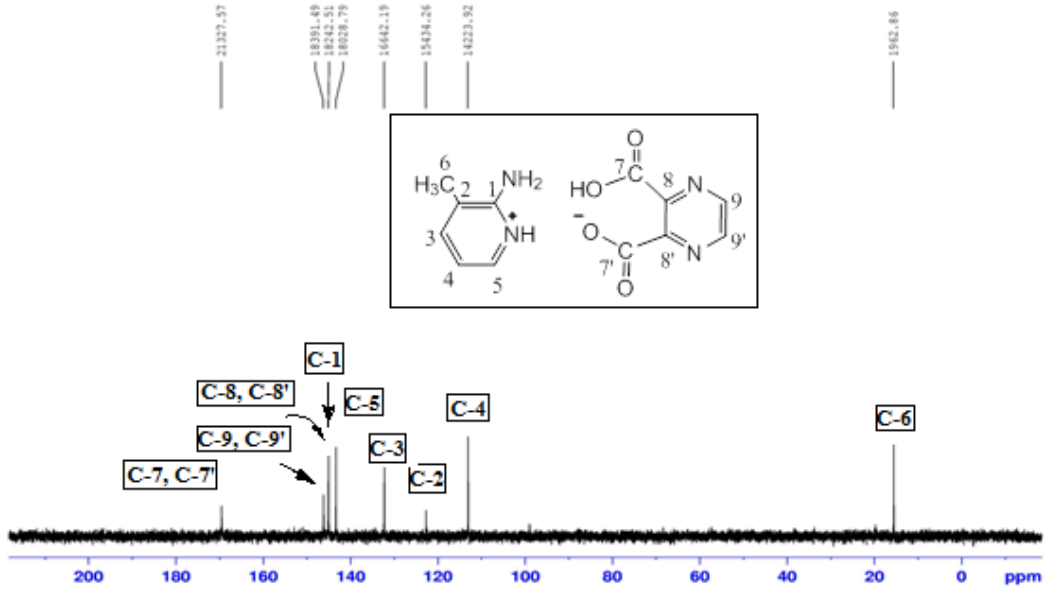
#### 3.1. $(\text{Hamp})^+(\text{Hpyzdc})^-$ (1) proton transfer tuzunun $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumları

Bileşik **1**'in  $\text{D}_2\text{O}$  çözücüsü içerisinde alınan  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumları 1:1 oranında  $(\text{Hamp})^+$  ve  $(\text{Hpyzdc})^-$  iyonlarının varlığından kaynaklanan iki rezonans seti göstermiştir (Şekil 3 ve 4).  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$ -NMR kimyasal kayma değerleri ise Tablo 3’de verilmiştir.

Proton transfer tuzu **1**'in  $^1\text{H}$ -NMR spektrumunda metil protonları (H-3) 3H şiddetinde 2.21 ppm'de singlet olarak gözlenirken, H-5 protonu triplet ( $^3J_{\text{H5-H4-H6}} = 6.80$  Hz), H-4 ve H-6 protonları ise dublet ( $^3J_{\text{H4-H5}} = 6.80$  ve  $^3J_{\text{H5-H6}} = 6.90$  Hz) olarak ve her biri 1H şiddetinde sırası ile 6.76, 7.57 ve 7.67 ppm'de gözlenmiştir. (Hpyzdc) $^-$  grubundaki H-7 ve H-7' protonları 2H şiddetinde 8.70 ppm'de singlet olarak gözlenmiştir. Ancak, O-H (H-8) ve N-H protonları (H-1 ve H-2)  $\text{D}_2\text{O}$ 'daki döteryum ile yer değiştirmesi sonucu gözlenememiştir (Şekil 3).



Şekil 3.  $(\text{Hamp})^+(\text{Hpyzdc})^-$  (**1**) ligandının  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu

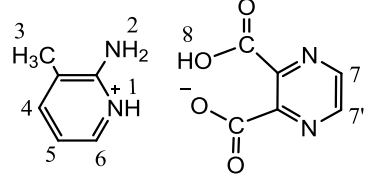
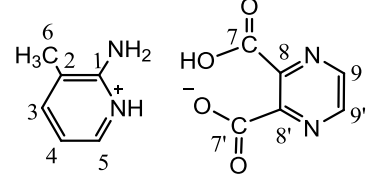


Şekil 4.  $(\text{Hamp})^+(\text{Hpyzdc})^-$  (**1**) tuzunun  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.

Bileşik **1**'in  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda 9 tane rezonans piki bulunmaktadır (Şekil 4). Bunlardan altı tanesi  $(\text{Hamp})^+$  karbonlarına ait iken (18.0 (C-6), 113.0 (C-4), 122.0 (C-

2), 133.0 (C-3), 143.0(C-5), 144.0 (C-1)) üç tanesi ise (Hpyzdc)<sup>-</sup> karbonlarından kaynaklanmaktadır (143.5 (C-8, C-8'), 146.0 (C-9, C-9') ve 169.0 (C-7, C-7')).

Tablo 3. (Hamp)<sup>+</sup>(Hpyzdc)<sup>-</sup> (**1**) için <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C-NMR (500 MHz, D<sub>2</sub>O, 25 °C) spektrum verileri, pik analizleri ve kimyasal kayma değerleri (ppm).

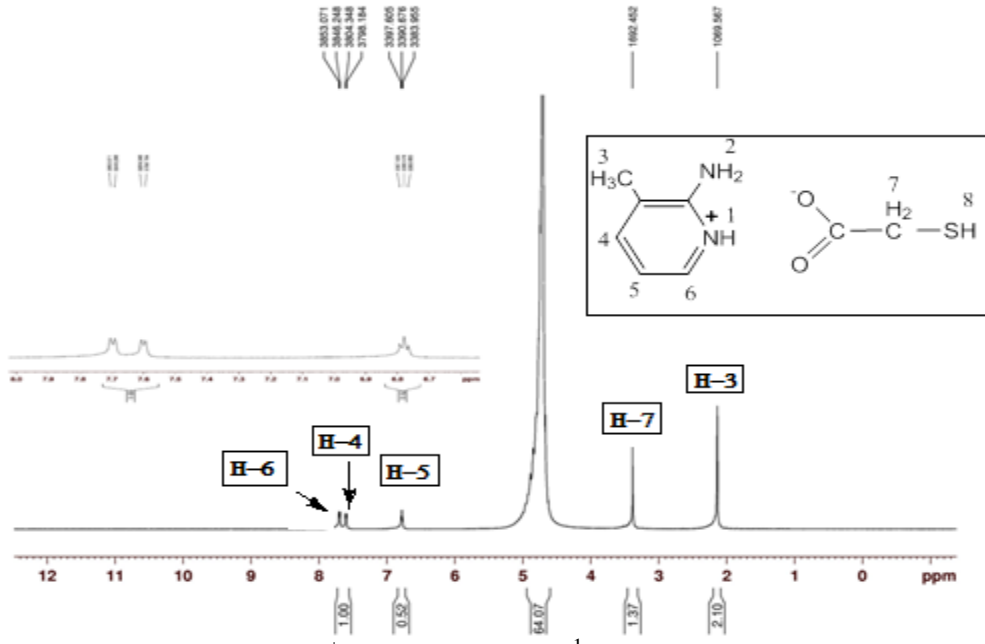
<sup>1</sup> H-NMR	<sup>13</sup> C-NMR
 <p>2.21 (s, 3H, H-3)          6.76 (t, <sup>3</sup>J<sub>H5-H4-H6</sub> = 6.80 Hz, 1H, H-5)          7.57 (d, <sup>3</sup>J<sub>H4-H5</sub> = 6.80 Hz, 1H, H-4)          7.67 (d, <sup>3</sup>J<sub>H5-H6</sub> = 6.90 Hz, 1H, H-6)          8.70 (s, 2H, H-9, H-9')</p>	 <p>18.0 (C-6)          113.0 (C-4)          122.0 (C-2)          133.0 (C-3)          143.0 (C-5)          143.5 (C-8, C-8')          144.0 (C-1)          146.0 (C-9, C-9')          169.0 (C-7, C-7')</p>

