



3-Aminometilpiridin ile 2,6-Piridindikarboksilik Asitin Tuzu ve Tuzun Fe(III), Co(II) ve Cu(II) Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

Hülya AYDIN¹ , Halil İLKİMEN^{1*} 

¹Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Kütahya Türkiye

Anahtar Kelimeler:

3-Aminometilpiridin,
2,6-Piridindikarboksilik
asit,
Proton Transfer Tuzu,
Fe(III) kompleks,
Co(II) kompleks,
Cu(II) kompleks

Özet

Bu çalışmada, 3-aminometilpiridin (3amp) ile 2,6-piridindikarboksilik asit'in (H₂dpc) proton transfer tuzu {(H3amp)⁺(Hdpc)⁻, **1**} ve tuzun Fe(III) {(H3amp)[Fe(dpc)₂].2H₂O, **2**}, Co(II) {(H3amp)₂[Co(dpc)₂].3H₂O, **3**} ve Cu(II) {(H3amp)₂[Cu(dpc)₂].5H₂O, **4**} kompleksleri sentezlenmiştir. Yeni sentezlenen bileşiklerin karakterizasyonu için NMR (¹H ve ¹³C), AAS, IR, UV, manyetik ve molar iletkenlik ölçümleri kullanılmıştır. Spektroskopik analiz sonuçlarına göre asit:baz oranı tuz için 1:1 iken, metal:asit:baz oranı **2** için 1:2:2 ve **3** ve **4** için 1:2:2 'dir. Tüm komplekslerin yapıları oktahedral olarak önerilmiştir.

*e-posta: halil.ilkimen@dpu.edu.tr

Bu makaleye atıf yapmak için:

Hülya AYDIN; Halil İLKİMEN, "3-Aminometilpiridin ile 2,6-Piridindikarboksilik Asitin Tuzu ve Tuzun Fe(III), Co(II) ve Cu(II) Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu", Bayburt Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, C. 7, s 1, ss. 27-34

How to cite this article:

Hülya AYDIN; Halil İLKİMEN, "Synthesis and Characterization of 3-Aminomethylpyridine and the Salt of 2,6-Pyridinedicarboxylic Acid and Fe(III), Co(II) and Cu(II) Complexes of the Salt", Bayburt University Journal of Science, vol. 7, no 1, pp. 27-34

Synthesis and Characterization of 3-Aminomethylpyridine and the Salt of 2,6-Pyridinedicarboxylic Acid and Fe(III), Co(II) and Cu(II) Complexes of the Salt

Keywords:

3-Aminomethylpyridine,
2,6-Pyridinedicarboxylic
acid,
Proton Transfer Salt,
Fe(III) complex,
Co(II) complex,
Cu(II) complex

Abstract

In this study, the proton transfer salt $\{(H3amp)^+(Hdpc)^-\}$, **1** of 3-aminomethylpyridine (3amp) and 2,6-pyridinedicarboxylic acid (H_2dpc) and the Fe(III) $\{(H3amp)[Fe(dpc)_2].2H_2O$, **2**}, Co(II) $\{(H3amp)_2[Co(dpc)_2].3H_2O$, **3**) and Cu(II) $\{(H3amp)_2[Cu(dpc)_2].5H_2O$, **4**) complexes of the salt were synthesized. NMR (1H and ^{13}C), AAS, IR, UV, magnetic and molar conductivity measurements were used for the characterization of newly synthesized compounds. According to the spectroscopic analysis results, the acid:base ratio is 1:1 for salt, while the metal:acid:base ratio is 1:2:2 for **2** and 1:2:2 for **3** and **4**. The structures of all complexes are proposed to be octahedral.

1 GİRİŞ

3-Aminometilpiridin türevlerinin farmakolojik etkileri arasında antihistaminik, antibakteriyel, antiviral, antiparaziter, anti Alzheimer, kardiyotonik, antifungal, antiinflamatuvar, antikonvülsan ve analjezik özellikler yer alır [1]. 3-Aminometilpiridin türevleri piridin halkasının N atomu ve NH_2 grubu ile metal iyonlarına bağlanarak kompleks oluştururlar [2,3]. Literatürde 3-aminometilpiridin 3,5-dinitrobenzoik asit [4], salisilik asit [5,6], 1-amidopiridin türevleri [7] ile proton transfer tuzları ve siyanür [8,9], tiyosiyanür [10], silanetioller [11], okzalik asit [12,13], azido [14], asetik asit [15], fosforik asit [16] ile karışık ligandlı metal kompleksleri sentezlenmiştir.

