

E-ISSN: 2717-8625

Number 3

June 2021

JSR B

JOURNAL OF SCIENTIFIC REPORTS B

JOURNAL OF SCIENTIFIC REPORTS B - DECEMBER 2020 - NUMBER 2



Kutahya Dumlupınar University Scientific Reports B
Evllya Celebi Campus Tavsanlı Road 10 KM. 43270 Kutahya

Phone : (0274) 443 19 42

E-mail : joursrb@gmail.com
gsjrb.com

Dumlupınar University Press

gate of
science

Kütahya Dumlupınar Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Sayı 3, Haziran 2021



Journal of Scientific
Reports-B
E-ISSN: 2717-8625
Number 3, June 2021

Sahibi / Owner

Kütahya Dumlupınar Üniversitesi / Kütahya Dumlupınar University

Yayın Kurulu / Editorial Board

Prof. Dr. Önder UYSAL	Kütahya Dumlupınar Üniversitesi / Maden Mühendisliği
Prof. Dr. Cengiz YENİKAYA	Kütahya Dumlupınar Üniversitesi / Kimya
Prof. Dr. Cengiz KARAGÜZEL	Kütahya Dumlupınar Üniversitesi / Maden Mühendisliği
Prof. Dr. Gürsel YANIK	Kütahya Dumlupınar Üniversitesi / Jeoloji Mühendisliği
Doç. Dr. Cemal PARLAK	Ege Üniversitesi / Fizik
Doç. Dr. Nevzat BEYAZIT	Ondokuz Mayıs Üniversitesi / Çevre Mühendisliği
Doç. Dr. Levent URTEKİN	Ahi Evran Üniversitesi / Makine Mühendisliği
Prof. Dr. Fatih ŞEN	Kütahya Dumlupınar Üniversitesi / Biyokimya
Dr. Öğr. Üyesi Ümran ERÇETİN	Kütahya Dumlupınar Üniversitesi / Makine Mühendisliği
Dr. Öğr. Üyesi Durmuş ÖZDEMİR	Kütahya Dumlupınar Üniversitesi / Bilgisayar Müh.

Journal of Scientific Reports-B dergisi, yayın hayatına 2000 yılında başlayan Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisinden ayrılmış olup, Haziran ve Aralık aylarında olmak üzere yılda düzenli olarak 2 kez yayımlanan ulusal hakemli bir dergidir. Derginin yazım dili Türkçe ve İngilizce'dir. Dergiye gönderilen makaleler, editör kurulu tarafından seçilen ve konusunda uzman en az iki hakem tarafından değerlendirilmektedir. Dergiye sunulan bütün makaleler çift-körleme yöntemiyle değerlendirilmektedir. Değerlendirilmek üzere dergimize gönderilen makalelerin, daha önce yayınlanmamış, yayınlanmak üzere kabul edilmemiş ve yayınlanmak için başka bir dergide değerlendirilme sürecinde olmaması gerekmektedir. Dergide yayınlanan yazıların her türlü sorumluluğu yazar(lar)ına aittir.

Dergi, fen ve mühendislik bilimlerinde ulusal ve uluslararası düzeyde yapılan bilimsel çalışmalarını bilim insanları ve kamuoyu ile paylaşmayı amaçlar. Dergiye, fen ve mühendislik bilim dallarında yapılan, özgün araştırma makaleleri, derleme makaleleri ve kısa notlar kabul edilir. Özgün araştırma makalelerinin başka dergilerde yayınlanmamış olması, teorik ve deneysel sonuçlar içermesi beklenir. Derleme makalelerinde ise belirli bir konu üzerinde bilimsel, teknolojik ve güncel gelişmelerin geniş bir kaynakça kullanılarak yansıtılması ve bunların doyurucu bir değerlendirilmesinin yapılması aranır. Kısa notlar, özgün bir çalışmanın ilk bulgularının duyurulması amacıyla yönelik hazırlanan kısa yazılar olmalıdır.

İçerik Politikası

Dergimiz açık erişim dergisi olup, makale değerlendirme süresi 1-2 aydır

Yazışma Adresi: Kütahya Dumlupınar Üniversitesi Evliya Çelebi Yerleşkesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü 43270 KÜTAHYA

Telefon: 0 274 443 19 42

Faks: 0 274 265 20 60

E-posta: joursrb@gmail.com

Web Sayfası: gsjsrb.com

Journal of Scientific Reports-B was separated from Journal of Science and Technology of Dumlupınar University which started its publication life in 2000 and is a national peer-reviewed journal published regularly twice a year in June and December. The language of the journal is Turkish and English. Articles submitted to the journal are evaluated by at least two referees who are experts in the subject and selected by the editorial board. All articles submitted to the journal are evaluated by the double-blind method. Articles submitted to our journal for review should not be previously published, accepted for publication and in the process of being evaluated for publication in another journal. All responsibility for the articles published in the journal belongs to the author(s).

The journal aims to share scientific studies carried out in the fields of science and engineering at national and international level with scientists and the public. Original research articles, review articles and short notes in science and engineering disciplines are accepted for the journal. Original research articles are expected to contain theoretical and experimental results and should not be published in other journals. In the review articles, it is expected that scientific, technological and current developments on a specific subject are reflected by using an extensive bibliography and made a satisfying evaluation of these. Short notes should be brief writings prepared to announce the first findings of an original study.

Editorial Policy

The journal is open access and the article evaluation period is between 1-2 months.

Correspondence Address: Kütahya Dumlupınar University Evliya Çelebi Campus Graduate School of Education 43270 KÜTAHYA

Phone: 0 274 443 19 29 - 30

E-mail: joursrb@gmail.com

Fax: 0 274 265 20 60

Webpage: gsjsrb.com

Bölüm Editörleri / Section Editors

İnşaat Mühendisliği / Civil Engineering Prof. Dr. M. Çağatay KARABÖRK	Kütahya Dumlupınar Üniversitesi
Makine Mühendisliği / Mechanical Engineering Prof. Dr. Ramazan KÖSE	Kütahya Dumlupınar Üniversitesi
Elektrik-Elektronik Mühendisliği / Electrical-Electronics Engineering Dr. Öğr. Üyesi Kadir VARDAR	Kütahya Dumlupınar Üniversitesi
Bilgisayar Mühendisliği / Computer Engineering Doç. Dr. Doğan AYDIN	Kütahya Dumlupınar Üniversitesi
Endüstri Mühendisliği / Industrial Engineering Dr. Öğr. Üyesi Kerem CİDDİ	Kütahya Dumlupınar Üniversitesi
Maden Mühendisliği / Mining Engineering Dr. Öğr. Üyesi Uğur DEMİR	Kütahya Dumlupınar Üniversitesi
Jeoloji Mühendisliği / Geology Engineering Dr. Öğr. Üyesi Muzaffer ÖZBURAN	Kütahya Dumlupınar Üniversitesi
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği / Metallurgical and Materials Engineering Prof. Dr. İskender IŞIK	Kütahya Dumlupınar Üniversitesi
Gıda Mühendisliği / Food Engineering Prof. Dr. Muhammet DÖNMEZ	Kütahya Dumlupınar Üniversitesi
Çevre Mühendisliği / Environmental Engineering Doç. Dr. Nevzat BEYAZIT	Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Matematik / Mathematics Dr. Öğr. Üyesi Cansu KESKİN	Kütahya Dumlupınar Üniversitesi
Fizik / Physics Doç. Dr. Huriye Sanem AYDOĞU	Kütahya Dumlupınar Üniversitesi
Kimya / Chemistry Doç. Dr. Bülent ZEYBEK	Kütahya Dumlupınar Üniversitesi
Biyoloji / Biology Dr. Öğr. Üyesi Nüket Akalın BİNGÖL	Kütahya Dumlupınar Üniversitesi
Biyokimya / Biochemistry Doç. Dr. Derya KOYUNCU ZEYBEK	Kütahya Dumlupınar Üniversitesi
İş Sağlığı ve Güvenliği / Occupational Health and Safety Prof. Dr. Cem ŞENSÖĞÜT	Kütahya Dumlupınar Üniversitesi

Danışma Kurulu / Advisory Board

Prof. Dr. Sibel AKAR	Eskişehir Osmangazi Üniversitesi / Kimya
Prof. Dr. Abdurrahman AKTÜMSEK	Selçuk Üniversitesi / Biyoloji
Prof. Dr. Mustafa ALTUNOK	Gazi Üniversitesi / Ağaç İşleri Endüstri Mühendisliği
Prof. Dr. Uğur ARİFOĞLU	Sakarya Üniversitesi / Elektrik-Elekt. Mühendisliği
Prof. Dr. Oktay ARSLAN	Balıkesir Üniversitesi / Kimya
Prof. Dr. Şükrü ASLAN	Sivas Cumhuriyet Üniversitesi / Çevre Mühendisliği
Prof. Dr. Ülfet ATAV	Selçuk Üniversitesi / Fizik
Prof. Dr. Mustafa BAYRAKTAR	TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi / Matematik
Prof. Dr. Niyazi BİLİM	Konya Teknik Üniversitesi / Maden Mühendisliği
Prof. Dr. İsmail BOZTOSUN	Akdeniz Üniversitesi / Fizik
Prof. Dr. Erdal ÇELİK	Dokuz Eylül Üniversitesi / Metalurji Malzeme Müh.
Prof. Dr. Hayri DAYIOĞLU	Kütahya Dumlupınar Üniversitesi / Biyoloji
Prof. Dr. Muhammet DÖNMEZ	Kütahya Dumlupınar Üniversitesi / Gıda Mühendisliği
Prof. Dr. Mehmet Ali EBEOĞLU	Kütahya Dumlupınar Üniversitesi / Elektrik-Elekt. Müh.
Prof. Dr. İsmail Göktaş EDİZ	Kütahya Dumlupınar Üniversitesi / Maden Mühendisliği
Prof. Dr. İsmail EKİNCİOĞLU	Kütahya Dumlupınar Üniversitesi / Matematik
Prof. Dr. Kaan ERARSLAN	Kütahya Dumlupınar Üniversitesi / Maden Mühendisliği
Prof. Dr. Zeynal Abiddin ERGÜLER	Kütahya Dumlupınar Üniversitesi / Jeoloji Mühendisliği
Prof. Dr. Seyhan FIRAT	Gazi Üniversitesi / İnşaat Mühendisliği
Prof. Dr. Remzi GÖREN	Sakarya Üniversitesi / Met. Malzeme Müh.
Prof. Dr. Rasim İPEK	Ege Üniversitesi / Makine Mühendisliği
Prof. Dr. Refail KASIMBEYLİ	Eskişehir Teknik Üniversitesi / Endüstri Mühendisliği
Prof. Dr. Hamdi Şükür KILIÇ	Selçuk Üniversitesi / Fizik
Prof. Dr. Yaşar KİBİCİ	Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi / Jeoloji Mühendisliği
Prof. Dr. İsmail KOCAÇALIŞKAN	Yıldız Teknik Üniversitesi / Moleküler Biy. ve Genetik
Prof. Dr. Mahmut KOÇAK	Eskişehir Osmangazi Üniversitesi / Mat.-Bilgisayar
Prof. Dr. Muhsin KONUK	Üsküdar Üniversitesi / Moleküler Biy. ve Genetik
Prof. Dr. Mustafa KURU	Başkent Üniversitesi / Moleküler Biy. ve Genetik
Prof. Dr. Ömer İrfan KÜFREVİOĞLU	Atatürk Üniversitesi / Biyokimya
Prof. Dr. Halim MUTLU	Ankara Üniversitesi / Jeoloji Mühendisliği
Prof. Dr. Ekrem SAVAŞ	İstanbul Ticaret Üniversitesi / Matematik
Prof. Dr. Murat TANIŞLI	Eskişehir Teknik Üniversitesi / Fizik
Prof. Dr. Ali Rehber TÜRKER	Gazi Üniversitesi / Kimya
Prof. Dr. Mustafa TÜRKMEN	Giresun Üniversitesi / Biyoloji
Prof. Dr. Abdülmecit TÜRÜT	İstanbul Medeniyet Üniversitesi / Fizik Mühendisliği
Prof. Dr. Eşref ÜNLÜOĞLU	Eskişehir Osmangazi Üniversitesi / İnşaat Mühendisliği
Prof. Dr. Nurettin YAYLI	Karadeniz Teknik Üniversitesi / Eczacılık
Prof. Dr. Yusuf YAYLI	Ankara Üniversitesi / Matematik
Prof. Dr. Elçin YUSUFOĞLU	Uşak Üniversitesi / Matematik
Prof. Dr. Hüseyin Serdar YÜCESU	Gazi Üniversitesi / Otomotiv Mühendisliği
Prof. Dr. Mehmet Tevfik ZEYREK	Orta Doğu Teknik Üniversitesi / Fizik

JOURNAL OF SCIENTIFIC REPORTS-B

İÇİNDEKİLER / CONTENTS

ARAŞTIRMA MAKALELERİ / RESEARCH ARTICLES

Biyogazdan Enerji Üreten Bir Tesisin Entegre Risk Analiz Yöntemi ile Risk Değerlendirmesi 1-12
Risk Assesment of A Plant Producing Energy from Biogas by Integrated Risk Analysis Method
Canan GÖREKE*, Cengiz KARAGÜZEL

Augmented Reality Applications on Quarries and Mines 13-24
Maden ve Taş Ocaklarının Görüntülenmesinde Artırılmış Gerçeklik
Kaan ERARSLAN*

DERLEME MAKALELER / REVIEW ARTICLES

Piridinkarboksilik Asit Türevleri ile Bipiridin Türevlerinin Metal Kompleksleri 25-40
Metal Complexes of Pyridincarboxylic Acid Derivatives and Bipyridine Derivatives
Halil İLKİMEN*, Sabiha gözde SALÜN, Birsal İLKİMEN



BİYOGAZDAN ENERJİ ÜRETEBİR TESİSİN ENTEGRE RİSK ANALİZ YÖNTEMİ İLE RİSK DEĞERLENDİRMESİ

Canan GÖREKE^{1,*}, Cengiz KARAGÜZEL²

¹Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, İş Sağlığı ve Güvenliği Anabilim Dalı, Kütahya, canan.goreke@ogr.dpu.edu.tr, ORCID: 0000-0003-3237-3007

²Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Kütahya, cengiz.karaguzel@dpu.edu.tr, ORCID: 0000-0003-1505-7678