### 3.2. (Hamp)<sup>+</sup>(tga)<sup>-</sup> (**2**) proton transfer tuzunun <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C-NMR Spektrumları

Bileşik **2**'nin <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumları 1:1 oranında (Hamp)<sup>+</sup> ve (Hpyzdc)<sup>-</sup> iyonlarının varlığından kaynaklanan iki rezonans seti göstermiştir (Şekil 5 ve 6). Bileşiğe ait <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C-NMR kimyasal kayma değerleri ise Tablo 4'de gösterilmiştir.

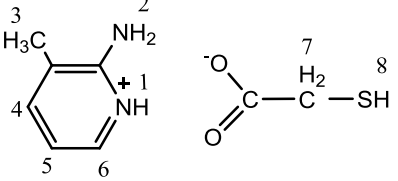
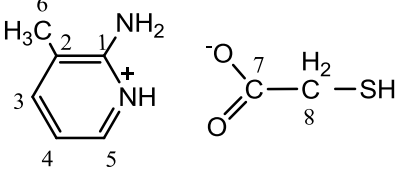
<sup>1</sup>H-NMR spektrumundaki (Hamp)<sup>+</sup> grubundaki metil grubuna ait pik (H-3) 3H şiddetinde 2.10 ppm' de gözlenirken, (tga)<sup>-</sup> grubuna ait 2H şiddetindeki H-7 protonları 3.30 ppm' de gözlenmiştir. (Hamp)<sup>+</sup> grubuna ait H-6 ve H-4 protonlarından ileri gelen (her biri 1H şiddetinde) iki adet dublet pik seti ve H-5 protonuna ait triplet (1H şiddetinde) olmak üzere sırasıyla 7.70, 7.61, ve 6.78 ppm'de gözlenmiştir. Ancak, S-H (H-8) ve N-H protonları (H-1 ve H-2) D<sub>2</sub>O'daki döteryum ile yer değiştirmesi sonucu gözlenememiştir (Şekil 5).

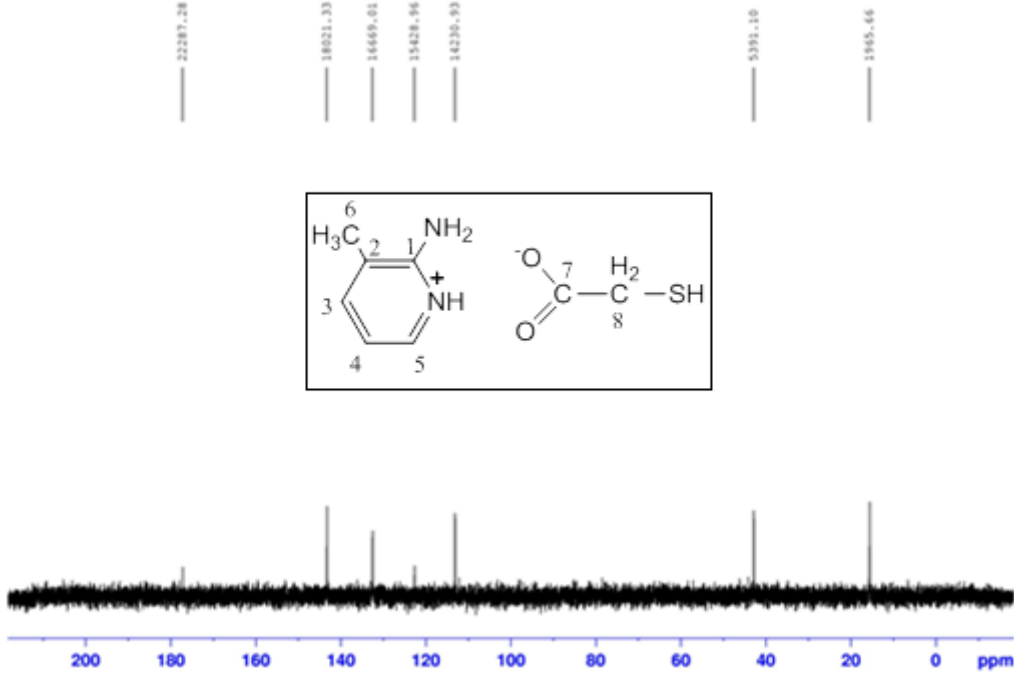
Bileşik **2**'nin <sup>13</sup>C-NMR spektrumunda 8 tane rezonans pikinin gelmesi beklenirken 7 pik gözlenmiştir (Şekil 6). 132 ppm'deki pikin C-3 ve C-5'e ait olduğu düşünülmektedir. Diğerleri ise 18.0 (C-6), 113.0 (C-4), 123.0 (C-2), 132.0 (C-3 ve C-5) ve 142.0 ppm'deki (C-1) (Hamp)<sup>+</sup> grubuna ait piklerdir. 43.0 (C-8) ve 177 (C-7) ppm' de gözlenen iki pik ise (tga)<sup>-</sup> karbonlarından kaynaklanmaktadır.



Şekil 5. (Hamp)<sup>+</sup>(tga)<sup>-</sup> (2) tuzunun <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

Tablo 4. (Hamp)<sup>+</sup>(tga)<sup>-</sup> (2) için <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C-NMR (500 MHz, D<sub>2</sub>O, 25 °C) spektrum verileri, pik analizleri ve kimyasal kayma değerleri (ppm).