2,6-Piridindikarboksilik asit (dipikolinik asit, H_2dpc), diğer organik asit veya organik bazlarla elde edilen proton transfer tuzu ve metal komplekslerin hazırlanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır [17]. Çeşitli koordinasyon modlarına sahip olması [17], insülini taklit eden eylemler [18,19] ve atipik oksidasyon durumlarının stabilitesi nedeniyle H_2dpc , $Hdpc^-$ ve dpc^{2-} 'nin metal kompleksleri ilgi çekicidir [17]. Grubumuz, H_2dpc ile 2-hidroksietilpiperazin [20,21], 1,2-bis(piridin-4-yl)etan [22,23], 2-aminopiridin türevleri [24-29], 2-aminobenzotiyazol türevleri [27-33] gibi organik bileşiklerini kullanarak proton transfer tuzları ve bunların metal komplekslerini oluşturmaya ve bunların biyolojik özelliklerini incelemeye odaklanmıştır.

Bu çalışmada, 3-aminometilpiridin (3amp) ile 2,6-piridindikarboksilik asit'in (H_2dpc) proton transfer tuzu $\{(H3amp)^+(Hdpc)^-\}$, **1**) ve tuzun Fe(III) $\{(H3amp)[Fe(dpc)_2].2H_2O$, **2**}, Co(II) $\{(H3amp)_2[Co(dpc)_2].3H_2O$, **3**) ve Cu(II) $\{(H3amp)_2[Cu(dpc)_2].5H_2O$, **4**) kompleksleri sentezlenmiştir. Yeni sentezlenen bileşiklerin karakterizasyonu için NMR (1H ve ^{13}C), AAS, IR, UV, manyetik ve molar iletkenlik ölçümleri kullanılmıştır.

2 MATERYAL VE METOT

2.1 1 Tuzunun sentezi

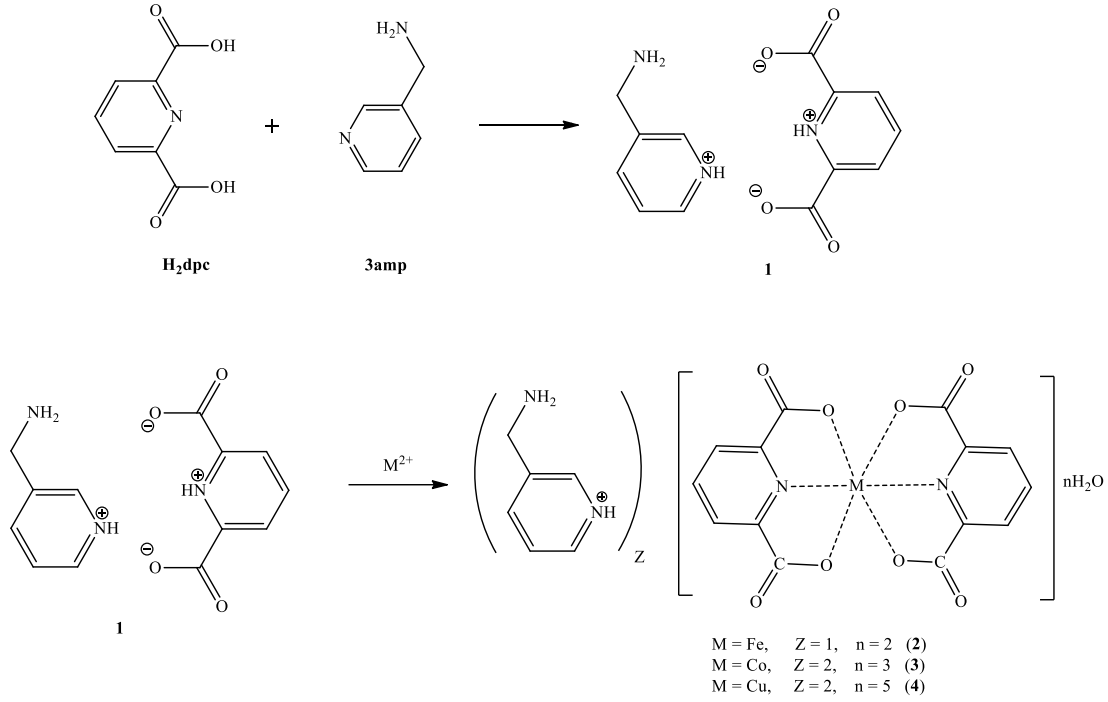
15 mmol (2,5068 g) H_2dpc ve 15 mmol (1,6221 g) 3amp 100 mL etanolde karıştırıldı. Reaksiyon ortamında çöken madde süzüldü ve kurutuldu. Sentezlenen tuzun fiziksel özellikleri Tablo 1 verilmiştir.