Geliş Tarihi: 29.03.2022

Kabul Tarihi: 30.04.2022

ÖZ

Biyogazdan enerji üreten tesisler iş sağlığı ve güvenliği açısından çok tehlikeli sınıfta yer alırken, çevresel açıdan biyometanzasyonla fermente ürün yönetimini gerçekleştiren tesisler olarak değerlendirilmektedir. Fermente ürün yönetiminde bu işletmelere; iş sağlığı ve güvenliği açısından risk analizi yaptırılması şartı getirilmiştir. Bu nedenle bu tür tesisler birçok yönetmeliği ve özel olarak geliştirilen standartları birlikte yönetmek durumundadır. Mevcut çalışmada, biyogazdan enerji üreten bir tesiste atıkların depolanmasından, oluşan gazın jeneratörlere iletimine kadar olan süreçte risk faktörleri irdelenmiştir. Bu süreçte iş sağlığı ve güvenliği için hazırlanan risk analizine çevresel risk faktörleri eklenerek, skor hesabında entegre yaklaşım değerlendirilmiştir. Entegre risk analizinde iş sağlığı ve güvenliği ile ilgili risk skorlarının belirlenmesi için Fine-Kinney metodu kullanılırken, çevresel risk skoru hesabında; ISO (International Organization for Standardization) 14001:2015'de yer alan çevresel risk analizi yönteminden yararlanılmıştır. Yapılan hesaplamalarla çevresel risklerin de en az iş sağlığı ve güvenliği riskleri kadar önemli olduğu tespit edilmiştir. Aynı zamanda risklerin düşürülmesi veya kontrol altına alınması için planlanan önlemlerin sahada çalışanlar ve çevre sağlığı açısından yetersiz kaldığı da dikkat çekmiştir. Bu aşamada sahada uygulanacak kontrol önlemlerine çevresel önlemler de eklenmiş ve analizdeki algı değiştirilerek şiddet parametresinin daha uzun süre düşük kalabileceği görülmüştür. Şiddet parametresinin uzun vadede düşük kalması; etkisini zamanla gösteren çevresel risklerden kaynaklanabilecek daha büyük risklerin oluşmasını engelleyeceği için oldukça önemlidir. Sonuçta işletme sürecinde uygulanan risk analizlerine çevresel faktörleri ekleyerek oluşturduğumuz entegre risk analizinin; OHSAS 18001:2007 İş Sağlığı ve Güvenliği Yönetim Sistemi ile ISO 14001:2015 Çevre Yönetim Sisteminin birlikte yönetilmesine olanak sunduğu ve bu konuda oluşturulan mevzuatlara destek sağlayacağı öngörülmektedir.

Anahtar kelimeler: *Biyogaz, İş Sağlığı ve Güvenliği, Düzenli Depolama, Çevresel Risk, Risk Analizi*

RISK ASSESSMENT OF A PLANT PRODUCING ENERGY FROM BIOGAS BY INTEGRATED RISK ANALYSIS METHOD

ABSTRACT

While the facilities producing energy from biogas are in the very dangerous class in terms of occupational health and safety, they are considered as facilities that perform fermented product management with biomethanization in terms of environment. For the fermented product management of these businesses; in terms of occupational health and safety, a risk analysis is required. Therefore, such facilities have to manage many regulations and specially developed standards together. In the present study, the risk factors in the process from the storage of wastes in a facility that produces energy from biogas to the transmission of the generated gas to the generators were examined. In this process, environmental risk factors were added to the risk analysis made for occupational health and safety, and the integrated approach was evaluated in the score calculation. In the integrated risk analysis, the Fine-Kinney method is used to determine the risk scores related to occupational health and safety, while in the environmental risk score calculation; the environmental risk analysis method in ISO (International Organization for Standardization) 14001:2015 was used. With the calculations made, it has been determined that environmental risks are at least as important as occupational health and safety risks. At the same time, it was noted that the measures planned to reduce or control the risks were insufficient for the health of the workers in the field and the environment. At this stage, environmental measures were added to the control measures to be applied in the field and it was seen that the severity parameter could remain low for a longer time by changing the perception in the analysis. The severity parameter remains low in the long run; It is very important as it will prevent the occurrence of larger risks that may arise from environmental risks that show their effect over time. As a result, the integrated risk analysis we created by adding environmental factors to the risk analyzes applied in the operation process; It is anticipated that OHSAS 18001:2007 Occupational Health and Safety Management System and ISO 14001:2015 Environmental Management System will be managed together and will support the legislations created in this regard.

Keywords: *Biogas, Occupational Health and Safety, Landfill, Environmental Risk, Risk Analysis*

1. GİRİŞ

Mevcut çalışmada biyogazdan enerji üreten tesislerin düzenli depolama alanlarında uygulanmakta olan iş sağlığı ve güvenliği (İSG) risk analizlerine çevresel faktörler eklenerek entegre risk analizi hazırlanmıştır. Hazırlanan entegre risk analizinde kullanılan yöntemlerin avantaj ve dezavantajları göz önünde bulundurularak, çalışma ortamları; iş kazaları, meslek hastalıkları ve çevresel açıdan değerlendirilmiş ve entegre risk analizinin mevcut risk analizlerine daha işlevsel ve etkili sonuçlarla katkı sağlaması amaçlanmıştır.

Biyogazdan enerji üreten tesislerin kurulum ve işletim süreçlerinde; bütün işletmelerde olduğu gibi yasal prosedürlerin yerine getirilmesi istenmektedir. Kurulum aşamasında biyo-bozunur atıkların düzenli depolanması ve anaerobik çürütmeye biyogaz eldesini sağlayan bu tesislerin projelendirilmesi 2872 nolu Çevre Kanunu kapsamında değerlendirilmektedir [1]. 2872 nolu Çevre Kanunu kapsamında biyo-bozunur atıkların tanımlanmasıyla Atık Yönetimi Yönetmeliğinde [2], fermente ürünlerin yönetimi ile de Mekanik Ayırma, Biyokurutma ve Biyometanizasyon Tesisleri ile Fermente Ürün Yönetimi Tebliğinde Değişiklik Yapılmasına Dair Tebliğde yerini almaktadır [3]. Yayınlanan bu

tebliğin amaçları doğrultusunda tesis genelinde çalışanlar için iş sağlığı ve güvenliği önlemlerinin alınması yükümlülüğü işletmelere verilmiştir [4]. Böylece kurulumdan işletmeye aktarılan yasal mevzuatlar iş sağlığı ve güvenliği prosedürlerini de kapsar hale gelmiştir. Biyogazdan enerji üreten tesisler 6331 nolu İş Sağlığı ve Güvenliği Kanunu 9. Maddesi uyarınca yayınlanan İş Sağlığı ve Güvenliğine İlişkin İşyeri Tehlike Sınıfları Tebliğinde Değişiklik Yapılmasına Dair Tebliğ kapsamında “Çok Tehlikeli” sınıf olarak tanımlanmıştır [5].

İSG’de çok tehlikeli sınıf olarak tanımlanan ve biyometanizasyon ile çevresel açıdan oldukça önemli olan bu tesislerin kurulum ve işletilmesi sırasında sağlık, güvenlik ve çevre koruma önlemlerinin tam anlamıyla yürütülmesi amacıyla bahsi geçen kanun, yönetmelik ve tebliğlerin birlikte yönetilmesi önerilmektedir. Bu öneriyi desteklemek amacıyla işletmeler için bazı dökümanlar hazırlanmıştır [6]. Hazırlanan dokümanlarla oluşturulan standartların arasında; atık yönetimi, iş sağlığı ve güvenliği ile çevresel problemlere çözüm sunmayı amaçlayan iki temel yönetim sistemi bulunmaktadır [7]. Bunlardan ilki OHSAS 18001:2007 İş Sağlığı ve Güvenliği Yönetim Sistemi, ikincisi ISO 14001:2015 Çevre Yönetim Sistemi’dir. Her iki yönetim sisteminde de tesiste insan ve çevre sağlığını olumsuz yönde etkileyebilecek tehlikeler için risk analizleri gibi uygulanması gereken ortak yöntemlere yer verilmektedir [7]. Risk analizleri; İSG’de proaktif yaklaşımla yönetilirken [8], çevresel alanda sürdürülebilir kalkınmada başarılı olabilmek adına sistematik yaklaşımı benimseyerek kontrol mekanizmasını geliştirmektedir [9]. Bu nedenle yürütülen mevcut çalışmada her iki yönetimin çözüm olarak sunduğu risk analizlerinde biyogazdan enerji üreten tesisin düzenli depolama alanında karşılaşılabilecek risk faktörleri ayrı ayrı hesaplanarak entegre risk analizi oluşturulmuştur. Oluşturulan risk analizinde İSG yönetimi için Fine Kinney metodu, çevre yönetimi için çevresel etki büyüklüğünün hesaplandığı çevresel risk analizi kullanılmıştır.

Çalışmanın yürütüldüğü tesiste biyogazdan enerji üretim süreci iki ayrı tesis ve taşeronlarla gerçekleştirilmektedir. İşletmenin ikinci tesisinde yer alan düzenli depolama sahasında süreç; atığın serilmesi, kompaktörler ile sıkıştırılarak daha önceden hazırlanmış borulama sisteminde atığın toplanması için hazırlanmasını kapsar. Borulama sistemi rigol, anahat, sifon ve kollektörden oluşmaktadır. Rigolün baş tarafında “emme” işlemini, diğer tarafında ise sızıntı suyu deşarjını gerçekleştiren “sifon” adı verilen yapılar bulunmaktadır. Kanalin üzerindeki emme bağlantıları ana toplayıcı istasyonlarına, sifon bağlantıları da ana toplayıcı drenaj sistemine bağlanmaktadır. Sahada gaz toplama istasyonlarında ve emiş hatlarında toplanan gazın jeneratöre iletilmesi için basınç ihtiyacı vardır. Booster denilen basınçlandırıcı yapılar, ana toplayıcı istasyonlarına gelen çöp gazını, istasyonlara bağlı rigollere negatif basınç (emiş) uygulayarak hatların içerisine çekmektedir [10].

İSG için yapılan risk analizleri üretim teknolojisi, çalışan sağlığı, güvenli bir çalışma ortamı sağlanması ve işin verimliliğinin korunması açısından oldukça geniş bir uygulama alanına sahiptir [11]. Analiz sürecinde gerek risklerin belirlenmesi gerekse kontrol önlemleriyle risklerin düşürülmesinde olasılık, şiddet ve frekans değerleri en önemli rolü oynamaktadır [12]. Fine Kinney risk analizi; bu değerlerin aralık olarak geniş tutulması, risklerin proseslerde etkileşimli hesaplanması, kontrol önlemlerinde görev dağılımının sağlanması ve çalışmaya elverişli olması ile sahada daha detaylı bir çalışma imkânı sunması sayesinde en çok kullanılan analiz metodudur [13]. Ancak bu avantajların yanı sıra genel olarak risk analizlerinin çalışan odaklı yapıyor olması ve çevre kirliliğinin etkisini zamanla gösteriyor olması sebebiyle risklerin yeterince düşürülebilmesi gibi önemli dezavantajları bulunmaktadır.

Çevresel risk analizleri gerçekleştirilen faaliyetlerin çevresel etkilerinin belirlenip, çalışma ortamının incelenmesi ve koruyucu tedbirlerin alınması için çevreyi etkileyen bütün faktörler ve bu faktörlerin hava, su, toprak kirliliği, canlılar, bitkiler, estetik ve gürültü gibi etki alanlarının hesaplanması açısından zorunludur [1]. Çevresel etki hesabında 14001:2015 Çevresel Yönetim Sistemi'nde yer alan risk analizi eşitliğindeki etki şiddeti ve olma ihtimali verilerinin kullanılması İSG risk analizindeki verileri destekleyici özellik sağlamaktadır [9]. Bu avantajlarının yanı sıra çevresel risk analizinde belirlenen faktörlerin birden fazla etkiye sebep olması ve işyerinde oluşacak kaza ve acil durumların tam olarak önlenememesi gibi dezavantajları bulunmaktadır [9]. Ancak analiz aşamasındaki kontrol soruları listesi sayesinde algıyı daima yüksek tutarak analizin daha aktif olması sağlanmaktadır [9].

2. MATERYAL VE METOT

Yürütülen mevcut araştırmada düzenli depolama alanına ait risk faktörlerinin İSG ve çevresel açıdan değerlendirilmesiyle her iki yöntem için risk skorları hesaplanmıştır. Risk skor hesabında Fine Kinney ve çevresel risk analizi metodları kullanılmıştır. Skor hesabı saha gözlem raporları ve tesisdeki İSG uzmanlarının görüşleri doğrultusunda yapılmıştır. Risklerin hesaplanmasında somut veri olması açısından ilk önce frekans değerleri belirlenmiştir. Frekans değerlerinin ardından tehlikenin gerçekleşme olasılığı ve bu olasılığı değiştirecek faktörler belirlenmiştir. Şiddet değerleri için en kötü senaryo düşünülerek risk skorları hesaplanmıştır. Son olarak hesaplanan risk skorlarına göre alınacak önlemler belirlenmiştir.

Düzenli depolama tesisinde uygulanan entegre risk analizi; skor hesabı ve kontrol önlemleri sonrası skor hesabı olarak iki ayrı çizelgeyle verilmiştir.

2.1. Fine Kinney ve Çevresel Risk Analizi

Fine Kinney risk analizi uygulamasında öncelikle frekans değeri belirlenmektedir. Frekanstan sonra tehlikenin olasılığı ve son olarak oluşacak risklerin etkilerine göre şiddeti belirlenerek risk skoru hesaplanmaktadır [14].

Fine Kinney parametrelerinin sayısal olarak ifade ettiği değerler Çizelge 1'de açıklanmıştır [14].

Çizelge 1. Fine Kinney Parametre Değerleri.

Olasılık		Şiddet		Frekans	
Skor	Açıklama	Skor	Açıklama	Skor	Açıklama
10	Beklenir, kesin	100	Birden fazla ölümcül kaza	10	Hemen hemen sürekli (Bir saatte birkaç defa)
6	Yüksek, oldukça mümkün	40	Öldürücü kaza, ciddi çevresel felaket	6	Sık (Günde bir veya birkaç defa)
3	Olası	15	Kalıcı hasar, iş kaybı, çevresel engel oluşturma	3	Arasıra (Haftada bir veya birkaç defa)
1	Mümkün fakat düşük	7	Önemli hasar, yaralanma, dış	2	Sık değil (Ayda bir veya birkaç

0,5	Beklenmez fakat mümkün	3	ilkyardım ihtiyacı Küçük hasar, yaralanma, dâhili ilkyardım ihtiyacı, arazi sınırları içinde çevresel zarar	1	defa) Seyrek (Yılda birkaç defa)
0,2	Beklenmez	1	Ucuz atlatma, çevresel zarar yok	0,5	Çok seyrek (Yılda bir veya daha seyrek)

Çizelge 1’den belirlenen parametrelerle hesaplanan risk skoru için Eş. 1’den yararlanılmıştır [15].

$$\text{Risk} = \text{Olasılık}(O) \times \text{Şiddet}(\$) \times \text{Frekans}(F) \quad (1)$$

Fine Kinney risk eşitliğine göre hesaplanan riskler gruplandırılmış ve aralık değeri olarak tanımlanmıştır. Tanımlanan risklerin değerlendirilmesi sahada alınması gereken önlemler hakkında bilgi verecek nitelikte belirlenmiştir [14].