<sup>1</sup> H-NMR	<sup>13</sup> C-NMR
 <p>2.10 (s, 3H, H-3)</p> <p>3.30 (s, 2H, H-7)</p> <p>6.78 (t, <sup>3</sup>J<sub>H4-H5-H6</sub> = 6.62 Hz, 1H, H-5)</p> <p>7.61 (d, <sup>3</sup>J<sub>H4-H5</sub> = 6.50 Hz, 2H, H-4)</p> <p>7.70 (d, <sup>3</sup>J<sub>H6-H5</sub> = 6.72 Hz, 2H, H-6)</p>	 <p>18.0 (C-6)</p> <p>43.0 (C-8)</p> <p>113.0 (C-4)</p> <p>123.0 (C-2)</p> <p>132.0 (C-3, C-5)</p> <p>142.0 (C-1)</p> <p>177.0 (C-7)</p>

Şekil 6. (Hamp)<sup>+</sup>(tga)<sup>-</sup> (2) tuzunun <sup>13</sup>C-NMR spektrumu

### 3.3. (Hamp)<sup>+</sup>(Hpyzdc)<sup>-</sup> (1) tuzunun ve Cu(II) (3) kompleksinin FT-IR spektrumları

Bileşiklerin (1 ve 3) FT-IR spektrumları 4000-400 cm<sup>-1</sup> frekans aralığında alınmıştır (EK 1 ve EK 2) ve bileşiklere ait IR spektral verileri Tablo 5’de verilmiştir. Bileşik 1 için asitten kaynaklanan yayvan  $\nu(\text{OH})$  titreşme gerilmesi 3500-2500 aralığında, gözlenmiştir. Kompleksin yapısında bulunan su moleküllerine ait  $\nu(\text{OH})$  titreşme gerilmesi FT-IR spektrumlarında yayvan band şeklinde 3521 cm<sup>-1</sup>’de gözlenmiştir.  $\nu(\text{NH})$  gerilme titreşmeleri serbest tuz (1) için 3329 ve 3123 cm<sup>-1</sup>’de ve kompleks 3 için 3385 ve 3342 cm<sup>-1</sup>’de ikili pik şeklinde gözlenmiştir. Proton transfer tuzu (1) için  $\nu(\text{CH})_{\text{ar}}$  titreşim bandı gözlenmezken Cu(II) kompleksi (3) için 3090 ve 3056 cm<sup>-1</sup>’de iki tane zayıf pik gözlenmiştir. Protonlanmış amin gruplarının titreşim frekansı bileşik 1 için 2766 cm<sup>-1</sup>’de gözlenirken kompleks 3 için bu band 2648 cm<sup>-1</sup>’de gelmiştir. Serbest tuza (1) ait 1670 ve 1624 cm<sup>-1</sup>’de gözlenen  $\nu(\text{C}=\text{O})$  kuvvetli titreşim gerilmeleri metal kompleksinde (3) 1644 ve 1572 cm<sup>-1</sup>’de gözlenmiştir. Komplekse ait zayıf M-O ve M-N titreşim bantları ise 546 ve 472 cm<sup>-1</sup>’de gözlenmiştir. Proton transfer tuzu 1 ve metal kompleksinin (3) FT-IR spektrumlarından elde edilen veriler sırasıyla Şekil 1 ve Şekil 2’de önerilen yapıları desteklemektedir.

### 3.4. (Hamp)<sup>+</sup>(tga)<sup>-</sup> (2) tuzunun ve Cu(II) (4) kompleksinin FT-IR spektrumları

Bileşiklerin (2 ve 4) FT-IR spektrumları 4000-400 cm<sup>-1</sup> frekans aralığında alınmıştır (EK 3 ve EK 4) ve bileşiklere ait FT-IR spektral verileri Tablo 5’de verilmiştir. Kompleksin yapısında bulunan su moleküllerine ait  $\nu(\text{OH})$  titreşme gerilmesi IR spektrumlarında yayvan band şeklinde 3451 cm<sup>-1</sup>’de gözlenmiştir. Liganda (2) ait  $\nu(\text{NH})$  titreşme gerilmesinden kaynaklanan ve ikili olarak gözlenen band (3284 ve 3249 cm<sup>-1</sup>) komplekste 3352 cm<sup>-1</sup>’de bulunmuştur. Aromatik  $\nu(\text{CH})$  titreşme gerilmesine ait bandlar serbest ligand (2) için 3084 cm<sup>-1</sup>, kompleksi (4) için 3085, 3009 cm<sup>-1</sup>’de gelmiştir. Alifatik  $\nu(\text{CH})$  titreşim gerilmeleri oldukça zayıf band şeklinde proton transfer tuzu (2) için 2973 ve 2877 cm<sup>-1</sup>’de kompleks (4) için ise 2915 ve 2870 cm<sup>-1</sup>’de gözlenmiştir. Protonlanmış amin  $\nu(\text{N}^+\text{H})$  gruplarının titreşme frekansları 2 için 2814



$\text{cm}^{-1}$  'de gelirken Cu(II) kompleksine (**4**) ait gerilme titreşmesi ise  $2740 \text{ cm}^{-1}$  'de gelmiştir.

Tablo 5. Proton transfer tuzlarının (**1** ve **2**) ve komplekslerin (**3** ve **4**) IR spektral verileri ( $\text{cm}^{-1}$ )<sup>a</sup>.

Fonk. Grup	1	2	3	4
v(OH)	3500-2500	-	3521(y)	3451(y)
v(NH)	3329(y) 3123(z)	3284(z) 3249(z)	3385(z) 3342(z)	3352(z)
v(CH) <sub>ar.</sub>	-	3084(z)	3090(z) 3056(z)	3085(z) 3009(z)
v(CH) <sub>alif</sub>	-	2973(z) 2877(z)	-	2915(z) 2870(z)
v(N <sup>+</sup> H)	2766(z)	2814(z)	2648 (z)	2740(z)
v(C=O)	1670(k) 1624(k)	1665(k)	1644(k) 1572(k)	1640 (k)
v(C=C)	1564(o) 1467(o)	1627 (k) 1569(o) 1472(o)	1470(o) 1454(o)	1569(k) 1465(o)
v(M-O)	-	-	546(z)	556(z)
v(M-N)	-	-	472(z)	481(z)

<sup>a</sup>Kısaltmalar: k: kuvvetli, o: orta, y: yayvan, z: zayıf

Serbest tuza (**2**) ait  $1665 \text{ cm}^{-1}$  'de gözlenen v(C=O) kuvvetli titreşim gerilmesi metal kompleksinde (**4**)  $1640 \text{ cm}^{-1}$  'de gözlenmiştir. Komplekse ait zayıf M-O ve M-N titreşim bandları sırasıyla  $556$  ve  $481 \text{ cm}^{-1}$  'de gözlenmiştir. Proton transfer tuzu **2** ve metal kompleksinin (**4**) FT-IR spektrumlarından elde edilen veriler sırasıyla Şekil 1 ve Şekil 2'de önerilen yapıları desteklemektedir.