2.2 2-4 Komplekslerinin Sentezi

2 mmol **1** (0,5505 g) ve 1 mmol metal(II) tuzu **2** için 0,2780 g $FeSO_4.7H_2O$, **3** için 0,2491 g $Co(Ac)_2.4H_2O$ ve **4** için 0,200 g $Cu(Ac)_2.2H_2O$ 50 mL su içinde çözüldü. Karışım oda sıcaklığında bir hafta karıştırıldı. Reaksiyon ortamında çöken maddeler süzüldü ve kurutuldu. Sentezlenen komplekslerin fiziksel özellikleri ve AAS sonuçları Tablo 1 verilmiştir.

Tablo 1. Sentezlenen bileşiklerin bazı fiziksel özellikleri

Bileşik	Renk	Mol Kütle ^{s*}	Verim (%)	AAS (%)
1	Beyaz	275,26	85	-
2	Sarı	531,23	75	10,50 (10,51)
3	Pembe	661,48	60	8,80 (8,91)
4	Mavi	702,13	75	9,10 (9,05)



Şekil 1. 1-4 Bileşiklerinin sentezi

3 BULGULAR

3.1 NMR sonuçları

3.1.1 Proton transfer tuzunun NMR sonuçları

1 Tuzunun $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Ek 1, Tablo 2); Hdpc⁻ grubu protonlarına ait pikler 8,10 ppm'de 2H'lık doublet (H^4 ve H^4' , $^3\text{J}_{\text{H}4/\text{H}4'-\text{H}5} = 8,00$ Hz) ve 8,00 ppm'de 2H'lık doublet (H^5 , $^3\text{J}_{\text{H}5-\text{H}4/\text{H}4'} = 8,00$ Hz) pikler olarak gözlenmiştir. H3amp⁺ grubu protonlarına ait pikler ise 8,68 ppm'de 1H'lık singlet (H^8), 4,13 ppm'de 2H'lık singlet (H^{13}), 8,50 ppm'de 1H'lık doublet (H^8), 7,95 (H^{10} , $^3\text{J}_{\text{H}10-\text{H}11} = 8,00$ Hz) ve 7,36 (H^{11} , $^3\text{J}_{\text{H}11-\text{H}10/\text{H}12} = 6,00$ Hz) ppm'de ise 1H'lık triplet pikler olarak görülmektedir. **1** Tuzunun yapısında bulunan H^6 , H^7 ve H^{14} protonları spektrumlarda gözlenmemiştir. Bu hidrojenlerin H3amp⁺ ve Hdpc⁻ grupları arasında $\text{H}^6 \rightleftharpoons \text{H}^7/\text{H}^{14}$ tersinir tepkimesinden dolayı gözlenmemiştir. Bu hidrojenler katı halde IR alındığında $\nu(=\text{N}^+-\text{H})$ pikleri olarak 2724 ve 2495 cm^{-1} 'de ortaya çıkmıştır (Ek 3) [34].

Tablo 2. 1 Tuzunun NMR sonuçları (ppm)

	$^1\text{H NMR}$	$^{13}\text{C NMR}$	
H^1	-	$\text{C}^2, \text{C}^{2'}$	167,87
$\text{H}^4, \text{H}^{4'}$	8,10 (2H, d) [$^3\text{J}_{\text{H}4/\text{H}4'-\text{H}5} = 8,00$ Hz]	$\text{C}^3, \text{C}^{3'}$	149,65
H^5	8,00 (1H, t) [$^3\text{J}_{\text{H}5-\text{H}4/\text{H}4'} = 8,00$ Hz]	$\text{C}^4, \text{C}^{4'}$	131,00
H^7	-	C^5	126,19
H^8	8,68 (1H, s)	C^8	151,75
H^{10}	7,95 (1H, t) [$^3\text{J}_{\text{H}10-\text{H}11} = 8,00$ Hz]	C^9	138,52
H^{11}	7,36 (1H, t) [$^3\text{J}_{\text{H}11-\text{H}10/\text{H}12} = 6,00$ Hz]	C^{10}	123,85
H^{12}	8,50 (1H, d) [$^3\text{J}_{\text{H}12-\text{H}11} = 4,00$ Hz]	C^{11}	137,11
H^{13}	4,13 (2H, d)	C^{12}	150,47
H^{14}	-	C^{13}	40,00