Fine Kinney risk aralık değerleri Çizelge 2’de verilmiştir [14].

Çizelge 2. Fine Kinney Risk Değerlendirmesi.

Fine Kinney Risk Skoru			
Risk Değeri	Risk Derecesi	Değerlendirme	
A	400<R	Tolerans gösterilemez risk	Hemen gerekli önlemler alınmalı/ iş durdurulmalı
B	200<R<400	Esaslı risk	Kısa sürede iyileştirilmeli
C	70<R<200	Önemli risk	Plan doğrultusunda yıl içinde iyileştirilmeli
D	20<R<70	Olası risk	Gözetim altında tutulmalı
E	R<20	Önemsiz risk	Önem öncelikli değil

Çevresel riski oluşturan parametrelerde frekans değeri bulunmamaktadır. Ancak sahada çevresel açıdan riskin olma ihtimali İSG parametrelerinden frekans değerleriyle örtüşmektedir. Bu nedenle çevresel risk için seçilecek olasılık değerinde Fine Kinney frekans değerlerine karşılık gelen olma ihtimali değerleri kullanılmıştır. Çevresel etki şiddeti ise yine oluşabilecek zarara göre seçilmiştir. Riskin gerçekleşme ihtimali düşük olsa bile şiddetin fazla seçildiği durumlarda risk; “yüksek” olarak tanımlanmaktadır. Riskin yüksek olması ise olayın çevre boyutunun önemli olduğu anlamına gelmektedir [9].

Çevresel risk hesabında Eş. 2’den yararlanılmıştır [16].

$$\text{Çevresel Risk}(\text{ÇR}) = \text{Etki Şiddeti}(E) \times \text{Olma İhtimali}(O) \quad (2)$$

Eşitlikteki parametrelerin sayısal olarak ifade ettiği değerler Çizelge 3’te açıklanmıştır [16].

Çizelge 3. Çevresel Risk Parametre Değerleri.

Etki Şiddeti		Olma İhtimali	
Çok Yüksek	20	Günlük	5
Yüksek	15	Haftalık	4
Orta	10	Aylık	3
Düşük	5	6 Aylık	2
Önemsiz	1	Yıllık	1

Çevresel risk parametreleriyle hesaplanan riskler gruplandırılarak aralık değerleri tanımlanmıştır. Tanımlanan risklerin değerlendirilmesi sahada alınması gereken önlemler hakkında bilgi verecek nitelikte belirlenmiştir [16].

Çevresel risk aralık değerleri Çizelge 4’te verilmiştir [16].

Çizelge 4. Çevresel Risk Değerlendirmesi.

Çevresel Risk Skoru			
Risk Değeri	Risk Derecesi	Değerlendirme	
A	$100 \leq R < 61$	Çok yüksek	Acil önlem alınmalı
B	$60 \leq R < 29$	Yüksek	Çabuk müdahale edilmeli
C	$29 \leq R < 11$	Dikkate değer risk	Önlem alınmalı
D	$10 \leq R < 1$	Kabul edilebilir risk	Tedbir gerekmebilir dikkatli olunmalı

2.2. Düzenli Depolama Alanında Entegre Risk Analizi Uygulaması

2.2.1. Risk skoru hesabı

Çalışmaya konu olan tesiste depolama havuzuna atık besleme gün içinde birkaç defa yapılmaktadır. Bu durum İSG risk parametrelerinden frekansın belirlenmesinde önemli bir etkidir. Frekans değerini belirlerken mevsimsel şartlar ve havuzun doluluk oranı gibi faktörlere de dikkat edilmelidir. Dolayısıyla atık besleme aralığı, mevsimsel şartlar ve doluluk oranına bağlı olarak frekans ilk beş etki için Çizelge 1’den 6 olarak seçilmiştir. Burada atıkların havayla veya birbiriyle reaksiyon oluşturma sıklığı ve bekleme süresinin fazla olabilmesi durumu için altıncı ve yedinci etkilerde frekans Çizelge 1’den sırasıyla 3 ve 2 olarak seçilmiştir.

Olasılık değeri için havuzun sızdırmazlığı, yıllık kontrollerinin yapılıp yapılmadığı, atık besleme işleminin kontrollü olup olmadığı, reaksiyon kaynaklı koku problemi ve sahanın deprem bölgesinde bulunup bulunmadığı gibi durumlar değerlendirilmektedir. Çalışmanın yürütüldüğü tesiste depolama havuzu sızdırmaz olarak inşa edilmiş olup yıllık kontrolleri yaptırılmaktadır. Sürekli besleme ve reaksiyona karşı biyofiltreler kullanılmaktadır. Dolayısıyla bu alanda ilk altı etki için olasılık değeri

Çizelge 1'den 3 olarak seçilmiştir. Bekleme süresi etkisi için ise olasılık Çizelge 1'den 6 olarak seçilmiştir.

Bu alanda ölümcül kaza ve çevresel riskler söz konusu olduğu için şiddet Çizelge 1'den 40 olarak seçilmiştir.

Çevresel risk skoru hesabında ise mevcut tedbirler doğrultusunda sızıntı suyu, taşma, dökülme ve reaksiyona karşı olasılık Çizelge 3'den 3 olarak seçilmiştir. Ancak koku probleminin baskın olduğu dördüncü ve yedinci etkiler için olasılık Çizelge 3'den 5 olarak seçilmiştir.

Etki şiddeti çevresel zararın yüksek olması nedeniyle Çizelge 3'den 20 olarak seçilmiştir.

Depolama havuzu için seçilen değerler verilen eşitliklerde yerine yazılarak hesaplanmış ve entegre risk analizinin birinci bölümü olan risk skorları hesabı Çizelge 5'te verilmiştir.

Çizelge 5. Risk Skorları Hesabı.

Entegre Risk Değerlendirme Formu				Risk Değerlendirme								
				Fine Kinney Risk Skoru				Çevresel Risk Skoru				
No	Tehlike	Risk	Etki Alanı	O	Ş	F	R	Mevcut Durum (A,B,C,D,E)	E	O	R	Mevcut Durum (A,B,C,D)
				Risk Skoru					Risk Skoru			
1	Sızdırmaz özellikte olmaması	Sızıntı suyu	Çevre kirliliği	3	40	6	720	A	20	3	60	A
2	Aşırı dolum uyarı levhalarının olmaması	Taşma, dökülme	Çalışana ve çevreye toksik etki	3	40	6	720	A	20	3	60	A
3	Rigol, anahat ve deşarj sistemlerinin zamanla yıpranması	Sızıntı suyu ve koku	Çalışana ve çevreye toksik etki	3	40	6	720	A	20	3	60	A
4	Anaerobik çürütme	H ₂ S	Çevre kirliliği, çalışana toksik etki	3	40	6	720	A	20	5	100	A

5	Depolama alanının sevk araçları için kolay ulaşılabilir olmaması	Taşma, dökülme	Çevre kirliliği, çalışana toksik etki	3	40	6	720	A	20	3	60	A
6	Atıkların hava veya birbiriyle reaksiyona girmesi	Yangın, parlama ve patlama	Yaralanma, can kaybı ve çevre kirliliği	3	40	3	360	B	20	3	60	A

Çizelge 5. (Devam) Risk Skorları Hesabı.

Entegre Risk Değerlendirme Formu				Risk Değerlendirme									
				Fine Kinney Risk Skoru				Çevresel Risk Skoru					
No	Tehlike	Risk	Etki Alanı	O	Ş	F	R	E	O	R	Mevcut Durum (A,B,C,D,E)	Risk Skoru (Mevcut)	Mevcut Durum (A,B,C,D)
				Risk Skoru				Risk Skoru (Mevcut)					
7	Bekleme süresinin fazla olması	Koku, kimyasal gaz çıkışı ve egzoz gazı birikmesi	Çevre kirliliği ve kronik toksikasyon	6	40	2	480	A	20	5	100	A	A

2.2.2. Kontrol önlemleri sonrası skor hesabı

Düzenli depolama alanında sızıntı suyu başta olmak üzere kentsel atık kaynaklı koku, aşırı dolum kaynaklı taşma ve dökülme gibi riskler söz konusudur. Bu riskler için depolama alanının sızdırmaz özellikteki yalıtım malzemeleriyle yapılması ve olası sızıntıya karşı gözlem altında tutulmasını sağlayacak toprak ve yeraltı su analizlerinin yapılması gerekmektedir. Sahadaki koku problemi için biyofiltreler ve pH düzenleyici teknolojilerin kullanılması önerilmektedir [17]. Bu tür teknolojilerin düzenli olarak emisyon ölçümleriyle izlenmesi sağlanmalıdır. Depolama alanının tasarlanırken atık getiren sevk araçları için kolay ulaşılabilir olması ve taşma riskine karşı bariyerli olarak inşa edilmesi gerekmektedir. Depolama alanlarında atık besleme sürekli yapıldığı için doluluk hakkında bilgi vermesini sağlayan uyarı ve otomasyon sistemleriyle kontrol edilmelidir. Depolanmış atıkların üzeri örtü toprağı ile örtülmeli, getirilen atıklar reaksiyon sonucu yangın riskine karşı ayrıştırılmalıdır. Bunun için burada çalışan personele atıkların ayrıştırılması hakkında eğitimlerin verilmesi sağlanmalıdır. Aynı zamanda bu alanda düzenli olarak periyodik bakım ve onarım yaptırılması, çalışanlar için sağlık kontrollerinin rutin olarak yapılması, uygun kişisel koruyucu donanım (KKD) olarak gözlük, eldiven ve iş ayakkabısı verilerek kullanılması ve gerekli eğitimlerin verilmesi sağlanmalıdır [18].

İSG ve çevresel açıdan belirlenen önlemlerle yeniden yapılan skor hesabında kullanılan parametre değerlerinin dolayısıyla risk skorlarının düştüğü görülmektedir. Örneğin depo tabanlarının doğal ve sentetik özellikteki depreme dayanıklı malzemelerle kaplanması, yıllık periyodik kontrollerinin yaptırılması ve önerilen toprak ve su analizleriyle sahanın izlenmesi sızıntı riskini önleyerek buradaki risk skorunun İSG’de 40’dan 15’e, çevresel risk analizinde 20’den 15’e düşürülmesini sağlamaktadır. Burada parametrelerin daha düşük seçilememesinin sebebi deprem ve sel gibi doğal felaketlerle sızıntı ve taşma ihtimalinin yanı sıra atığın kimyasal içeriğinden dolayı ekolojik etkisinin de devam etmesidir. Düzenli depolama alanında belirlediğimiz bütün etkilere uyguladığımız entegre yaklaşımla hesaplanan yeni risk skorları; sahanın sürekli gözlem altında tutulması gerektiğini ve risklerin halen dikkate değer olduğunu vurgulamaktadır. Entegre risk analizi için önerilen İSG ve çevresel önlemlerle yeniden hesaplanan risk skorları sahada risk aksiyon planı olarak adlandırılmaktadır. Entegre risk analizimizin ikinci bölümü olan risk aksiyon planı Çizelge 6’da verilmiştir.

Çizelge 6. Kontrol Önlemleri Sonrası Skor Hesabı.

Kontrol Önlemleri Düzeltilici Önleyici Faaliyet/Tavsiye No	Risk Aksiyon Planı									
	Fine Kinney Risk Skoru				Durum (Kontrol Edilen)	Çevresel Risk Skoru			Durum (Kontrol Edilen)	
	O	Ş	F	R		E	O	R		
	Planlanan Risk				Planlanan Risk					
1	Depo tabanlarının doğal ve/veya sentetik özellikteki, depreme dayanıklı malzemelerle kaplanarak geçirimsiz olmaları sağlanmalıdır. Depo tabanının yıllık periyodik kontrolleri yaptırılmalıdır.	1	15	3	45	D	15	2	30	C
2	Depolama alanının doluluk oranı hakkında uyarı sistemleri bulundurulmalı ve sistem otomasyon olarak tasarlanmalıdır.	1	15	3	45	D	15	2	30	C
3	Sürekli kontrol edilmeli, periyodik bakım- onarımı, toprak ve emisyon ölçümleri düzenli yaptırılmalı ve çalışana uygun KKD temin edilmelidir.	1	15	3	45	D	15	2	30	C

4	Biyofiltre ve pH düzenleyiciler kullanılmalı, periyodik bakım onarımları yaptırılmalı, anlık gaz ölçümleri yaptırılmalı ve uygun KKD temin edilmelidir.	1	15	3	45	D	15	4	60	B
5	Depolama alanı sevk araçları için kolay ulaşılabilir bir yerde yapılmalı, sahanın çevresi bariyerli olarak inşa edilmeli ve sürekli kontrol edilmelidir.	1	15	3	45	D	15	2	30	C

Çizelge 6. (Devam) Kontrol Önlemleri Sonrası Skor Hesabı.

Kontrol Önlemleri Düzeltici Önleyici Faaliyet/Tavsiye No	Risk Aksiyon Planı									
	Fine Kinney Risk Skoru				Durum (Kontrol Edilen)	Çevresel Risk Skoru			Durum (Kontrol Edilen)	
	O	Ş	F	R		E	O	R		
6	Atıkların üzeri örtü toprağı ile örtülmeli ve karışık atıklar ayrıştırılmalıdır. Atık eğitimi verilmeli, personel için maske, gözlük, eldiven ve uygun iş ayakkabısı temin edilmelidir. İç denetimler planlanmalıdır.	1	15	2	30	D	15	2	30	C
7	Personele uygun KKD kullanılmalı, periyodik sağlık kontrolleri yaptırılmalı, düzenli olarak emisyon ve anlık gaz ölçümleri yapılmalıdır.	3	15	2	90	C	15	4	60	B

Çizelge 6'dan anlaşıldığı üzere düzenli depolama alanında uygulanmış olan entegre risk analizinde düşürülmesi planlanan risk skorlarında şiddetin çevresel önlemlerle azaltılabildiği görülmektedir. Bununla birlikte etkisini zamanla göstermekte olan çevresel risklere karşı alınan önlemlerle, düşürülen risk skorunun uzun süre düşük kalması da mümkün olacaktır. Çünkü çevresel önlemler sahada sürekli olarak dikkate değer algı oluşturarak prosesin gözlem altında tutulmasını ve raporlanmasını sağlayarak mevcut risklerin zamanla oluşmasını durduracaktır.