### 3.5. Proton transfer tuzları (**1** ve **2**) ve Cu(II) kompleksinin (**3** ve **4**) Uv-Vis spektrumları ve komplekslerin (**3** ve **4**) manyetik duyarlılığı

Tablo 6. Başlangıç maddeleri (H<sub>2</sub>pyzdc, Htga ve amp), serbest ligandlar (**1** ve **2**) ve metal komplekslerinin (**3** ve **4**) UV-Vis spektrum verileri.

$\lambda_{\text{max}}(\text{nm})(\epsilon(\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}))$				
DMSO				
H <sub>2</sub> pyzdc	Htga	amp	1	2
319 (18400)	300 (43400)	318 (32860)	324 (37030)	303 (31640)
288 (30240)	290 (31360)	312 (32610)	317 (3641)	290 (25470)
		3	4	
		296 (27370)	300 (24960)	
		290 (26710)	268 (2090)	
		722 (230)	742 (250)	

Başlangıç maddeleri (H<sub>2</sub>pyzdc, Htga ve amp), serbest tuz 1 ve kompleksinin (**3**) yine serbest tuz 2 ve kompleksinin (**4**)  $10^{-3} \text{ M}$ 'lık çözeltilerinin UV spektrumları (EK 5 ve EK 6) DMSO içerisinde alınmıştır (Tablo 6). Molekül içi  $\pi-\pi^*$  geçişlerinden kaynaklanan kuvvetli soğurma bandları H<sub>2</sub>pyzdc için 319 ve 288 nm, amp için 318 ve 312 nm, Htga için 300 ve 290 nm, proton transfer tuzu (**1**) için 324 ve 317 nm, proton transfer tuzu **2** için 303 ve 290 nm, kompleks 3 için 296 ve 290 nm, kompleks 4 için ise

300 ve 268 nm’de gözlenmiştir. Ayrıca UV–Vis bölgede 722 ve 742 nm’de gözlenen zayıf bandlar sırası ile 3 ve 4 komplekslerindeki Cu(II) iyonlarına ait d-d geçişlerinden kaynaklanmaktadır. Bu veriler manyetik duyarlılık ölçümleri ile de desteklenmiştir. Cu(II) için ölçülen manyetik moment kompleks 3 ve 4 için sırası ile 1.31 ve 1.68 B.M. olup Cu(II)  $d^9$  spin sistemiyle uyumludur.

#### 4. Sonuç ve yorum

Bu çalışmada, 1,4-pirazin-2,3-dikarboksilik asit ( $H_2pyzdc$ ) ve tiyoglikolik asitin ( $Htga$ ) amin bileşiği olan 2-amino-3-pikolin ( $amp$ ) ile reaksiyonu sonucu iki yeni proton transfer tuzu  $(Hamp)^+(Hpyzdc)^-$  (**1**) ve  $(Hamp)^+(tga)^-$  (**2**) elde edilmiştir. Proton transfer tuzu **1** ile Cu(II) tuzunun reaksiyonundan  $(Hamp)_2[Cu_3(pyizdc)_4(H_2O)_6].8H_2O$  (**3**) ve proton transfer tuzu **2** ile yine Cu(II) tuzunun reaksiyonundan ise  $(Hamp)_2[Cu(tga)_2(H_2O)_2].2H_2O$  (**4**) kompleksleri elde edilmiştir.

Elde edilen proton transfer tuzlarının (**1** ve **2**) yapıları  $^1H$  ve  $^{13}C$ -NMR, FT-IR, UV-Vis spektroskopisi yöntemleri ve elemental analiz ile aydınlatılmıştır. Komplekslerin yapıları ise (**3** ve **4**) ICP-OES, FT-IR, UV-Vis, manyetik duyarlılık ve elemental analiz teknikleri ile aydınlatılmaya çalışılmıştır. Sentezlenen tüm maddeler DMSO, DMF, su-etanol, su-metanol gibi polar çözücülerde çözünmektedir.

Sentezlenen proton transfer tuzlarının yapıları  $^1H$ -NMR ve  $^{13}C$ -NMR spektrumlarından elde edilen kimyasal kayma değerleri ile aydınlatılmış olup tuzların asit ( $H_2pyzdc$  ve  $Htga$ ) ve baz ( $amp$ ) oranları bu sonuçlara göre bulunmuştur. Sentezlenen proton transfer tuzlarının (**1** ve **2**) asit-baz oranlarının, 1:1 olduğu gözlenmiştir. Bu sonuçlarla tuzlara ait diğer spektral (FT-IR ve UV-Vis) ve elemental analiz değerleri uyum içerisinde.

Komplekslere ait ICP-OES ve elemental analiz sonuçları Metal:Asit:Baz birleşme oranını, kompleks **3** için 3:4:2 ve kompleks **4** için ise 1:2:2 olduğunu göstermiştir.

Bu çalışmada tuzlar (**1** ve **2**) için önerilen yapılar IR spektrumlarında gözlenen  $\nu(N^+-H)$  titreşim gerilme bandları ile desteklenmektedir. Komplekslerde de,  $\nu(N^+-H)$  grubundan kaynaklanan gerilmelerin gözlenmesi baz olarak kullanılan amin grubunun tamamlayıcı iyon şeklinde bulunduğunu doğrulamaktadır.

DMSO içerisinde alınan UV-Vis spektrumlarından başlangıç maddeleri ( $H_2pyzdc$ ,  $Htga$  ve  $amp$ ), proton transfer tuzları (**1** ve  $2$ ) ve metal komplekslerine (**3** ve **4**) ait  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişleri ile komplekslerdeki metal iyonları için aynı zamanda  $d \rightarrow d$  geçişlerinin dalga boyları belirlenmiş ve bu geçişler  $\epsilon_0$  değerleri ile desteklenmiştir.

Metal komplekslerine ait manyetik duyarlılık ölçümlerinden,  $d^9$  yapılı Cu(II) iyonu için bir tane eşleşmemiş elektron olduğu gözlenmiştir. Bu sonuçlar ile diğer spektroskopik veriler uyum içerisinde.

Sentezlenen proton transfer tuzları (**1** ve **2**) (Şekil 1) ve metal komplekslerinin (**3** ve **4**) (Şekil 2) yapılarının belirlenmesinde, elde edilen deneysel sonuçlar, yük dengeliği ve literatürdeki bazı çalışmalar göz önünde bulundurulmuştur [30-32].