1 Tuzunun ^{13}C -NMR spektrumunda on tane pik görülmektedir (Ek 2, Tablo 2); H3amp grubuna ait pikler 167,87 (C^2 ve C^2'), 149,65 (C^3 ve C^3'), 131,00 (C^4 ve C^4') ve 126,19 (C^5 ve C^5') ppm'de gözlenirken, Hdpc grubuna ait pikler ise, 151,75 (C^8), 138,52 (C^9), 123,85 (C^{10}), 137,11 (C^{11}), 150,47 137,11 (C^{12}) ve 40,00 ppm'de (C^{13}) gözlenmiştir.

3.2 IR sonuçları

Sentezlenen bileşiklerin (**1-4**) IR spektrumları Ekler 3-6 ve değerleri Tablo 3'te verilmiştir.

Tablo 3. Bileşiklerin IR değerleri (cm^{-1})

	1	2	3	4
$\nu(\text{OH})$	-	3411(y)	3487(y)	3612(y)
$\nu(\text{NH}_2)$	3249(oş)	3236(oş)	3426(oş)	3414(oş)
	3222(oş)	3107(oş)	3263(oş)	3284(oş)
$\nu(\text{CH})_{\text{Ar}}$	3082(z)	3051(z)	3098(z)	3084(z)
$\nu(\text{CH})_{\text{Alf.}}$	2983(z)	2925(z)	3002(z)	2924(z)
	2915(z)	2883(z)	2921(z)	2854(z)
	2872(z)	2818(z)	2863(z)	2830(z)
$\nu(\text{N}^+\text{H})$	2724(z)	2713(z)	2739(z)	2714(z)
	2495(z)	2472(z)	2567(z)	2508(z)
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1609(ş)	1657(ş)	1677(ş)	1641(ş)
		1472(ş)	1471(ş)	1435(ş)
$\nu(\text{C}=\text{N})$	1582(ş)	1623(ş)	1616(ş)	1549(ş)
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1544(ş)	1602(ş)	1577(ş)	486(ş)
	1456(ş)	1578(ş)	1432(ş)	1464(ş)
		1437(ş)		
$\nu(\text{CO})$	1362(ş)	1384(ş)	1391(ş)	1378(ş)
	1179(ş)	1186(ş)	1189(ş)	1180(ş)
	1082(ş)	1074(ş)	1077(ş)	1084(ş)
$\nu(\text{py})$	794(ş)	770(ş)	766(ş)	776(ş)
$\nu(\text{M-N})$	-	436(z)	429(z)	441(z)
$\nu(\text{M-O})$	-	597(z)	594(z)	599(z)

y: yayvan, oş: orta şiddetli, ş: şiddetli, z: zayıf.

2-4 Komplekslerinin $\nu(\text{O-H})$ titreşimlerinden kaynaklanan pikler 3411-3612 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir. $\nu(\text{N-H})$ gerilmelerinden kaynaklanan pikler 3amp bileşiğinde 3368 ve 3283 cm^{-1} 'de, **1**'de 3249 ve 3222 cm^{-1} , **2**'de 3236 ve 3107 cm^{-1} , **3**'te 3426 ve 3263 cm^{-1} ve **4**'te 3414 ve 3284 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Alifatik ve aromatik $\nu(\text{C-H})$ gerilmeleri sırasıyla 2818-3002 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir. **1-4** Bileşiklerinde $\nu(\text{N}^+\text{H})$ 'ın zayıf titreşim bantları 2472-2739 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir [34]. Yapılarındaki karboksilat $\nu(\text{C}=\text{O})$ gerilme pikleri **1**'de 1609 cm^{-1} , **2**'de 1657 ve 1472 cm^{-1} ($\Delta\nu = 185$), **3**'te 1677 ve 1471 cm^{-1} ($\Delta\nu = 206$) ve **4**'te 1641 ve 1435 cm^{-1} ($\Delta\nu = 206$)'de gözlenmektedir. $\Delta\nu$ (asimetrik/simetrik $\text{C}=\text{O}$ gerilme farkları) değerleri metal iyonuna tek dişli olarak bağlandığı görülmektedir [35]. **1-4** Bileşiklerinin spektrumlarında, $\nu(\text{C}=\text{N})$ ve $\nu(\text{C}=\text{C})$ gerilmeleri 1623-1432 cm^{-1} , $\nu(\text{C-O})$ gerilmeleri 1391-1074 cm^{-1} , $\nu(\text{py})$ gerilmeleri 794-766 cm^{-1} , $\nu(\text{M-O})$ gerilmeleri 794-766 cm^{-1} ve $\nu(\text{M-N})$ gerilmeleri 794-766 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir.