3. SONUÇLAR

Yapılan bu çalışmada, biyogazdan enerji üreten tesislerde iş kazaları, meslek hastalıkları ve çevresel etkilere neden olabilecek risk faktörleri değerlendirilmiştir. Değerlendirme sırasında İSG ve çevre açısından risk skorları ayrı ayrı hesaplanmıştır. Ayrıca İSG için alınacak önlemlere çevresel önlemler de eklendiğinde etki ve şiddetin dolayısıyla risk skorunun düştüğü ve daha uzun vadede düşük kalabileceği görülmüştür. Çünkü sahanın çevresel önlemlerle sürekli izlenmesi sağlanmakta ve risk algısı azalsa bile iç denetimlerle kontrol mekanizması sağlanarak güncel tutulmaktadır. Böylece genelde çalışan odaklı yürütülen İSG risk analizleri ile genelde kurulum aşamasında yürütülen çevresel yönetimin birlikte değerlendirilebileceği entegre risk analizinin; çalışan, çevre ve proses arasında kurduğu etkin yaklaşımla daha güvenli bir çalışma ortamı ve bu ortamın sürekliliği sağlanmış olacaktır.

Sonuç olarak, entegre risk analizi; OHSAS 18001:2007 İş Sağlığı ve Güvenliği Yönetim Sistemi ile ISO 14001:2015 Çevre Yönetim Sisteminin amaçları doğrultusunda bu iki sistemin birlikte yönetilmesine olanak sağlayacaktır. Aynı zamanda bu konuda yayınlanan mevzuatları destekleyerek başta yenilenebilir enerji kaynağı olarak kullanılan biyogazdan enerji üreten tesislerdeki çalışma ortamlarında sağlık ve güvenlik açısından sağlayacağı süreklilikle oldukça önemli faydaları da beraberinde getirecektir.

4. TARTIŞMA

Bu çalışmada, faaliyet gösteren işletmelerde yaygın olarak kullanılan Fine Kinney risk analizi metoduna çevresel faktörler eklenerek yeni bir risk analizi hazırlanmıştır. Hazırlanan entegre risk analizinde çalışan, proses ve çevresel kaynaklı risk faktörleri incelenmiş ve entegre risk analizinin mevcut analizlere katkı sağlayacağı saptanmıştır.

TEŞEKKÜR

Araştırmamızın uygulama aşamasında mesleki deneyimleriyle yardımlarını esirgemeyen B Sınıfı İş Güvenliği Uzmanı Talha KAYA'ya teşekkür ederiz.

KAYNAKÇA

- [1] Çevre Kanunu. (1983,11 Ağustos). T.C. Resmi Gazete (Sayı: 18132).
- [2] Atık Yönetimi Yönetmeliği. (2015,02 Nisan). T.C. Resmi Gazete (Sayı: 29314).
- [3] Atıkların Düzenli Depolanmasına Dair Yönetmelik. (2010, 26 Mart). T.C. Resmi Gazete (Sayı: 27533).
- [4] Mekanik Ayırma, Biyokurutma ve Biyometanizasyon Tesisleri ile Fermente Ürün Yönetimi Tebliğinde Değişiklik Yapılmasına Dair Tebliği. (2017, 10 Ekim). T.C. Resmi Gazete (Sayı: 30137).

- [5] İş Sağlığı ve Güvenliğinde İşyeri Tehlike Sınıfları Tebliğinde Değişiklik Yapılmasına Dair Tebliğ. (2013, 29 Mart). T.C. Resmi Gazete (Sayı: 28602).
- [6] ISO-ISO/TC 255-Biogas. (2022, 04 Ocak). Erişim adresi: <https://www.iso.org/committee/617083>.
- [7] Bilici, E.N. (2019). İş Sağlığı ve Güvenliği Yönetim Sistemlerinin Biyogaz Tesisinde Uygulanması, Yüksek Lisans Tezi, Üsküdar Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, İstanbul, 149s.
- [8] İş Sağlığı ve Güvenliği Kanunu. (2012,06 Haziran). T.C. Resmi Gazete (Sayı:28339).
- [9] İstanbul Sanayi Odası, (2008). Çevre Yönetim Sistemi Rehberi. İstanbul Sanayi Odası Yayınları, Çevre Şubesi, İstanbul, 94. Erişim adresi: https://www.iso.org.tr/sites/1/upload/files/cevre_yonetim_sistemi_rehberi-100.pdf.
- [10] Altınbaş, M., Öztürk İ. (2021), Biotrend Atık ve Enerji Tesislerinin Teknik Değerlendirme Raporu. İstanbul Teknik Üniversitesi, İnşaat Fakültesi, İstanbul, 167, 10. Erişim Adresi: <https://www.tebyatirim.com.tr/medium/document-file-298.vsf>.
- [11] Karamık, S., Şeker, U. (2015). İşletmelerde iş güvenliğinin verimlilik üzerine etkilerinin değerlendirilmesi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 3 (4), 575-584.
- [12] Risk Değerlendirme Standartları. (2022, 12 Şubat). Erişim adresi: https://www.ktu.edu.tr/dosyalar/16_00_00_5d20f.pdf.
- [13] Eskiömeroğlu, B. (2018). Tam teşekküllü spor komplekslerinin risk analizlerinin Fine Kinney ve 5x5 L Matris yöntemleri ile yapılarak karşılaştırılması, İstanbul Gedik Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 210s.
- [14] Fine- Kinney Metodu. (2022, 03 Şubat). Erişim adresi: https://www.nurdogan.net/finekinney_dosyalar/Fine_Kinney_Parametre_ve_Ornek.pdf.
- [15] Göreke, C., Kitiş, Ş., ve Topal, A., (2021). Cam şekillendirme tesislerinde kesim hattında iş sağlığı ve güvenliği risklerinin değerlendirilmesi, İSG Akademik Dergisi, 3 (1), 47-69.
- [16] Çevre Yönetim Sistemi Risk Analizi Nedir? Nasıl Yapılır? (2022, 28 Ocak). Erişim adresi: <https://www.isokalitebelgesi.com/iso-14001-cevre-yonetim-sistemi-risk-degerlendirme-analizi-nedir-nasil-yapilir>.
- [17] Akbulut, Z., Kara, G., ve Topak, A.N. (2018). Türkiye'deki atıksu arıtma tesislerinde koku problemleri, Ulusal Çevre Bilimleri Araştırma Dergisi, 1 (4), 185-188.
- [18] Göreke, C., Kitiş, Ş. ve Yalçın, Y., (2021). Biyogazdan elektrik enerjisi üretiminin iş sağlığı ve güvenliği açısından incelenmesi ve değerlendirilmesi, Mühendislik Alanında Araştırma ve Değerlendirmeler. Ankara: Gece Kitaplığı, sf. 43-65.



ARAŞTIRMA MAKALESİ (Research Article)

AUGMENTED REALITY APPLICATIONS ON QUARRIES AND MINES

Kaan ERARSLAN*

Kütahya Dumlupınar University, Engineering Faculty, Mining Engineering Department, Kütahya, Turkey.
kaan.erarslan@dpu.edu.tr ORCID: 0000-0002-1875-4009

Geliş Tarihi:17.01.2022

Kabul Tarihi:04.02.2022

ABSTRACT

Augmented reality (AR) is, relatively, one of the newest techniques in visualization technologies, which began to be developed in the 1990s. AR can be expressed as positioning models in natural life environments by taking them out of the computer. A well-known and common approach is modeling in the computer environment and making applications. There are various software developed for this purpose. In augmented reality, it is possible to create these models in the same space with life, participate in these models, and intervene. The other connected issue is the excellent value of 3D visualization for the earth sciences because seeing provides a better understanding. In this study, augmented reality applications were implemented using photogrammetric models prepared for quarries and open pit and underground mines located in different world regions to enhance the visualization perception and interaction. Spatial and dimensional unity, an advanced level, and quality in visualization were provided for the models of quarries and mines with the mobile application technique. The applications also contribute to and are samples of the digital transformation concept.

Keywords: *Augmented Reality (AR), Mobil Applications of AR, Earth Sciences, Quarry, Open Pit Mine, Underground Mine*

MADEN VE TAŞ OCAKLARININ GÖRÜNTÜLENMESİNDE ARTIRILMIŞ GERÇEKLIK

ÖZ

Artırılmış gerçeklik, 1990'larda geliştirilmeye başlanan, görüntüleme teknolojileri içinde göreceli olarak en genç tekniklerden biridir. Görüntülerin bilgisayardan çıkararak hayatın içinde konumlandırılması olarak ifade etmek mümkündür. Bilgisayar ortamında modelleme ve bunların üzerinden uygulamalar yapmak yaygın bir yaklaşımdır. Bu amaçla geliştirilmiş dünya çapında yazılımlar mevcuttur. Artırılmış gerçeklikte, bu modellerin hayatla eş mekânda oluşturulması, bu modellerin içinde yer almak ve müdahale etmek mümkündür. Bir diğer husus, yer bilimlerinde 3B görüntülemenin mühendislik değeri yüksektir. Zira görmek daha iyi anlamaya katkı sağlamaktadır. Bu çalışmada, daha geliştirilmiş bir görüntüleme seviyesi elde etmek için, dünyanın değişik bölgelerindeki gerçek taş ocağı, açık ve yeraltı maden ocakları için geliştirilen fotogrametrik modeller kullanılarak artırılmış gerçeklik uygulamaları yapılmıştır. Mobil uygulama tekniği ile taş ocağı ve maden ocaklarının görüntülerinde mekânsal ve boyutsal birliktelik, daha üst düzey ve kalitede bir

görüntüleme imkânı sağlanmıştır. Uygulamalar, dijital dönüşüm kavramına katkıda bulunmakta ve örnek teşkil etmektedir.

Anahtar kelimeler: *Artırılmış Gerçeklik (AG), AG ile Mobil Uygulamalar, Yer Bilimleri, Taşocağı, Açık Ocak Madenleri, Yeraltı Madenleri*

1. INTRODUCTION

1.1 Augmented Reality (AR)

While augmented reality (AR) technology has improved in the last ten years, its potential for cognitive education and power for better understanding the third dimension has been studied and examined in detail [1-5]. Today's developments show that AR will cover all areas of life with similarities that we can see in fictional science movies. The disciplines such as economy, commerce, education, military, social communication, tourism, various industrial fields, etc., are in the scope of AR [6-7]. Yılmaz and Gökaş [8] give a detailed review of AR applications in education which is also related to all others.

Various elements such as two-dimensional (2D) and three-dimensional (3D) visualization, sounds, texts, video, animation, navigation, web access, communication, holographic environments can be embedded and utilized in AR technology [9-10]. With its cross-platform feature, the software developed in this area can switch to computer, internet, virtual reality, augmented reality, and mobile application environments [11-12].

1.2 AR Usage Areas

The enhanced technological features of AR show that it has and will have a sustainable and scalable character. Due to these properties, it is understood that it has the potential to be used in almost every field of daily life and will have an increasing economic volume. [13].

In earth sciences and mining, the visualization of resources that are unseen assets is of great importance. Modeling both underground models and production processes is an application area for augmented reality technology [14-15].

1.3. Photogrammetry

Photogrammetry is another approach that has recently increased use in 3D modeling technology. Its simple definition is to process successive photographs and obtain photorealistic models of objects, land, and whatever the asset is [16]. It has a wide application field, including topographic mapping [17], mining [18], and geology [32]. Data cloud is obtained by successive photographs taken in a brief period and from different angles. Drones equipped with high-quality optical objectives are utilized for photo-scanning the area which is the subject of the process. Satellites, heights, angles, distances, correlation stations are critical components of the process, which is highly complicated [19-23].

1.4. Computer Software for Augmented Reality

The augmented reality process requires a couple of software use. The initial work is to prepare the 3D model of the object. This stage is carried out by photogrammetry or 3D modeling software. The next step is realized by implementing some engines like Unity 3D [24] or Unreal Engine [33]. Unity 3D, one of the two most popular augmented reality software, is relatively practical and suitable for most

computers, while Unreal Engine requires more robust configurations. Besides, some software such as Vuforia has special utilities for augmented reality applications and cooperates with Unity 3D and Unreal Engine. AutoCAD, 3D Studio Max, Maya, Blender, Z-Brush, Photoshop, Illustrator, etc., are the software, especially for material, animation, and object preparation.

1.4.1 Software for the photogrammetric modeling

According to the object's size or land, scanning instruments from smartphones to drones can be used. A group of photographs, in other terms, data cloud, needs special software for complex computations and long processing times to produce a 3D model that can be visualized in a computer environment. Pix4D, AgiSoft, MicMac, Meshroom, 3DF Zephyr, Carlson, Photo Capture, etc., are some software to obtain photogrammetric models.

1.4.2 Software for augmented reality

Major software for augmented reality are Unity 3D and Unreal Engine, also known as game engines. These engines are the most popular and used AR and virtual reality (VR) platforms. The primary advantage and feature is the ability to switch applications to different platforms, which makes them cross-platform software. This means that any application can be adapted to PC, Web, mobile, VR, AR, or game station platforms (Fig.1). VR and AR applications need related equipment such as VR and AR glasses, and mobile applications are implemented on mobile phones or tablet computers.

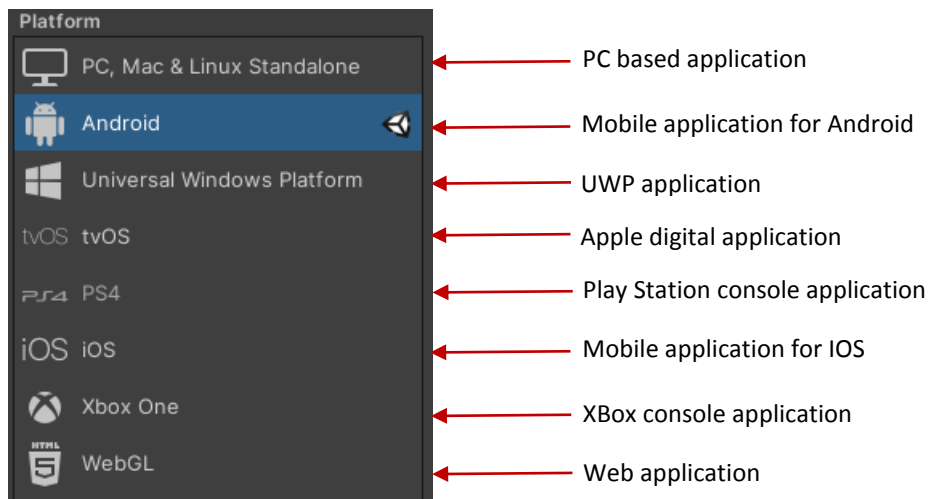


Figure 1. Cross-platforms included in Unity 3D.