## Teşekkür

Bu çalışma, Dumlupınar Üniversitesinin Kimya Bölümü Laboratuvarında yapılmıştır.

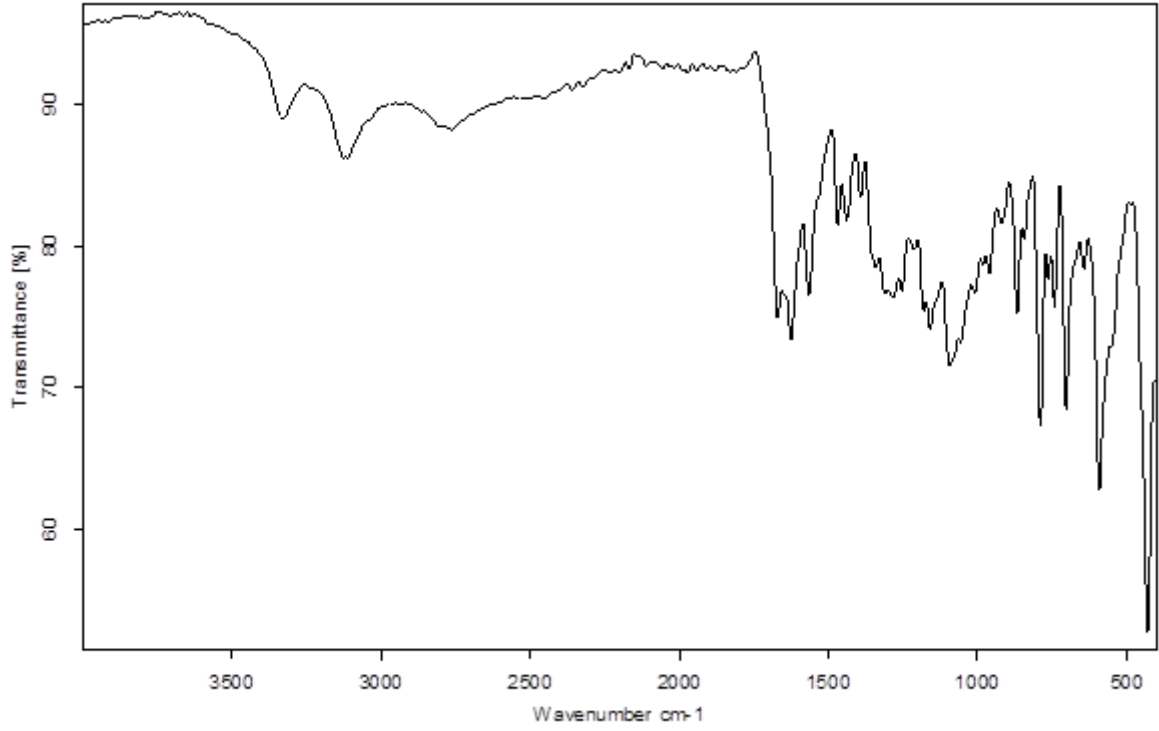
## Kaynaklar

- [1] Desiraju, G.R., A bond by any other name, **Angewandte Chemie**, 50, 52–59 (2011).
- [2] Kojić-Prodić, B. and Molčanov, K., The Nature of Hydrogen Bond: New Insights Into Old Theories. **Acta Chimica Slovenica**, 55, 692–708 (2008).
- [3] Steiner, T., The hydrogen bond in the solid state, **Angewandte Chemie International Edition**, 41, 48–76 (2002).
- [4] Braga, D., Grepioni, F. and Novoa, J.J., Inter-anion O–H··· O–hydrogen bond like interactions: the breakdown of the strength–length analogy, **Chemical Communication**, 18, 1959–1960, (1998).
- [5] Fazil, S., Ravindran, R., Devi, A.S. and Bijili, B.K., Structural studies of 1-phenyl-2,3-dimethyl-5-oxo-1,2-dihydro-1H-pyrazol-4-ammonium-2[(2-carboxyphenyl)-disulfanyl]-benzoate, **Journal of Molecular Structure**, 1021, 147–152, (2012).
- [6] Majerz, I. and Olovsson, I., Influence of proton transfer on the geometry of the donor and acceptor in  $\text{NHN}^+$  hydrogen bonds, **Journal of Molecular Structure**, 976, 11–18, (2010).
- [7] Özdemir, N. Structural and spectroscopic characterization of 2-mesityl-1H-benzo[d]imidazol-3-ium chloride: A combined experimental and theoretical analysis, **Spectrochimica Acta, Part A**, 91, 51–60, (2012).
- [8] Shehab, O.R. and Mansour, A.M. Sparfloxacin charge transfer complexes with 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone and tetracyanoquinodimethane: Molecular structures, spectral, and DFT studies. *J. Mol. Struct.*, 1093, 186–194, (2015).
- [9] Rzokee, A.A. and Ahmad, A., Synthesis, spectroscopic studies and thermal analysis of charge-transfer complex of 2,20-bipyridine with 4-hydroxybenzoic acid in different polar solvents, **Journal of Molecular Structure**, 1076, 453–460, (2014).
- [10] Refat, M.S., Adam, A.M.A. and Saad, H.A., Utility of charge-transfer complexation for the assessment of macrocyclic polyethers: Spectroscopic, thermal and surface morphology characteristics of two highly crown ethers complexed with acido acceptors, *J. Mol. Struct.*, 1085, 178–190, (2015).
- [11] Gopi, R., Ramanathan, N. and Sundararajan, K., Hydrogen-bonded complexes of acetylene and acetonitrile: A matrix isolation infrared and computational study, **Journal of Molecular Structure**, 1083, 364–373, (2015).
- [12] Weiss, N.M., Waller, A.W. and Phillips, J.A., Infrared spectrum of  $\text{CH}_3\text{CN}-\text{HCl}$  in solid neon, and modeling matrix effects in  $\text{CH}_3\text{CN}-\text{HCl}$  and  $\text{H}_3\text{N}-\text{HCl}$ , **Journal of Molecular Structure**, 1105, 341–349, (2016).
- [13] Perpetuo, G.J. and Janczak, J., Structural and spectroscopic characterization of 1-(diaminomethylene) thiourea-1-ium benzoate and bis(1-(diaminomethylene)-thiourea-1-ium) phthalate trihydrate, **Journal of Molecular Structure**, 1105, 434–443, (2016).
- [14] Dimitrova, Y. and Daskalova, L.I. Solvent effects on vibrational spectra of hydrogen-bonded complexes of propanedinitrile (malononitrile) and dimethyl