3.3 UV sonuçları

1-4 Bileşiklerinin dimetil sülfoksit (DMSO)'te alınan UV-Vis spektrumları Ek 7'de verilmiştir. Bileşiklerin $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişleri $\{\epsilon_0\}$ **1** için 320(27600) nm; **2** için 344(27630) ve 304(27270) nm; **3** için 342(21870) nm ve **4** için 304(26970) nm olarak gözlenmiştir. Komplekslerin metal iyonundaki $d \rightarrow d$ geçişleri, **3** için 550(150) nm ve **4** için 736(280) nm'de gözlenmiştir. **2** Kompleksinde, metal iyonu d^5 elektron dizilimine sahip olduğu için geçiş gözlenmemiştir. Elde edilen sonuçlar literatürde bulunan benzer yapılarla kısmen uyum içerisindedir [26].

3.4 Manyetik duyarlılık sonuçları

2-4 komplekslerinin deneysel manyetik duyarlılık sonuçları sırasıyla 5,85, 3,75 ve 1,68 BM olarak bulunmuştur. Bu değerler metal iyonlarının 5, 3 ve 1 eşleşmemiş elektron içerdiğini gösterir. **2** Bileşiğinde sentez aşamasında Fe(II) (d^6)'nin Fe(III) (d^5)'e yükseltgendiği düşünülmektedir. Diğer komplekslerde Co(II) (**3**, d^7) ve Cu(II) (**4**, d^9) olarak kaldığı düşünülmektedir [26].

3.5 Molar iletkenlik sonuçları

Komplekslerinin DMSO içerisinde (10^{-3} M) alınan iletkenlik sonuçları 5-10 $\mu\text{S}/\text{cm}$ olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlar komplekslerin iyonik olmadığını göstermektedir [36].

4 SONUÇLAR

Bu çalışmada, 3-aminometilpiridin (3amp) ile 2,6-piridindikarboksilik asitin (H_2dpc) proton transfer tuzu ve Fe(III), Co(II) ve Cu(II) kompleksleri sentezlenmiştir. Yeni sentezlenen bileşiklerin karakterizasyonu için NMR (^1H ve ^{13}C), AAS, IR, UV, manyetik ve molar iletkenlik ölçümleri kullanılmıştır.

Tuzun d_6 -DMSO içerisinde alınan NMR spektrumları incelendiğinde $\text{H}_2\text{dpc}:\text{3amp}$ oranı 1:1 olduğu gözlenmiştir. Tuz ve komplekslerin yapılarında bulunan fonksiyonel grupların gerilme ve titreşim bantları IR spektrumlarında mevcuttur. Bileşiklerin DMSO içerisinde alınan UV spektrumlarından $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $d \rightarrow d$ elektronik geçişlerinin dalga boyları ve ϵ_0 değerleri bulunmuştur. Manyetik duyarlılık çalışmalarında **2** kompleksinin eldesinde Fe(II) iyonun kompleksleşme aşamasında Fe(III)'e yükseltgendiği, diğer metallerin yükseltgenme basamaklarının değişmediği bulunmuştur. Komplekslerin iletkenlik ölçümlerinde iyonik olmadığı gözlenmiştir. Bu çalışmada elde edilen bileşiklerin yapıları Şekil 1'de verilmiştir. Bu yapıların önerilmesinde, yukarıda tartışılan deneysel sonuçlar, yük denkliliği ve daha önce yapılmış benzer çalışmalar dikkate alınmıştır [24-26].