Although Unity and Unreal Engine have their AR packages, specialized software such as Vuforia can also be considered to obtain an AR visualization.

This study has developed AR applications before earth sciences and mines. The photogrammetric models of quarries and open and underground mines from different countries are used for augmented

reality applications. The mobile phone is the instrument used to have photo-realistic models and visualize them in the same natural environment.

2. AUGMENTED REALITY APPLICATION ON QUARRIES AND MINES

In this study, photogrammetric 3D models of 2 quarries, one open-pit mine and one underground mine from different geographies of the world, have been utilized for augmented reality applications. The models are obtained from Sketchfab assets, which are the output of drone scans. Some of the file types of the models are OBJ, FBX, DAE, GLB. Unity 3D [24] has been utilized to obtain augmented reality applications. AR Core, AR Foundation, or software such as Vuforia could be employed at this stage. Here, Vuforia is being used for AR applications for simplicity and practicality.

2.1. Photogrammetric models

Photogrammetry has a rising usage trend for 3D modeling. The method provides photo-realistic models using drone camera scanning/searching specific patterns (Fig.2).

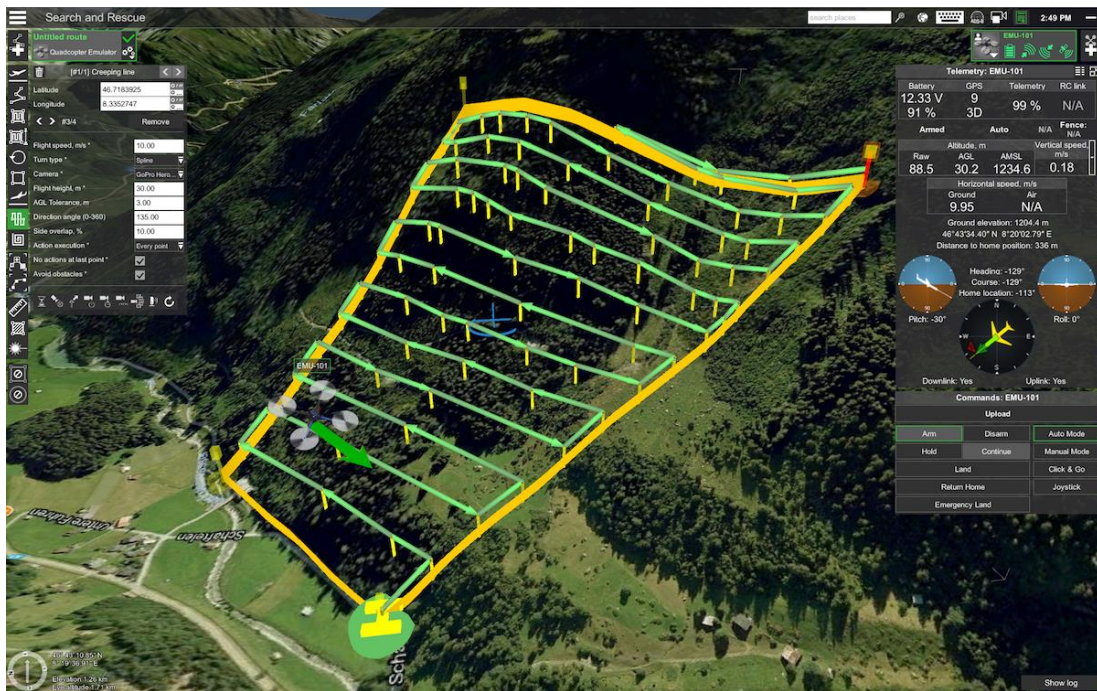


Figure 2. Drone search pattern [25].

Consecutive photographs are processed in software such as Pix4D, AgiSoft, MicMac, Meshroom, 3DF Zephyr, Carlson, Photo Capture, etc., to have data cloud and 3D model.

2.2. Vuforia

One of the most advanced and widely used augmented reality software is Vuforia of PTC [26]. The software is compatible with Unity 3D and cooperates with it. 3D models are transported from the

computer screen to an image that acts like a QR-code. Besides a natural environment independent of any image marker, the model can also be visualized on the ground plane.

3. AR APPLICATIONS FOR QUARRIES AND MINES

In the study, one open-pit mine, one underground mine, and two quarries are utilized for AR applications. The AR instantiations are taken in the university department hall. Photogrammetric models are obtained from Sketchfab [27], and augmented reality is realized by Unity 3D and Vuforia. The underground mine is Grube Theresia, Morshausen, Germany, the open-pit mine is Rawang Mine, Malaysia, and the quarries are Lyttleton, New Zealand, and PPC's KGale, Botswana.

3.1. Grube Theresia, Morshausen, Germany

The photogrammetric model, including underground gallery design, has been utilized with Unity 3D and Vuforia combinations [28]. The topography takes place in the model, and additionally, the underground mine design is added (Fig. 3-4).



Figure 3. AR application in the department hall for Grube Theresia Mine terrain [28].

3.2. Rawang Quarry Mine, Malaysia

The photogrammetric model is provided by Aerial-Craft [29]. Mobile AR application enables observing the mine outside the computer (Fig. 5-6).

3.3. Lyttleton Quarry, New Zeland

The third application is carried out for Lyttelton Quarry, New Zealand [30]. The quarry AR application provided a better visualization on the ground (Fig. 7-8).

3.4. PPC KGale, Botswana

An active quarry in Botswana is provided by Premier Mapping again [31]. The AR model is obtained similarly; Unity 3D and Vuforia (Fig. 9-10).



Figure 4. AR app for Grube Theresia underground mine galleries, Morshausen, Germany [28].

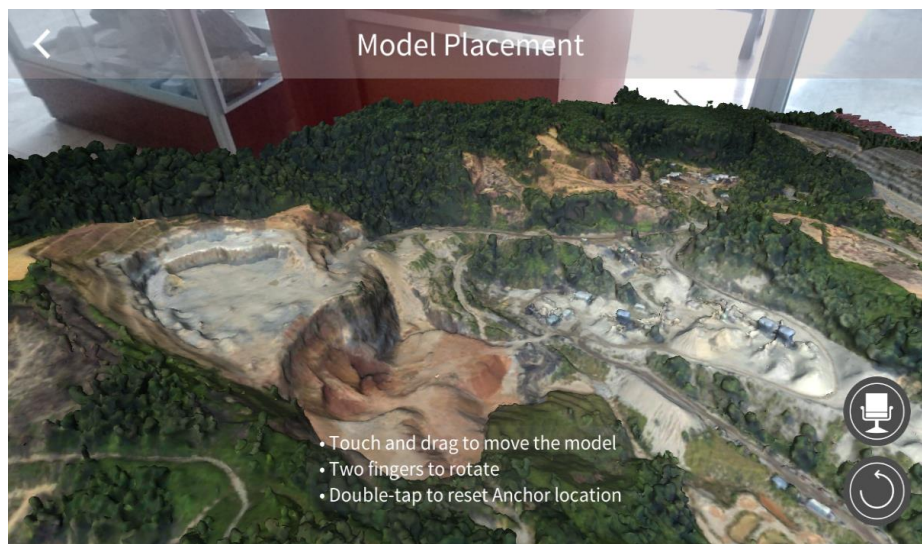


Figure 5. AR app in the department hall for Rawang open pit, Malaysia [29].

Erarслан, K., Journal of Scientific Reports-B, Sayı 3, 13-24, Haziran 2021.
Erarслан, K., Journal of Scientific Reports-B, Number 3, 13-24, June 2021.

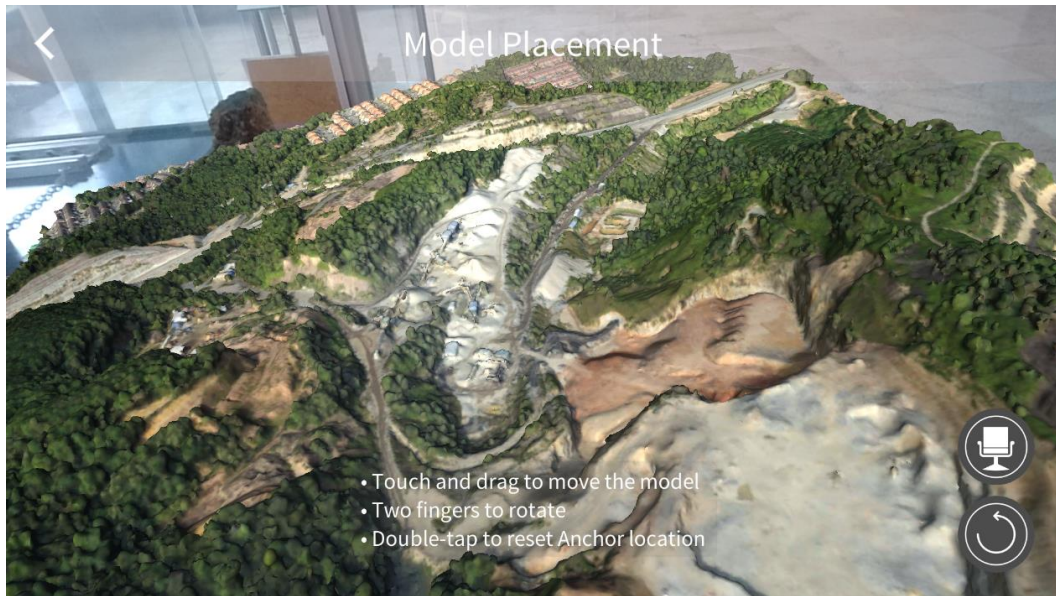


Figure 6. AR app for Rawang open pit quarry, Malaysia [29].

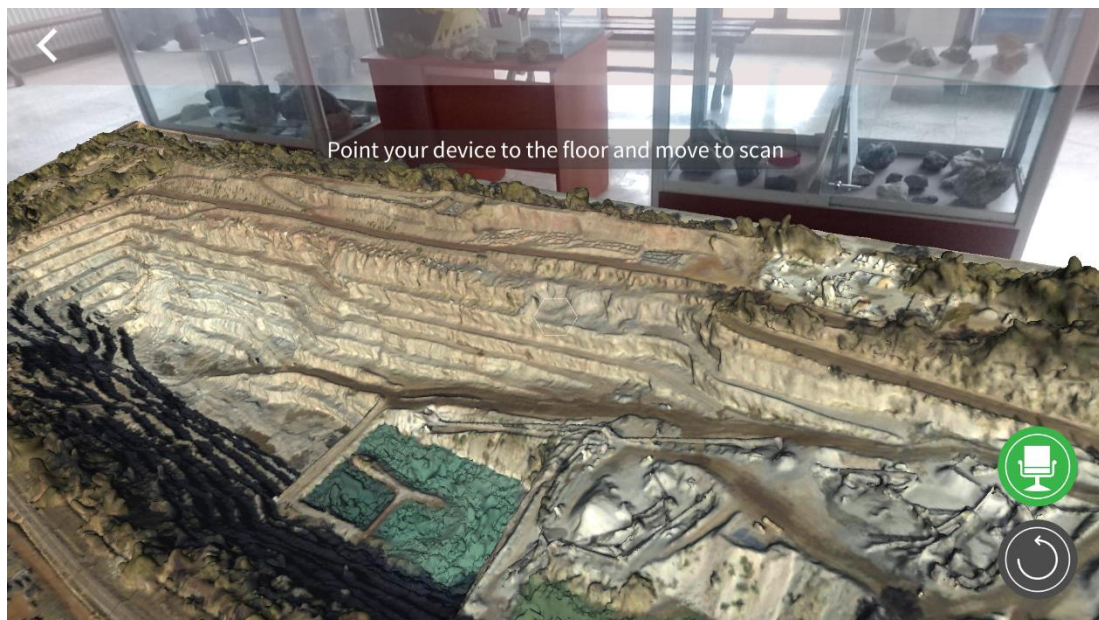


Figure 7. AR app in the department hall for Lyttleton Quarry, New Zealand [30].

Erarслан, K., Journal of Scientific Reports-B, Sayı 3, 13-24, Haziran 2021.
Erarслан, K., Journal of Scientific Reports-B, Number 3, 13-24, June 2021.

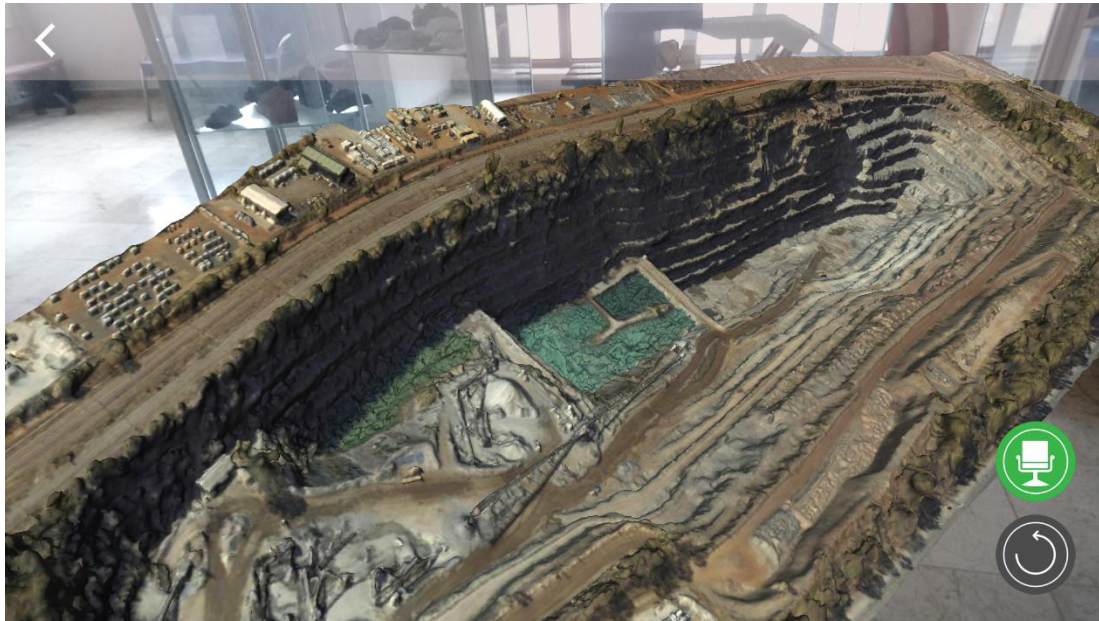


Figure 8. AR app for Lyttleton Quarry in New Zealand [30].