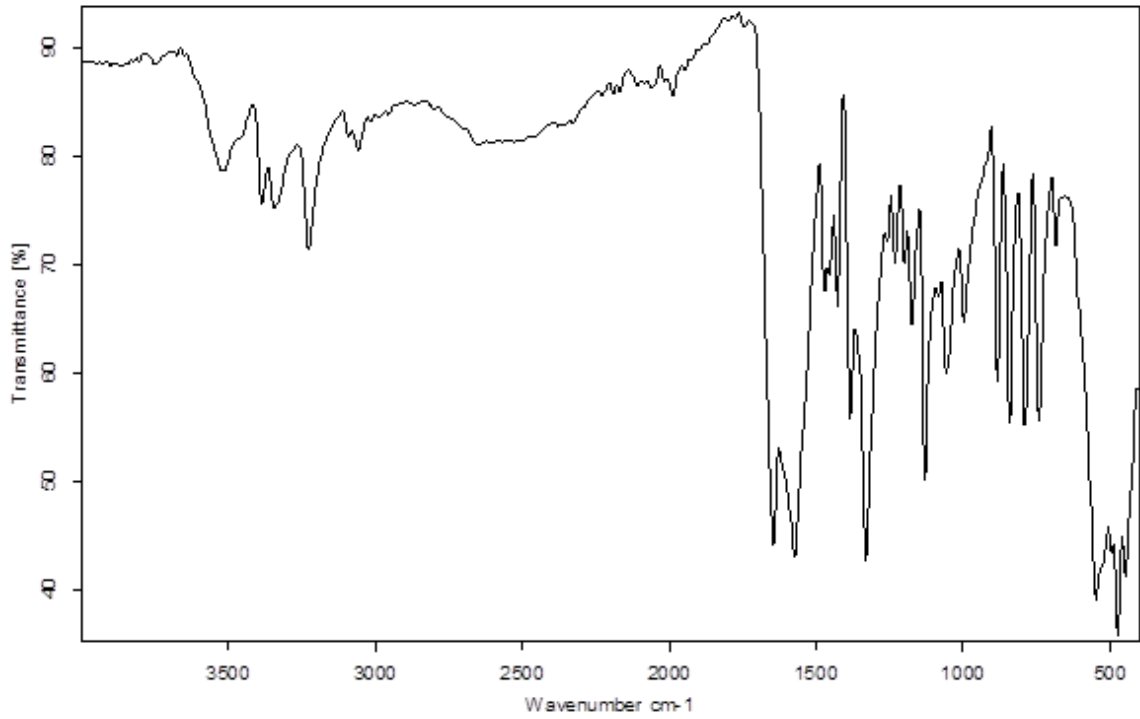
- sulfoxide (DMSO): Ab initio and DFT studies, **Journal of Molecular Structure Theochem**, 823, 65–73, (2007).
- [15] Al-Ahmary, K.M., Habeeb, M. and Al-Solmy, E.A., Spectroscopic studies of the hydrogen bonded charge transfer complex of 2-aminopyridine with  $\pi$ -acceptor chloranilic acid in different polar solvents, **Journal of Molecular Liquids**, 162, 129–134, (2011).
- [16] Alexeev, Y.E., Kharisov, B.I., Hernandez, T.C. and Garnovski, A.D., Coordination motifs in modern supramolecular chemistry, **Coordination Chemistry Review**, 254, 794–831, (2010).
- [17] Stepanovs, D., Jure, M. and Mishnev, A., Preparation and crystal structure of sildenafil salicylate, **Mendeleev Communication**, 25, 49–50, (2015).
- [18] Vepuri, S.B., Devarajegowda, H.C. and Soliman, M.E. Synthesis, characterization and molecular modelling of a novel dipyridamole supramolecule e X-ray structure, quantum mechanics and molecular dynamics study to comprehend the hydrogen bond structure reactivity relationship, **Journal of Molecular Structure**, 1105, 194–204, (2016).
- [19] Lopes Jesus, A.J. and Redinha, J.S., Charge-assisted intramolecular hydrogen bonds in disubstituted cyclohexane derivatives, **Journal of Physical Chemistry A**, 115, 14069, (2011).
- [20] Kochanek, S.E., Clymer, T.M. Pakkala, V.S., Hebert, S.P., Reeping, K., Firestine, S.M. and Evanseck, J.D., Intramolecular Charge-Assisted Hydrogen Bond Strength in Pseudochair Carboxyphosphate, **Journal of Physical Chemistry B**, 119, 1184, (2015).
- [21] Yuge, T., Sakai, T., Kai, N., Hisaki, M. and Tohnai, N., Topological Classification and Supramolecular Chirality of  $2_1$ -Helical Ladder-Type Hydrogen-Bond Networks Composed of Primary Ammonium Carboxylates: Bundle Control in  $2_1$ -Helical Assemblies, *European Journal of Chemistry*, 14, 2984–2993, (2008).
- [22] Lemmerer, A., Two-Dimensional Hydrogen-Bonding Patterns in a Series of Salts of Terephthalic Acid and the Cyclic Amines  $C_nH_{2n-1}NH_2$ ,  $n = 3, 4, 5, 6, 7, 8$ , and 12, *Crystal Growth and Design*, 11, 583–593, (2011).
- [23] Deng, Z.-P., Huo, L.-H., Li, M.-S., Zhang, L.-W., Zhu, Z.-B., Zhao, H. and Gao, S., Syntheses, structures, and luminescent properties of silver (I) complexes constructed from ortho-hydroxyl arenesulfonic acids, **Crystal Growth and Design**, 11, 3090–3100, (2011).
- [24] Yang, G., Zhu, H.-G., Liang, B.-H. and Chen, X.-M., Syntheses and crystal structures of four metal–organic co-ordination networks constructed from cadmium(II) thiocyanate and nicotinic acid derivatives with hydrogen bond, **Journal of Chemical Society, Dalton Transactions**, 580–585, (2001).
- [25] Milacic, V., Chen, D., Giovagnini, L., Diez, A., Fregona, D. and Dou, Q.P., Pyrrolidine dithiocarbamate-zinc(II) and -copper(II) complexes induce apoptosis in tumor cells by inhibiting the proteasomal activity, **Toxicology Applied Pharmacology**, 231, 24–33, (2008).
- [26] Dendrinou-Samara, C., Tsotsou, G., Ekateriniadou, L.V., Kortsaris, A.H., Raptopoulou, C.P., Terzis, A., Kyriakidis, D.A. and Kessissoglou, D.P., Anti-inflammatory drugs interacting with Zn(II), Cd(II) and Pt(II) metal ions, **Journal of Inorganic Biochemistry**, 71, 171–179, (1998).
- [27] Yenikaya, C., Büyükkıdan, N., Sarı, M., Keşli, R., İlkimen, H., Bülbül, M., and Büyükgüngör, O., Synthesis, characterization, and biological evaluation of Cu(II) complexes with the proton transfer salt of 2,6-pyridinedicarboxylic acid