Teşekkür

Bu çalışma, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu'na, 2022/03 numaralı proje olarak desteklenmiştir. Katkılarından dolayı Kütahya Dumlupınar Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu'na teşekkür ederiz.

Yazar Katkıları

Hülya AYDIN: Metodoloji, Yazılım, Doğrulama, Araştırma, Materyaller / Kaynaklar, Yazım - Özgün Taslak, Yazım - Değerlendirme & Düzenleme, Görselleştirme

Halil İLKİMEN: Metodoloji, Yazılım, Doğrulama, Araştırma, Materyaller / Kaynaklar, Yazım - Özgün Taslak, Yazım - Değerlendirme & Düzenleme, Görselleştirme

Yazarlar makalenin son halini okuyup onaylamışlardır.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan eder.

Kaynakça

- [1] M. Marinescu, "2-Aminopyridine – a classic and trendy pharmacophore," *Inter. J. Pharm. Bio Sci.*, vol. 8(2), pp. 338-355, 2017.
- [2] B.M.P. Beebeejaun-Boodoo, M. Rademeyer, "Coordination polymers and metallocycles of metal halides with n-(aminomethyl)pyridine, n = 3 or 4: Structures and solid-state fluorescence," *Polyhedron*, vol. 179, pp. 114364, 2020.
- [3] P. Rodney, F. Cody, E. Carson, K.K. Klausmeyer, "Silver(I) 3-aminomethylpyridine complexes, part 1: effect of ligand ratio, π -stacking, and temperature with a noninteracting anion," *Inorg. Chem.*, vol. 45(6), pp. 2627-2634, 2006.
- [4] X.H. Ding, L.F. Cui, Y.H. Li, S. Wang, W. Huang, "Proton-transfer supramolecular salts resulting from 3,5-dinitrobenzoic acid and aminomethyl pyridine," *New J. Chem.*, vol. 36(9), pp. 1884-1890, 2012.
- [5] J.G. Camarasa, M. Lluch, E. Serra-Baldrich, M. Zamorano, A. Malet, P.A. "García-Calderón, Allergic contact dermatitis from 3-(aminomethyl)-pyridyl salicylate," *Contact Derm.*, vol. 20(5), pp. 347-51, 1989.
- [6] R.J. Schmidt, L.F. de Corres, "Allergic contact dermatitis from proprietary topical analgesic sprays containing 3-(aminomethyl)-pyridyl salicylate," *Dermatolog.*, vol. 174(6), pp. 272-279, 1987.
- [7] P. Tang, D. Xiao, B. Wang, "Synthesis of 3-(aminomethyl)pyridine by traceless C3-selective umpolung of 1-amidopyridin-1-ium salts," *Chem. Commun.*, vol. 12, pp. 1993-1996, 2017.