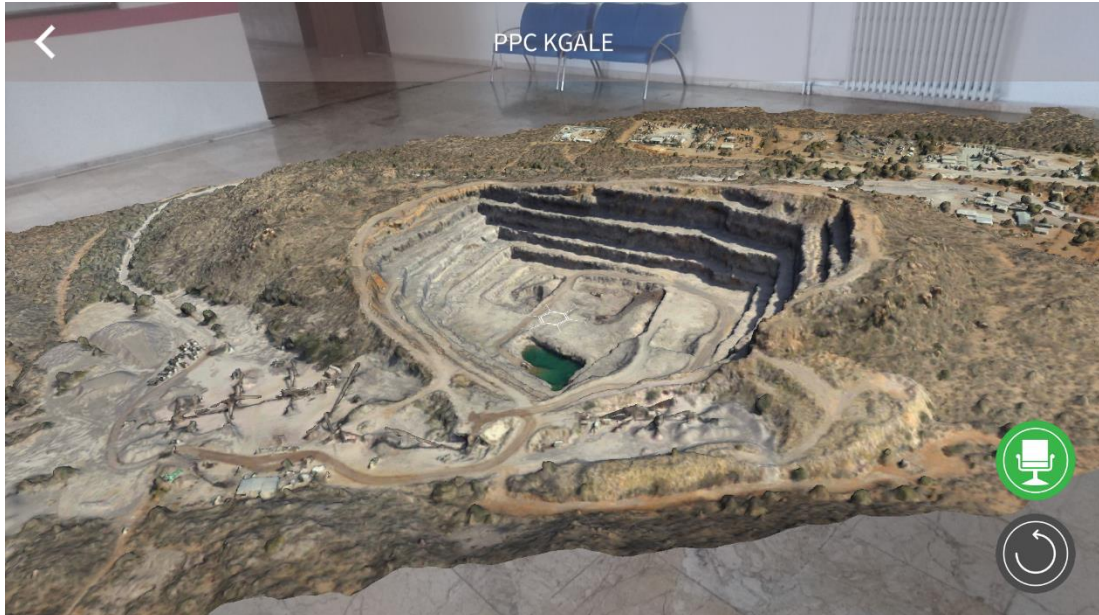


Figure 9. AR app in the department hall for PPC's KGale Quarry, Botswana, Africa [31].



Figure 10. ARR app for PPC's KGale Quarry in Botswana, Africa [31].

All applications have the utility to control the models by fingers. Rotation, scaling, and dragging actions are performed on mobile instruments. They can appear on any ground with their photo-realistic existence and are manipulated to observe from different directions and with different sizes.

4. DISCUSSION

Augmented reality is a qualified tool for observing computer-aided digital designs in the environment we live in. The fact that visual models go out of the computer screen, and that 3D objects can be examined in our environment, distinguishes it from other methods. There may be difficulties in understanding and comprehending some mine sites partially or as a whole, due to their size and complex structure, in 3D. It is seen that AR application for academic studies, modelling and project development processes will serve both in education and technical evaluations in the course of better understanding and cognitive education. In this study, photogrammetric models of four mines and quarries were used with AR applications. The results obtained in the faculty environment have shown that it is possible to take part in the application areas, to wander around, and to examine them from different dimensions and angles with AR models. The study reveals that AR applications can contribute and underpin better understanding complex structures and serve cognitive training.

5. CONCLUSION

In this study, augmented reality, a relatively younger visualization technology, has been utilized to obtain more realistic 3D visuals for the quarries and the mines from Germany, New Zealand, Malaysia, and Botswana. The photogrammetric models of real mines and quarries have been used in the applications by implementing Unity 3D and Vuforia software. The mobile phone has been employed as an instrument to produce 3D AR outputs. Besides visualization, interaction with the

models to rotate, drag, and scale is also possible. All the visual results have been obtained in the university environment.

The study provides an application sample enhancing the level of visualization for earth sciences and the mining industry. It contributes to the digital transformation in the visualization aspect. The results reveal that AR with photogrammetry provide a better and more qualified visual output which is important for earth sciences and mining as 3D thinking and observation are crucial.

ACKNOWLEDGEMENT

The author acknowledges the photogrammetric model developers for sharing their valuable works [28-31].

REFERENCES

- [1] Martin, S., Diaz, G., Sancristobal, E., Gil, R., Castro, M., & Peire, J. (2011). New technology trends in education: Seven years of forecasts and convergence. *Computers and Education*, 57(3), 1893-1906
- [2] Kesim, M. & Özarslan, Y. (2012). Augmented reality in education: current technologies and the potential for education. *Procedia - Social and Behavioral Sciences*, 47, 297-302.
- [3] Zhou, Z., Cheok, A.D., Pan, J., & Li, Y. (2004). Magic story cube: An interactive tangible interface for storytelling. *Proceedings of the 2004 ACM SIGCHI International Conference on Advances in computer entertainment technology*, 364-365. DOI: 10.1145/1067343.1067404.
- [4] Cheng, K.H. and Tsai, C.C. (2012). Affordances of augmented reality in science learning: Suggestions for future research. *Journal of Science Education and Technology*, 22, 449-462. DOI: 10.1007/s10956-012-9405-9
- [5] Martin, S., Diaz, G., Sancristobal, E., Gil, R., Castro, M., and Peire, J. (2011). New technology trends in education: Seven years of forecasts and convergence. *Computers and Education*, 57 (3), 1893-1906
- [6] Rice, R. (2009). The augmented reality hype cycle. <http://www.sprxmobile.com/the-augmented-reality-hype-cycle/2014>.
- [7] Wang, X., Kim, M.J., Love, P.E.D., and Kang, S.C. (2013). Augmented Reality in built environment: Classification and implications for future research. *Automation in Construction*, 32, 1-13.
- [8] Yılmaz, M.R., Göktaş, Y. (2018). Using Augmented Reality Technology in Education. *Journal of Çukurova University Education Faculty*, 47(2), 510-537.
- [9] Azuma, R.T., (1997). A survey of augmented reality. *Presence: Teleoperators and Virtual Environments*, 6(4), 355-385.
- [10] Wang, D., He, L., & Dou, K. (2013). StoryCube: supporting children's storytelling with a tangible tool. *The Journal of Supercomputing*. DOI: 10.1007/s11227-012-0855.

- [11] Wojciechowski, R., Walczak, K., White, M., & Cellary, W. (2004). Building virtual and augmented reality museum exhibitions. Proceedings of 9th international conference on 3D web technology (Web3D 2004), 135-144.
- [12] Kirner, T.G., Reis, F.M.V., & Kirner, C. (2012). Development of an interactive book with Augmented Reality for teaching and learning geometric shapes. Information Systems and Technologies (CISTI), 1-6.
- [13] Pine, J. 2018. 10 Real Use Cases for Augmented Reality AR is set to have a big impact on major industries. <https://www.inc.com/james-paine/10-real-use-cases-for-augmented-reality.html>
- [14] Stothard, P.M., Squelch, A.P., Van Wyk, E.A., Schofield, D., Fowle, K., Caris, C., Kizil, M., & Schmid, M. (2008). Taxonomy of Interactive Computer-based Visualisation Systems and Content for the Mining Industry - Part 1. Proceedings of the AUSIMM Future Mining Conference 2008, Sydney.
- [15] Van Krevelen, D.W.F. & Poelman, R. (2010). A Survey of Augmented Reality Technologies, Applications and Limitations. The International Journal of Virtual Reality, 9(2):1-20.
- [16] American Society for Photogrammetry and Remote Sensing (2019). What is ASPRS?. Available online at: <https://www.asprs.org/organization/what-is-asprs.html> (accessed November 27, 2019)
- [17] Fonstad, M. A., Dietrich, J. T., Courville, B. C., Jensen, J. L., and Carbonneau, P. E. (2013). Topographic structure from motion: a new development in photogrammetric measurement. Earth Surf. Process. Landforms 38, 421–430. DOI: 10.1002/esp.3366
- [18] Abbaszadeh, S., and Rastiveis, H. (2017). “A comparison of close-range photogrammetry using a non-professional camera with field surveying for volume estimation,” in ISPRS - International Archives of the Photogrammetry, Remote Sensing and Spatial Information Sciences, XLII-4/W4, (Heipke: International Society for Photogrammetry and Remote Sensing), 1–4. DOI: 10.5194/isprs-archives-XLII-4-W4-1-2017
- [19] Vangorp, P., Laurijssen, J., and Dutré, P. (2007). The influence of shape on the perception of material reflectance. ACM Trans. Graphics 26:77. DOI: 10.1145/1239451.1239528
- [20] Ahn, J., Ahn, E., Min, S., Choi, H., Kim, H., and Kim, G. J. (2019). “Size perception of augmented objects by different AR displays,” in HCI International 2019—Posters, Vol. 1033, ed. C. Stephanidis (London: Intech Open), 337–344. DOI: 10.1007/978-3-030-23528-4_46
- [21] Smallman, H. S., and St John, M. (2005). Naive realism: misplaced faith in realistic displays. Ergon. Design Q. Hum. Fact. Appl. 13, 6–13. DOI: 10.1177/106480460501300303
- [22] Kunz, B. R., Wouters, L., Smith, D., Thompson, W. B., and Creem-Regehr, S. H. (2009). Revisiting the effect of quality of graphics on distance judgments in virtual environments: a comparison of verbal reports and blind walking. Atten. Percept. Psychophys. 71, 1284–1293. DOI: 10.3758/APP.71.6.1284

- [23] El Jamiy, F., and Marsh, R. (2019). Survey on depth perception in head mounted displays: distance estimation in virtual reality, augmented reality, and mixed reality. *IET Image Process.* 13, 707–712. DOI: 10.1049/iet-ipr.2018.5920
- [24] Unity 3D (2022). Unity Technologies Inc. <https://unity.com>
- [25] SPH Engineering, Riga, Latvia (2022). Retrieved from <https://www.ugcs.com/news-entry/announcing-release-of-ugcs-update-with-added-search-patterns-for-sar-operations>
- [26] PTC Inc. <https://www.ptc.com/en/products/vuforia>
- [27] Sketchfab Inc. <https://sketchfab.com>
- [28] Outcropwizard, Bonn, Germany (2022). Grube Theresia, Morshausen, Germany. Retrieved from <https://sketchfab.com/3d-models/ppc-kgale-2016-09-08-677a883d45ea48fbb974a0470f98a2ed>
- [29] Aerial-Craft (2022). Rawang Mine Quarry, Malaysia. Retrieved from <https://sketchfab.com/3d-models/rawang-quarry-2a-11jan17-malaysia-f3eae47abe694f36a9a98578315acc1e>
- [30] Premier Mapping, Cullinan, South Africa. Lyttelton Quarry, New Zealand. Retrieved from <https://sketchfab.com/3d-models/2016-09-01-lyttelton-05612c2bc3844d249b905a21f05aa594>
- [31] Premier Mapping, Cullinan, South Africa. PPC KGale Quarry, Botswana, Retrieved from <https://sketchfab.com/3d-models/ppc-kgale-2016-09-08-677a883d45ea48fbb974a0470f98a2ed>
- [32] Gül, Y (2019). Açık Maden İşletmelerinde İnsansız Hava Aracı (İHA) Uygulamaları. *Jeoloji Bülteni*. Cilt 62, Sayı 1, 99 - 112, 01.01.2019. <https://doi.org/10.25288/tjb.519506>.
- [33] Unreal Engine (2022). Epic Games Inc. <https://www.unrealengine.com/en-US/>



PİRİDİNKARBOKSİLİK ASİT TÜREVLERİ İLE BİPİRİDİN TÜREVLERİNİN METAL KOMPLEKSLERİ

Halil İLKİMEN^{1*}, Sabiha Gözde SALÜN², Birsal İLKİMEN³

¹Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Kütahya,
halil.ilkimen@dpu.edu.tr, ORCID: 0000-0003-1747-159X

²Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Kütahya,
s.gozdesalun1987@gmail.com, ORCID: 0000-0001-7114-0711.

³Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Kütahya, fenci_20@hotmail.com,
ORCID: 0000-0002-6022-9187.

Geliş Tarihi:02.06.2021

Kabul Tarihi: 01.05.2022

ÖZ

Bu çalışmada, literatürde yapılan piridindikarboksilik asit türevleri {2,3-piridindikarboksilik asit, 2,3-piridindikarboksilik asit *n*-oksid, 3,4-piridindikarboksilik asit, 3,5-piridindikarboksilik asit, 5-etil-2,3-piridindikarboksilik asitin, 2,4-piridindikarboksilik asit, 6-metil-2,4-piridindikarboksilik asit *N*-oksid, 2,5-piridindikarboksilik asit, 2,6-piridindikarboksilik asit, 4-hidroksi-2,6-piridindikarboksilik asit, 2,6-piridindikarboksilik asit *N*-oksid, 2,3,5-piridinrikarboksilik asit, 6-metil-2,3,5-piridinrikarboksilik asit, 2,4,6-piridinrikarboksilik asit, 2,3,5,6-piridintetrakarboksilik asit, 2,2'-bipiridin-3,3',6,6'-piridintetrakarboksilik asit, 4,4'-bipiridin-2,2',6,6'-piridintetrakarboksilik asit} ile bipiridin türevlerinin {2,2'-ditiyodipiridin, 4,4'-bipiridin, 4,4'-ditiyodipiridin, 1,2-bis(4-piridil)etan, 1,2-bis(piridin-4-il)eten, 1,2-bis(4-piridil)etilen, 1,3-di(4-piridil)propan, 1,2-bis(2,4-piridil)etan, 1,2,3,4-tetrakis(4-piridil)bütan, 4,4'-bipiridin *N,N*-dioksid, bis{2-(piridin-4-il)etenil}benzene, 4,4'-dipiridil-*N,N*-dioksid, 1,2,4,5-tetrakis(4-piridil)benzene ve bis(4-piridil)amin} bazı metallerle {La(III), Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(I), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Ag(I) Ru(II), In(III), Sn(II), Ga(III), La(III), Ce(III), Sm(III), Tb(III), Dy(III), Ho(III)} karışık ligandlı kompleksleri ve biyolojik aktiviteleri incelenmiştir. Literatürde piridindikarboksilik asit ve bipiridin türevlerinin anti oksidan, anti fungal, anti mikrobiyal, anti tümör, anti kanser, anti inflamatuvar, anti ülser, anti diyabetik, analjezik ve radyoprotektif aktivite gibi biyolojik aktiviteleri vardır. Bu iki aktif grubun gösterdiği biyolojik özellikler, bunlardan elde edilecek olan proton transfer tuzu ve metal kompleksleri de benzer özellikler göstereceği aşikardır. Ancak metal komplekslerin aktivite çalışmaları oldukça azdır. Metal komplekslerinin biyolojik özelliklerin daha ayrıntılı bir şekilde çalışılması literature önemli bir katkı olacaktır.

Anahtar kelimeler: Piridindikarboksilik asit, Bipiridin, Metal kompleksi.