- and 2-amino-4-methylpyridine, **Journal of Coordination Chemistry**, 64,19, 3353–3365, (2011).
- [28] Büyükkıdan, N., Yenikaya, C., İlkimen, H., Karahan, C., Darcan, C., Korkmaz, T. and Süzen, Y., Synthesis, characterization and biological activities of metal(II)dipicolinate complexes derived from pyridine-2,6-dicarboxylic acid and 2-(piperazin-1-yl)ethanol, **Journal of Molecular Structure**, 1101, 139-146, (2015).
- [29] Büyükkıdan, N., Yenikaya, C., İlkimen, H., Karahan, C., Darcan and Şahin, E., Synthesis, Characterization, and Antimicrobial Activity of a Novel Proton Salt and Its Cu(II) Complex, **Russian Journal of Coordination Chemistry**, 39, 96–103, (2013).
- [30] Lazarou, K. N., Perlepes, S. P., Psycharis, V., Raptopoulou, C. P., Synthetic study of the ternary copper(II)/maleamate(-1)/1,10-phenanthroline reaction system: Mononuclear, dinuclear and polymeric complexes, **Polyhedron**, 27, 2131–2142, (2008).
- [31] Ashok, M., Prasad, A. V. S. S., Ravinder, V. Synthesis, spectral studies and catalytic activity of ruthenium(II) complexes with organic amide ligands, **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 18(8), 1492–1499, (2007).
- [32] Shah, A. I., Shukla, H. M., Shah, P. J., Raj, D. S. Novel co-ordination polymers of 8-hydroxyquinoline, **Elixir Chemical Physics**, 44, 7378–7381, (2012).

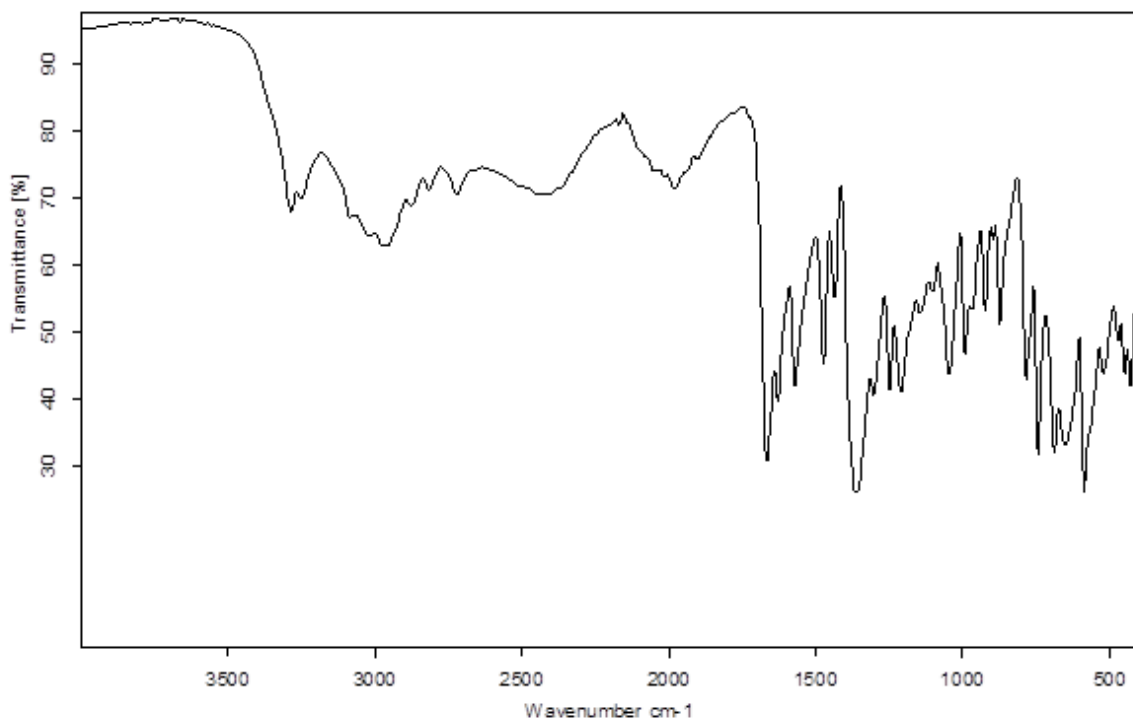
**EKLER**



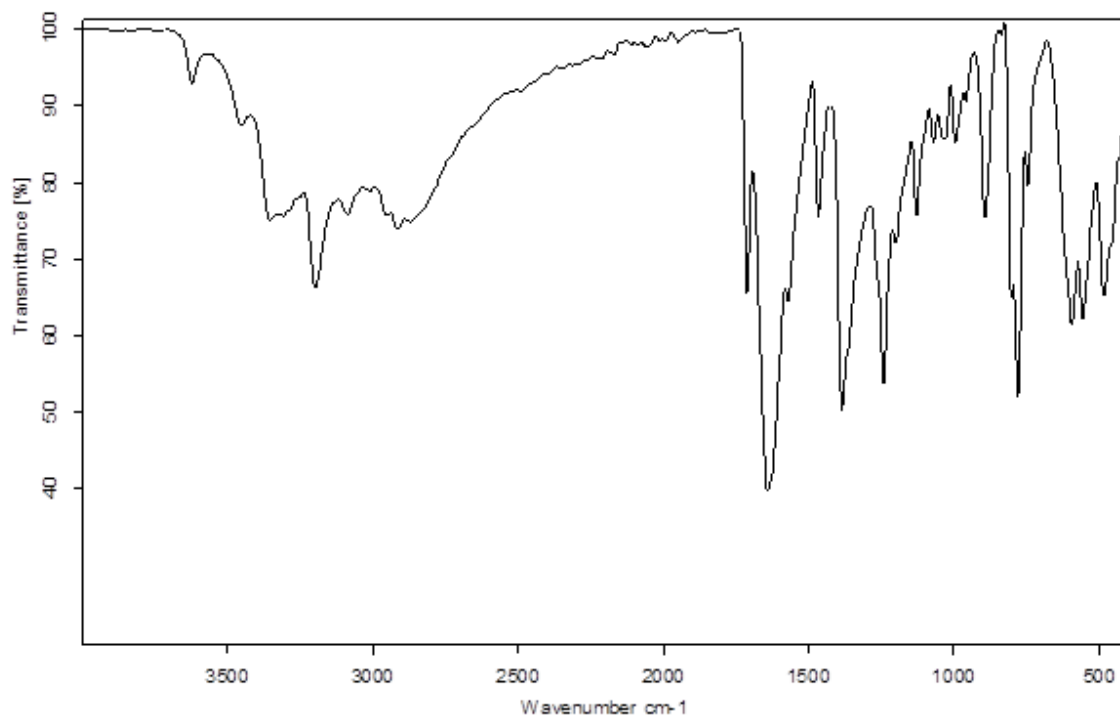
EK 1: (Hamp)<sup>+</sup>(Hpyzdc)<sup>-</sup> (**1**) proton transfer tuzunun FT-IR spektrumu