- [8] D. Karaagac, "Vibrational spectroscopic and thermal investigations of the cyanobridged polymeric complexes with 3-aminomethylpyridine," *Eskişehir Tech. Univ. J. Sci. Tech. A- Appl. Sci. Eng.*, vol. 20(3), pp. 216-226, 2019.
- [9] J. Wu, H. Liu, Z. Lin, M. Cao, Z. Yu, H. Hao, L. Guo, "Synthesis, structure, and electrochemical properties of nano-layered organic-inorganic perovskites containing Fe(CN) layers and its application for detection of DNA hybridization," *Proc. SPIE*, vol. 381, pp. 73810N/1-73810N/10, 2009.
- [10] C. Krebs, I. Jess, C. Näther, "Synthesis, crystal structure and thermal properties of poly[bis- $[\mu$ -3-(aminomethyl)pyridine- $\kappa^2N:N'$]bis(thiocyanato κN)manganese(II)]," *Acta Cryst.* vol. E77, pp. 765-769, 2021.
- [11] D. Kowalkowska-Zedler, A. Dolega, N. Nedelko, R. Lyszczek, P. Aleshkevych, I. Demchenko, J. Luczak, A. Slawska-Waniewska, A. Pladzyk, "Structural, magnetic and spectral properties of tetrahedral cobalt(II) silanethiolates: a variety of structures and manifestation of field-induced slow magnetic relaxation," *Dalton Trans.*, vol. 49(3), pp. 697-710, 2020.
- [12] M. Shukla, "Raman spectroscopic study of water tetramer in [Cu(3-aminomethyl)pyridine OH₂oxalate·2H₂O]_n," *Polyhedron*, vol. 105, pp. 200-204, 2016.
- [13] M. Shukla, B. Kharediya, N. Srivastava, S. Saha, S. Sunkari, "Water square (uudd) in novel Cu framework structures built from isomeric (aminomethyl)pyridines and oxalate: Synthesis, structure, spectral and DFT studies," *Polyhedron*, vol. 54, pp. 164-172, 2013.
- [14] S.S. Sunkari, B. Kharediya, S. Saha, B. Elrez, J.P. Sutter, "Chain of dimers to assembly of trimers: temperature and ligand influenced formation of novel supramolecular assemblies of Cu(II) with isomeric (aminomethyl) pyridines and azide," *New J. Chem.*, vol. 38(8), pp. 3529-3539, 2014.
- [15] M. Barquin, M.J. Gonzalez Garmendia, S. Pacheco, E. Pinilla, S. Quintela, J.M. Seco, M.R. Torres, "Synthesis, crystal structure, magnetic properties and EPR spectra of copper(II) acetate derivatives: tetra-(μ -acetato)bis(2-methylaminopyridine)copper(II) and catena-poly(aquadiacetato- μ -3-aminomethylpyridine)copper(II). Sheets formed by chains connected through hydrogen-bonds," *Inorg. Chim. Acta*, vol. 357(11), pp. 3230-3236, 2004.
- [16] J.H. Li, L. Wei, Z.Z. Bao, G.M. Wang, Z.H. Wang, "Assembly of two novel inorganic-organic hybrid solids based on 3-(aminomethyl)pyridine ligand," *Solid State Sci.*, vol. 51, pp. 13-17, 2016.
- [17] H. Aghabozorg, F. Manteghi, S. Sheshmani, "A brief review on structural concepts of novel supramolecular proton transfer compounds and their metal complexes," *J. Iran. Chem. Soc.*, vol. 5(2), pp. 184-227, 2008.
- [18] L. Yang, D.C. Crans, S.M. Miller, A. La Cour, O.P. Anderson, P.M. Kaszynski, M.E. Godzala, L.D. Austin, G.R. Willsky, "Cobalt(II) and cobalt(III) dipicolinate complexes: solid state, solution, and in vivo insulin-like properties," *Inorg. Chem.*, vol. 41, pp. 4859-4871, 2002.
- [19] P. Buglyo', D.C. Crans, E.M. Nagy, R.L. Lindo, L. Yang, J.J. Smee, W. Jin, L.H. Chi, M.E. Godzala, G.R. Willsky, "Aqueous chemistry of the vanadium^{III} (V^{III}) and the V^{III}-dipicolinate systems and a comparison of the effect of three oxidation states of vanadium compounds on diabetic hyperglycemia in rats," *Inorg. Chem.* vol. 44, pp. 5416-5427, 2005.
- [20] N. Büyükkıdan, C. Yenikaya, H. İlkimen, C. Karahan, C. Darcan, E. Şahin, "Synthesis, characterization and antimicrobial activity of a novel proton salt and its Cu(II) complex," *Russian J. Coord. Chem.*, vol. 39(1), pp. 96-103, 2013.
- [21] N. Büyükkıdan, C. Yenikaya, H. İlkimen, C. Karahan, C. Darcan, T. Korkmaz, Y. Süzen, "Synthesis, characterization and biological activities of metal(II) dipicolinate complexes derived from pyridine-2,6-dicarboxylic acid and 2-(piperazin-1-yl)ethanol," *J. Mol. Struct.*, vol. 1101, pp. 139-146, 2015.
- [22] N. Büyükkıdan, H. İlkimen, S. Bozyel, M. Sarı, A. Gülbandılar, "The syntheses, structural and biological studies of Co(II) complexes of 1,2-bis(pyridin-4-yl)ethane with 2-aminobenzene-1,4-disulfonic acid and 2,6-pyridinedicarboxylic acid," *J. Mol. Struct.*, vol. 1275, 134586, 2023.
- [23] N. Büyükkıdan, H. İlkimen, S. Bozyel, M. Sarı, A. Gülbandılar, "Two new Cu(II) coordination complexes with 1,2-bis(pyridin-4-yl)ethane bridge-ligand: synthesis, characterization and antimicrobial activity," *Polyhedron*, vol. 223, 115951, 2022.
- [24] C. Yenikaya, M. Poyraz, M. Sarı, F. Demirci, H. İlkimen, O. Büyükgüngör, "Synthesis, characterization and biological evaluation of a novel Cu(II) complex with the mixed ligands 2,6-pyridinedicarboxylic acid and 2-aminopyridine," *Polyhedron*, vol. 28(16), pp. 3526-3532, 2009.