METAL COMPLEXES OF PYRIDINCARBOXYLIC ACID DERIVATIVES AND BIPYRIDINE DERIVATIVES

ABSTRACT

In this study, complexes and biological activities of pyridindicarboxylic acid derivatives {2,3-pyridinedicarboxylic acid, 2,3-pyridinedicarboxylic acid n-oxide, 3,4-pyridinedicarboxylic acid, 3,5-pyridinedicarboxylic acid, 5-ethyl-2,3-pyridinedicarboxylic acid, 2,4-pyridinedicarboxylic acid, 6-methyl-2,4-pyridinedicarboxylic acid N-oxide, 2,5-pyridinedicarboxylic acid, 2,6-pyridinedicarboxylic acid, 4-hydroxy-2,6-pyridinedicarboxylic acid, 2,6-pyridinedicarboxylic acid N-oxide, 2, 3,5-pyridinetricarboxylic acid, 6-methyl-2,3,5-pyridinetricarboxylic acid, 2,4,6-pyridinetricarboxylic acid, 2,3,5,6-pyridinetetracarboxylic acid, 2,2'-bipyridine-3,3', 6,6'-pyridinetetracarboxylic acid, 4,4'-bipyridine-2,2', 6,6'-pyridinetetracarboxylic acid} and bipyridine derivatives {2,2'-ditiyodipiridin, 4,4'-bipiridin, 4,4'-ditiyodipiridin, 1,2-bis(4-piridil)etan, 1,2-bis(piridin-4-il)eten, 1,2-bis(4-piridil)etilen, 1,3-di(4-piridil)propan, 1,2-bis(2,4-piridil)etan, 1,2,3,4-tetrakis(4-piridil)bütan, 4,4'-bipiridin *N,N*-dioksit, bis{2-(piridin-4-il)etenil}benzene, 4,4'-dipiridil-*N,N*-dioksit, 1,2,4,5-tetrakis(4-piridil)benzene ve bis(4-piridil)amin} with mixed ligands with some metals {La(III), Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(I), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Ag(I) Ru(II), In(III), Sn(II), Ga(III), La(III), Ce(III), Sm(III), Tb(III), Dy(III), Ho(III)} were investigated. In the literature, pyridindicarboxylic acid and bipyridine derivatives have biological activities such as anti oxidant, anti fungal, anti microbial, anti tumor, anti cancer, anti inflammatory, anti ulcer, anti diabetic, analgesic and radioprotective activity. It is obvious that the biological properties of these two active groups, the proton transfer salt and metal complexes obtained from them will also show similar properties. However, activity studies of metal complexes are very few. A more detailed study of the biological properties of metal complexes will be an important contribution to the literature.

Keywords: *Pyridindicarboxylic acid, Bipyridine, Metal complex.*

1. GİRİŞ

Organik asitlerden olan piridindikarboksilik asitler, yapısında iki -COOH grubundaki dört oksijen ve piridin halkasında bulunan elektron verici azot atomu içermektedir. 2,3-Piridindikarboksilik asit, 3,4-piridindikarboksilik asit, 3,5-piridindikarboksilik asit, 2,4-piridindikarboksilik asit, 2,5-piridindikarboksilik asit ve 2,6-piridindikarboksilik asit olmak üzere piridindikarboksilik asitlerin altı farklı izomeri vardır. Yapılan çalışmalarda piridindikarboksilik asitler metal iyonlarına ya metal merkezlerine karboksilat köprüsü ile bağlanarak dimerik veya polimerik kompleks oluşturdukları veya O, N, O' uçlarından bir metal atomu ile şelat oluşturdukları gözlenmiştir. Piridinkarboksilik asit türevleri (H_2pka) ve proton vermiş formları ($Hpka^-$, pka^{2-}) ile birçok çalışma yapılmaktadır. Bu bileşikler antioksidan, antifungal, antimikrobiyal, antitümör, antikanser, antiinflamatuvar, antiülser, antidiyabetik, antimütajen, süperoksit giderici ve radyoprotektif aktiviteye gibi biyolojik özelliklere sahiptir [1-6].

Bipiridiller, bipiridinler veya dipiridinler olarak adlandırılan bipiridin türevleri, iki piridin halkasının birbirini bağlanmasıyla oluşurlar. İki azot atomunun halkalara 2,2'-, 2,3'-, 2,4'-, 3,3'-, 4,4'- ve 3,4'- konumlara bağlanmasıyla altı izomeri vardır [7,8]. Bipiridin türevlerinin anti hipertansif, antibakteriyel, anti psikotik, kas gevşetici, analjezik, antioksidan, anti diyabetik, antiinflamatuvar, anti

kanser, anti sıtma, enzim inhibisyonu, anti depresan, antikolinerjik gibi biyolojik aktiviteleri mevcuttur [9,10].

2. SENTEZLENEN METAL KOMPLEKSLERİ

2,3-Piridindikarboksilik asit (H₂23pka) ile 4,4'-bipiridin'in proton transfer tuzu {(H₂bpy)(H₂23pka)₂} [11,12] ve Mn(III) {(H₂bpy)[Mn(23pka)₂].(bpy).6H₂O}_n} [13], Cu(II) {[Cu(H₂23pka)₂].2(bpy).6H₂O}_n} [14], [Cu(bipy)_{0,5}(23pka)].3H₂O, [Cu(bipy)_{0,5}(23pka)].0,5bipy.3H₂O [15], Zn(II) {[Zn₂(2,3pka)₃](H₂bpy).3H₂O]_n} [16], {[Zn(23pka)(2,2'-bpy)(H₂O)].2H₂O]_n} ve Cd(II) {[Cd₂(23pka)(bpy)₂(NO₃)(H₂O)₂](NO₃).3H₂O]_n} [17], 1,2-bis(4-piridil)etan'ın (bpa) ile Cu(II) {[H₂bpa[Cu(μ-23pka)₂]]_n}, Cd(II) {[Cd(μ-23pka)(μ-bpa)_{0,5}(H₂O)₂]_n} [18] ve 2,3-piridindikarboksilik asit *N*-oksid (H₂23pkao) ile 4,4'-bipiridin'in Mn(II) {[Mn(23pkao)(bpy)(H₂O)₂], Co(II) {[Co₂(23pkao)₂(bpy)(H₂O)₂.H₂O]}, Cu(II) {[Cu(23pkao)(bpy).H₂O]} ve Zn(II) {[Zn₂(23pkao)₂(bpy)(H₂O)₂]} [19] kompleksleri sentezlenmiş ve yapıları çeşitli spektroskopik çalışmalar ile aydınlatılmıştır.

3,4-Piridindikarboksilik asit (H₂34pka) ile 1,2-bis(4-piridil)etilen'in (bpe) Co(II) {[Co₂(μ₄-34pka)₂(μ-bpe)(H₂O)₂].H₂O]_n} [18] ve 3,5-piridindikarboksilik asit ile 4,4'-bipiridin'in Sn {[n-Bu₃Sn)₂(μ-35pka)(μ-bpy)]_n} [20] kompleksleri sentezlenmiş ve yapıları çeşitli spektroskopik metotlar ile açıklanmıştır.

5-Etil-2,3-piridindikarboksilik asitin (H₂Et23pka) ile 4,4'-bipiridin'in Co(II) {[Co₂(Et23pka)₂(bpy)(H₂O)₂].3H₂O]_n}, 1,2-di(4-piridil)etilen'nin (bpe) Co(II) {[Co₂(Et23pka)₂(bpe)(H₂O)₂].3H₂O]_n} [21] ve Zn(II) {[Zn₃(Et23pka)₂(HEt23pka)₂(bpe)]_n} [22], 1,2-bis(4-piridil)etan'ın (bpa) Co(II) {[Co₂(Et23pka)₂(bpa)(H₂O)₂].3H₂O} [23] ve Zn(II) {[Zn₃(Et23pka)₂(HEt23pka)₂(bpa)]_n} [22] ve 1,3-di(4-piridil)propan'ın (bpp) Zn(II) {[Zn₂(Et23pka)₂(bpp)₂].H₂O]_n} kompleksleri sentezlenmiş ve yapıları çeşitli spektroskopik çalışmalar ile karakterize etmişlerdir.

2,4-Piridindikarboksilik asit (H₂24pka) ile 4,4'-bipiridin'in Co(II) {[Co₂(2,4pka)Co(bpy)Co(2,4pka)].2H₂O} [24], Cu(I)/Cu(II) {[CuI₂CuII(bpy)₂(24pka)₂].4H₂O} [25], Zn(II) {[Zn₂(24pka)₂(bpy)(H₂O)₄].2H₂O} [26], [Zn₂(24pka)₂(bpy)(H₂O)₆].2H₂O} [27], 1,2-bis(4-piridil)etan Mn(II) {[Mn₂(24pka)₂(bpe)(H₂O)₆].2H₂O} [28], 1,2-bis(2,4-piridil)etan (bpa) Co(II) {[Co₂(24pka)₂(bpa)(H₂O)₆](H₂O)₂} [29], 2,2'-ditiyodipiridin'in (ald) Cu(II) {[Cu₂(24pka)₂(ald)₂(H₂O)₂].8H₂O} [30] ve 2,4-piridindikarboksilik asit *N*-oksid (H₂24pkao) ile 4,4'-bipiridin'in Co(II) {[Co(24pkao)(bpy)(H₂O)(H₂O)]_n}, Ni(II) {[Ni(24pkao)(bpy)(H₂O)(H₂O)]_n}, 6-metil-2,4-Piridindikarboksilik asit *N*-oksid (H₂M24pkao) ile 1,2,3,4-tetrakis(4-piridil)bütan'ın (tpb) Co(II) {[Co(M24pkao)(tpb)_{0,5}(H₂O)(H₂O)_x]_n}, Ni(II) {[Ni(M24pkao)(tpb)_{0,5}(H₂O)(H₂O)_x]_n}, Zn(II) {[Zn(M24pkao)(tpb)_{0,5}(H₂O)(H₂O)_x]_n}, Cd(II) {[Cd(M24pkao)(tpb)_{0,5}(H₂O)(H₂O)_x]_n} [31] ve Zn(II) {[Zn(M24pkao)(tpb)(H₂O)(H₂O)]_n} [32] kompleksleri sentezlenmiş ve yapıları çeşitli spektroskopik metotlar ile aydınlatılmıştır.

2,5-Piridindikarboksilik asit (H₂25pka) ile 4,4'-bipiridin'in Fe(II) {[Fe(25pka)(bpy)].H₂O} [33], [Fe(25pka)(bpy)].H₂O} [34], Co(II) {[Co(25pka)₂(H₂O)₂](H₂bpy)} [35], {[Co₂(25pka)(25Hpka)₂(bpy)(H₂O)₃].6H₂O]_∞} [36], [Co₂(bpy)(25pka)₂(H₂O)₆]_n} [37], Ni(II) {[Ni₂(bipy)_{1,5}(25pka)₂(H₂O)₂].3,5H₂O} [38], Zn(II) {(H₂bpy)[Zn(25pka)₂(H₂O)₂]} [39], [Zn₂(25pka)₂(bpy)(H₂O)₈] [40], Sn {[n-Bu₃Sn)₂(μ-26pka)(μ-bpy)]_n} [20], In(III)

{[Hbpy][In(H25pka)(H2O)Cl₃].2H₂O]_n, {[H₂bpy]₄[In₂(25pka)₇(H₂O)].7H₂O]_n, {[H₂bipy]₃[In₂(25pka)₆(H₂O)].6H₂O]_n} [41], 4,4'-bipiridin *N,N*-dioksit'in (bpyo) In(III) {[In₂(25pka)₂(bpyo)(H₂O)₂Cl₂].2H₂O]_n} [42], Co(II) {[Co(2,5-pydc)(bpyo)_{0,5}(H₂O)₃.3H₂O]_n} [43] ve 1,2-di(4-piridil)etan Cu(II) {[Cu₂(25pka)₂(bpa)(H₂O)₂].3H₂O.DMF, [Cu₂(25pka)₂(bpa)(H₂O)₂].7H₂O} [44], 4,4'-ditiyodipiridin'in (ald-4) Cu(II) {[Cu₂(25pka)₂(ald-4)(H₂O)₂].3H₂O.MeOH]_n} [45] kompleksleri sentezlenmiş ve yapıları çeşitli spektroskopik çalışmalar ile açıklanmıştır.