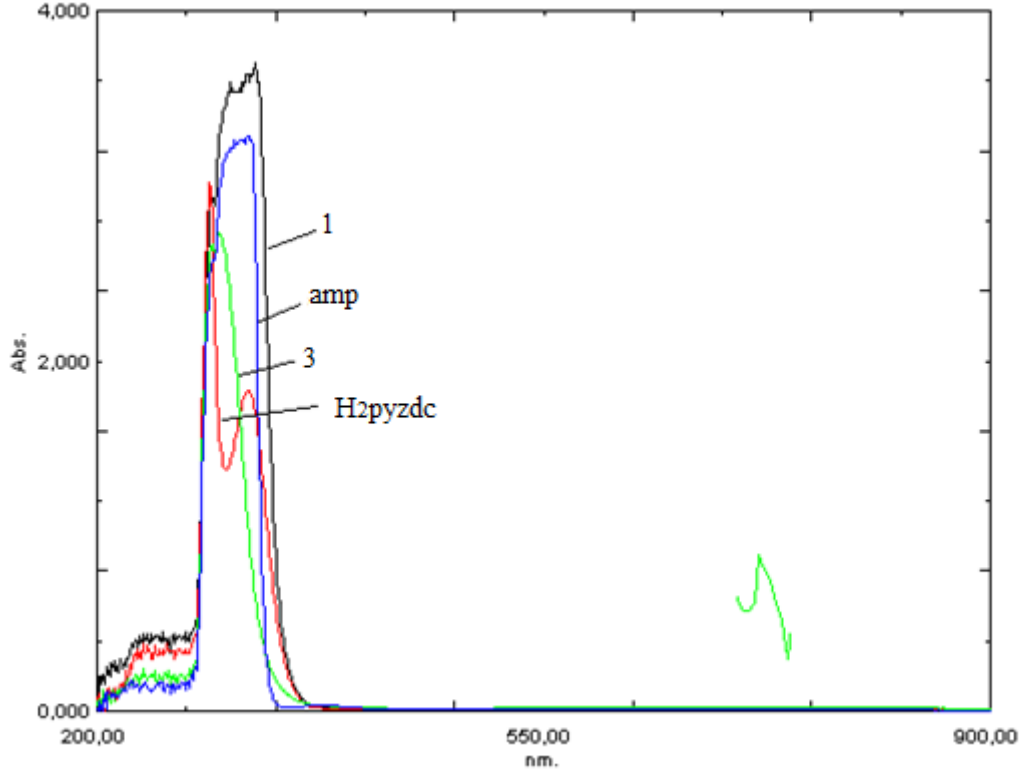
EK 2: (Hamp)<sub>2</sub>[Cu<sub>3</sub>(pyxdc)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>].8H<sub>2</sub>O (**3**) kompleksinin FT-IR spektrumu



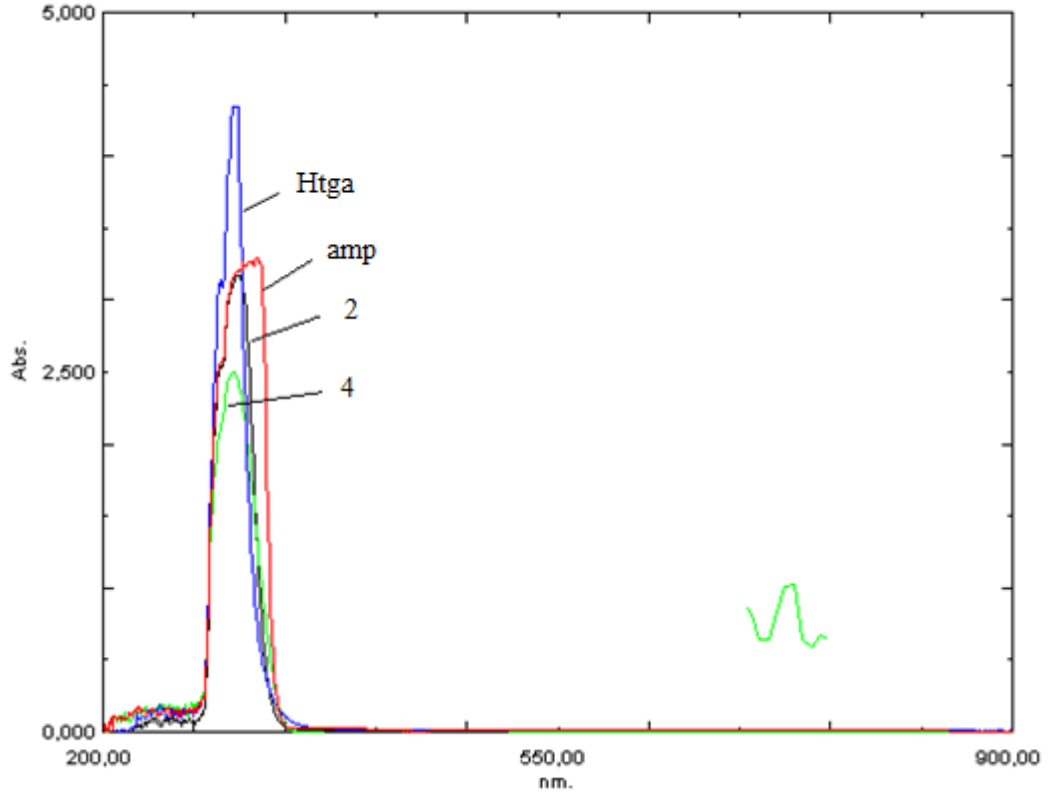
EK 3: (Hamp)<sup>+</sup>(tga)<sup>-</sup> (2) proton transfer tuzunun FT-IR spektrumu



EK 4: (Hamp)<sub>2</sub>[Cu(tga)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].2H<sub>2</sub>O (4) kompleksinin FT-IR spektrumu



EK 5: Başlangıç maddeleri (H<sub>2</sub>pyzdc, amp), proton transfer tuzu (1) ve kompleks (3)'in UV-Vis spektrumları



EK 6: Başlangıç maddeleri (Htga, amp), proton transfer tuzu (2) ve kompleks (4)'in UV-Vis spektrumları