- [25] C. Yenikaya, N. Büyükkıdan, M. Sarı, R. Keşli, H. İlkimen, M. Bülbül, O. Büyükgüngör, "Synthesis, characterization and biological evaluation of novel Cu(II) complexes with proton transfer salt of 2,6-pyridinedicarboxylic acid and 2-amino-4-methylpyridine," *J. Coord. Chem.* vol. 64(19), pp. 3353-3365, 2011.
- [26] H. İlkimen, S.G. Salün, A. Gülbandır, M. Sarı, "The new salt of 2-amino-3-methylpyridine with dipicolinic acid and its metal complexes: Synthesis, characterization and antimicrobial activity studies," *J. Mol. Struct.*, vol. 1270, 133961, 2022.
- [27] H. İlkimen, C. Yenikaya, M. Sarı, M. Bülbül, E. Tunca, Y. Süzen, "Synthesis and characterization of a proton transfer salt between dipicolinic acid and 2-amino-6-methylbenzothiazole and its complexes, and their inhibition studies on carbonic anhydrase isoenzymes," *Polyhedron*, vol. 61, pp. 56-64, 2013.
- [28] H. İlkimen, C. Yenikaya, M. Sarı, M. Bülbül, E. Tunca, H. Dal, "Synthesis and characterization of a proton transfer salt between 2,6-pyridinedicarboxylic acid and 2-aminobenzothiazole, and its complexes and their inhibition studies on carbonic anhydrase isoenzymes," *J. Enzy. Inhib. Med. Chem.*, vol. 29(3), pp. 353-361, 2014.
- [29] H. İlkimen, C. Yenikaya, M. Sarı, M. Bülbül, M. Aslan, Y. Süzen, "Synthesis and characterization of some metal complexes of a proton transfer salt, and their inhibition studies on carbonic anhydrase isoenzymes and the evaluation of the results by statistical analysis," *J. Enzy. Inhib. Med. Chem.*, vol. 29(5), pp. 695-701, 2014.
- [30] H. İlkimen, C. Yenikaya, M. Sarı, M. Bülbül, E. Tunca, H. Dal, M. Baş, "Synthesis and characterization of complexes of a novel proton transfer salt and their inhibition studies on carbonic anhydrase isoenzymes," *J. Enzy. Inhib. Med. Chem.*, vol. 30(2), pp. 195-203, 2015.
- [31] H. İlkimen, C. Yenikaya, A. Gülbandır, M. Sarı, "Synthesis and characterization of a novel proton salt of 2-amino-6-nitrobenzothiazole with 2,6-pyridinedicarboxylic acid and its metal complexes and their antimicrobial and antifungal activity studies," *J. Mol. Struct.*, vol. 1120, pp. 25-33, 2016.
- [32] Z.A. Alkaya, H. İlkimen, C. Yenikaya, Y. Kaygısız, M. Bülbül, T. Tunç, M. Sarı, "A novel proton transfer salt of 2-amino-6-sulfamoylbenzothiazole and its metal complexes: the evaluation of inhibition effects on human cytosolic carbonic anhydrases," *J. Enzy. Inhib. Med. Chem.*, vol. 32(1), pp. 231-239, 2017.
- [33] Z.A. Alkaya, H. İlkimen, C. Yenikaya, E. Tunca, M. Bülbül, T. Tunç, M. Sarı, "Synthesis and characterization of Cu(II) complexes of 2-amino-6-sulfamoylbenzothiazole and their inhibition studies on carbonic anhydrase isoenzymes," *Polyhedron*, vol. 151, pp. 199-205, 2018.
- [34] D. Cook. "Vibrational spectra of pyridinium salts" *Canadian J. Chem.*, vol. 39, no. 10, pp. 2009-2024, 1961.
- [35] K. Nakamoto, "Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds" 5th ed NewYork: Wiley-Interscience, pp 232, 1997.
- [36] W.J. Geary, "The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterisation of coordination compounds," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 7(1), pp. 81-122, 1971.