2,6-Piridindikarboksilik asit (H₂26pka) ile 4,4'-bipiridin'in Sr {(H₂bpy)[Sr(26pka)₂(H₂O)₃].3H₂O} [46], V(V) {[H₂bpy]_{0,5}[VO₂(26pka)].2H₂O} [47], V(VI) {[26pka]VO₂]₂(bpy).4H₂O} [48], Cr(III) {(H₂bpy)[Cr(26pka)₂].4H₂O} [49], Mn(II) {[Mn(bpy)₂(H₂O)₄](26pka).4H₂O} [50], Mn(III) {(H₂bpy)[Mn(26pka)₂].4H₂O} [51], Fe(II) {[Fe(bpy)₂(H₂O)₄](26pka).4H₂O} [52], Fe(III) {(Hbpy)[Fe(26pka)₂].4H₂O} [53,54], Co(II) {[Co₂(26pka)₂(μ-bpy)(H₂O)₄].4H₂O} [54], [Co(bpy)₂(H₂O)₄](26pka).4H₂O} [55], {[Co(26pka)(bpy)].(MeOH)]_n} [56], [(26pka)Co(μ-bpy)Co(26pka)].8H₂O} [57], [Co(26pka)(bpy)].0,5MeOH} [58], [Co(26pka)(bpy)].0,5MeOH} [55], {[Co(μ-26pka)](μ-bpy)].3H₂O]_∞, {[Co(μ-26pka)](μ-bpy)].H₂O.MeOH]_∞, {[Co(μ-26pka)](μ-bpy)].2H₂O.0,5Me₂SO]_∞, {[Co(26pka)(OH₂)₂]₂(μ-bpy)].3H₂O]_∞, {[Co(26pka)(OH₂)₂]₂(μ-bpy)].4H₂O]_∞} [59], {[Co₃(O26pka)₂(bipy)₂(H₂O)₄].16/3H₂O]_n, {[Co(HO26pka)(bipy)].19/6H₂O]_n, {[Co(bipy)(H₂O)₄][Co(HO26pka)₂].1/2(bipy).4H₂O]_n, ve [Co₂(HO26pka)₂(bipy)(H₂O)₄].2H₂O} [60], {(H₂bpy)[Co(26pka)₂].6H₂O}, {(Hbpy)(H₂bpy)_{0,5}[Co(26pka)₂].3(23dhn)_{0,3}(H₂O)₂, (H₂bpy)[Co(26pka)₂].3(27dhn)_{0,6}(H₂O), (Hbpy)₂[Co(26pka)₂](phgl)_{0,5}(H₂O)} 2,3- or 2,7-dihidroksinaftalin ve florogüsinol [61], Ni(II) {[Ni(26pka)(bpy)(μ-bpy)]₄.8H₂O} [54], [Ni₂(26pka)₂(μ-bpy)(H₂O)₄].4H₂O} [62], [Ni₂(26pka)₂(bpy)(H₂O)₄].4H₂O} [63], {[Ni(26pka)(μ-bpy)_{1,5}].H₂O.Me₂SO]_∞} [59], Cu(II) {[Cu(26pka)(H₂O)₂](μ-bpy)].2H₂O} [64], {Cu₂(26pka)₂(bpy)(H₂O).3H₂O]₂} [65], {Cu₂(26pka)₂(bpy).4H₂O]_n} [66], {[Cu₃(26pka)₃(bpy)_{1,5}(H₂O)_{2,25}].2,5(H₂O)_n} [67], 2Cu₂(H₂O)₂(bpy)(26pka)₂Cu₂(H₂O)(bpy)(26pka)₂.6H₂O, {[Cu(26pka)₂](μ-bpy)].2H₂O.CH₂Cl₂]_∞} [68], [Cu₂(26pka)₂(bipy)].4H₂O, [Cu(26pka)(OH₂)](μ-bpy)_{0,5}[Cu(26pka)(OH₂)_{0,75}(OHMe)_{0,25}](μ-bpy)[Cu(26pka)(OH₂)]₂.2,25H₂O.0,5MeOH, [69], Zn(II) {[Zn₂(HO26pka)₂(bipy)(H₂O)₂], {[Zn₂(HO26pka)₂(bipy)].2H₂O]_n} [60], {[Zn₂(26pka)₂(bpy)(H₂O)₂].5H₂O]_n} [70], [H₂bpy][Zn(26pka)₂].6H₂O, [H₂bpy][Zn(26pka)₂].3,5(4np).2H₂O (4np = 4-nitrofenol), [H₂bpy][Zn(26pka)₂].2(2,7dhn).5H₂O, [H₂bpy][Zn(26pka)₂].2(pyrogl).6H₂O (pyrogl = pirogallol) [71], Ga(III) {(H₂bpy)_{1/2}(H₂26pka)_{1/2}[Ga(26pka)₂].4H₂O} [72] (H₂bpy)[Ga(26pka)₂].(H₂26pka).4H₂O} [73], Sn {[n-Bu₃Sn]₂(μ-25pka)(μ-bpy)]_n} [10], La(III) {(H₂bpy)_{1,5}[La(26pka)₃].2(cat).4H₂O, (H₂bpy)₃[La(26pka)₃].3(23dhn).19H₂O, (H₂bpy)_{1,5}[La(26pka)₃].3(27dhn).10H₂O (cat = 1,2-dihidroksibenzen, 23dhn = 2,3-dihidroksinaftalin, 27dhn = 2,7-dihidroksinaftalin)} [74], Ru(II) {[{(26pka)(COD)Ru]₂(μ-bipy)] (COD = 1,5-siklooktadien)} [75], In(III) {In₂Cl₄(26pka)(bpy)₂} [76], Ce(III) {[{(H₂bp)[Ce₂(26pka)₄(H₂O)₄].5H₂O]_n} [77], Ce(IV) {(H₂bpy)[Ce(26pka)₃].4H₂O} [78], Sn(II) {[Sn₂(H₂26pka)₂(H₂O)₂O]_n}, Pb(II) {(H₂bpy)_{0,5}[Pb(26pka)₂(Hbpy)].bpy.4H₂O} [79], Pr(III), Nd(III), Sm(III), Eu(III), Gd(III), Tb(III), Er(III), Yb(III) {[Ln(26pka)₃Cu₃(bipy)₃.m(H₂O)]_n (Ln = Pr, Nd, m = 5; Ln = Sm, Eu, Gd, Tb, Er, Yb, m = 4)} [80], Hg(II) {[H₂bpy]₂[Hg(26pka)₂].Hg(H₂O)₂(H₂26pka)₂.12H₂O} [81], Sm(II), Eu(II), Gd(II), Tb(II), Dy(II) {[Ln₂(SO₄)₂(H₂O)₂(26pka)₂Cu₂(bpy)₂.2(H₂O)]_n (Ln = Sm, Eu, Gd, Tb, Dy)} [82], Sb(III) {(Hbpy)₂[Sb(26pka)(OH)₂(μ-OH)₂].8H₂O} [83], UO₂ {(UO₂)₂(μ₂-OH)(26pka)₂Zn(bpy)(OAc)₂(H₂O)₉} [84] kompleksleri sentezlenmiş ve yapıları çeşitli spektroskopik metotlar ile karakterize etmişlerdir.

2,6-Piridindikarboksilik asit (H_226pka) ile 1,2-bis(piridin-4-il)eten'in (bpe) Cu(II) $\{[Cu(26pka)(OH)_2](\mu-bpe)\{Cu(26pka)\}} \cdot 3H_2O$, $[Cu_2(26pka)_2(bpe)] \cdot 2H_2O$, 1,4-bis{2-(piridin-4-il)etenil}benzen'in (bpeb) Cu(II) $\{[Cu_2(26pka)_2(bpeb)] \cdot 4H_2O$, $\{[Cu(26pka)(OHMe)]_2(\mu-bpeb)\}$ [69], 4,4'-dipiridil-*N,N'*-dioksit'in (dpyo) Cu(II) $\{[Cu_2(26pka)_2(dpyo)(H_2O)_2]_n\}$, 1,3-bis(4-piridil)propan'ın (bpp) Cu(II) $\{[Cu_2(26pka)_2(bpp)(H_2O)_2] \cdot 2H_2O\}_n$, 1,2,4,5-tetrakis(4-piridil)benzen'in (bztpy) Ag(I) $\{[Ag_3(26pka)(\mu-26pka)_{0,5}(bztpy)_2] \cdot 3EtOH \cdot 6H_2O\}$ [85], bis(4-piridil)amin'in Ce(IV) $\{(H_2bpa)[Ce(26pka)_3] \cdot 3,5H_2O\}$ [78] ve 1,3-bis(4-piridin)propan'ın (bpp) Zn(II) $\{[H_2bpp][Zn(26pka)_2] \cdot 5H_2O$, $[H_2bpp][Zn(26pka)_2] \cdot 4(2,7dhn) \cdot 3H_2O$ (2,7dhn = 2,7-dihidroksinaftalin), $[H_2bpp][Zn(26pka)_2] \cdot 2(2,6dhn) \cdot 8H_2O$ (2,6dhn = 2,6-dihidroksinaftalin) [71] kompleksleri sentezlenmiş ve yapıları çeşitli spektroskopik çalışmalar ile aydınlatılmıştır.

4-Hidroksi-2,6-piridindikarboksilik asit ($H_3O26pka$) ile 4,4'-bipiridin'in Mn(II) $\{[Mn_2(HO26pka)_3(H_2bpy)] \cdot 5H_2O\}_n$ [86], $[Mn_3(HO26pka)_3(H_2O)_7] \cdot bpy \cdot 3H_2O$, $[Mn_2(HO26pka)_2(bpy)(H_2O)_2] \cdot 4H_2O$ [87], Co(II) $\{[Co_3(HO26pka)_3(H_2O)_7] \cdot bipy \cdot 3H_2O\}$ [88], Cu(II) $\{[Cu_2(HO26pka)_2(bpy)(H_2O)_2] \cdot 4H_2O$, $[Cu_2(HO26pka)_2(bpy)(H_2O)_2] \cdot (H_2O)(O26pka)Cu(bpy)Cu(O26pka)(H_2O)$ [89], $\{[Cu(HO2,6pka)(bpy)_{0,5}(H_2O)] \cdot 2H_2O\}_n$ [90], Zn(II) $\{[Zn(HO26pka)(H_2O26pka)_2] \cdot bpy \cdot 3,5H_2O\}_n$ [39], $[Zn(HO26pka)(bpy)_{0,5}] \cdot H_2O\}_n$ [91], $[Zn_2(HO26pka)_2(bpy)] \cdot 2H_2O$ [92], $Zn_2(bpy)(O26pka)_2(H_2O)_2 \cdot 4H_2O$ [93], Ga(III) $\{(H_2bpy)[Ga(HO26pka)_2] \cdot 2,7H_2O\}$ [73], Sb(III) $\{(H_2bpy)[Sb_2(O26pka)_2(OH)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O\}$ [94], Y(III) $\{(bpy)[Y(HO26pka)(H_2O26pka)(H_2O)_2] \cdot 3H_2O\}$, Er(III) $\{(bpy)[Er(HO26pka)(H_2O26pka)(H_2O)_2] \cdot 3H_2O\}$, La(III) $\{(bpy)[La(HO26pka)(H_2O26pka)(H_2O)_2] \cdot 4,5H_2O\}$, Sm(III) $\{(bpy)[Sm(HO26pka)(H_2O26pka)(H_2O)_2] \cdot 4,75H_2O\}$, Pr(III) $\{(bpy)[Pr(HO26pka)(H_2O26pka)(H_2O)_2] \cdot 4,75H_2O\}$ [95], 1,2-bis(4-piridil)etan'ın Cu(II) $\{[Cu(HO26pka)(L)_{0,5}(H_2O)] \cdot 2H_2O\}_n$, 1,2-bis(4-piridil)eten'in Cu(II) $\{[Cu(HO26pka)(L)_{0,5}(H_2O)] \cdot 2H_2O\}_n$ ve 1,3-bis(4-piridil)propan'ın Ni(II) ve Cu(II) $\{[M(HO26pka)(L)(H_2O)] \cdot 2H_2O\}_n$ [90] kompleksleri sentezlenmiş ve yapıları çeşitli spektroskopik metotlar ile açıklanmıştır.

4,4'-bipiridin'in 2,6-piridindikarboksilik asit *N*-oksit ($H_226pkaO$) ile Ni(II) $\{(Ni(26pkaO)(bpy)_{0,5}(H_2O)) \cdot 2H_2O\}$ [96], Zn(II) $\{[Zn_2(26pkaO)_2(bpy)_2(H_2O)_2] \cdot 3H_2O\}_n$ [97], 1,2-bis(4-piridil)etan'ın Ni(II) $\{[Ni_2(pdco)_2(bpe)(H_2O)_2] \cdot 4H_2O\}_n$ [98], 2,3,5-piridintrikarboksilik asit ($H_3235ptc$) ile Cd(II) $\{[Cd_3(235ptc)_2(bpy)(H_2O)_4]\}$ [99] ve 6-metil-2,3,5-piridintrikarboksilik asit ($H_3M235ptc$) ile Ag(I) $\{[Ag_4(HM235ptc)_2(bpy)_3] \cdot 4,5H_2O\}$ [100], 2,4,6-Piridintrikarboksilik asit (H_3ptc) ile Fe(III) $\{(Hbpy)_2[Fe(ptc)(Hptc)] \cdot 3H_2O\}$ [101], Co(II) $\{[Co(bpy)(H_2O)_4][Co(ptc)(H_2O)]_{2n}\}$ [102], $[Co(ptc)(Hbpy)(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ [103] ve $[Co_2(Hptc)_2(bpy)(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$ [104], Ni(II) $\{[Ni(ptc)(bipy)] \cdot 4,5H_2O\}$ [105], Cu(I)/Cu(II) $\{[Cu_2(ptc)(bpy)] \cdot H_2O\}_n$ [106] ve Zn(II) $\{[Zn(bpy)(Hptc)] \cdot bul.H_2O\}_n$ [107], $[Zn_2(ptc)_2(pby)(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$ [108], 2,3,5,6-piridintetrakarboksilik asit (H_4ptka) ile Ag(I) $\{[Ag_2(H_2ptka)(bpy)_2] \cdot 3H_2O\}_n$ [109], Cu(II) $\{[Cu_2(ptka)(bpy)(H_2O)_2] \cdot 3H_2O\}_n$, $\{[Cu_2(ptka)(bpy)(H_2O)_2] \cdot 2H_2O\}_n$ [110], $[Cu_3(H_2O)_4(Hptka)_2(bpy)_2] \cdot 3H_2O$, Zn(II) $\{[Zn_4(H_2O)_6(ptka)_2(bpy)] \cdot 5H_2O\}$ [111] ve 1,2-bis(4-piridil)etilen (bpe) ile Zn(II) $\{[Zn_2(Hptka)_2(Hbpe)_2] \cdot 5H_2O\}$, $[Zn_2(ptka)(bpe)_{1,n}]$ [110] kompleksleri sentezlenmiş ve yapıları çeşitli spektroskopik metotlar ile karakterize etmişlerdir.

2,2'-bipiridin-3,3',6,6'-piridintetrakarboksilik asit (H_4bptc) ile 1,2-bis(4-piridil)etilen'in Co(II) $\{[Co_2(H_2bptc)_2(H_2O)_4] \cdot bpe \cdot 9H_2O\}$, Ni(II) $\{[Ni_2(H_2bptc)_2(H_2O)_4] \cdot bpe \cdot 9H_2O\}$ ve 1,4-di(4-piridil)etan ile Ni(II) $\{[Ni_2(H_2bptc)_2(H_2O)_4] \cdot 0,5bpp \cdot 7H_2O\}$ [112], 4,4'-bipiridin-2,2',6,6'-piridintetrakarboksilik

asitin (H₄bptca) Co(II) {[Co(H₂O)₆][Co₃(bptca)₂(H₂O)₂].10H₂O}_n}, Ni(II) {[Cu₂(bptca)(H₂O)₄]_n} [113], La(III), Ce(III), Sm(III), Tb(III), Dy(III), Ho(III) {[Ln(Hbptca)(H₂O)].3H₂O}_n [Ln = La, Ce, Sm], [Ln₄(bptca)₃(H₂O)₄]_n [Ln = Tb, Dy, Ho]} [114] ve 1,3,5-tris(imidazol-1-yilmetil)-2,4,6-trimetilbenzen (titmb) ile Mn(II) {[Mn₄(bptca)₂(titmb)(H₂O)₇].DMF.4H₂O}, Co(II) {[Co₂(bptca)(titmb)₂].13H₂O} ve Ni(II) {[Ni₂(bptca)(titmb)₂].13H₂O} [115] kompleksleri sentezlenmiş ve yapıları çeşitli spektroskopik çalışmalar ile karakterize etmişlerdir.

3. SONUÇLAR

Piridinkarboksilik asit ve proton vermiş formları ile birçok çalışma yapılmaktadır. Bu bileşiklerin antioksidan, antifungal, antimikrobiyal, antitümör, antikanser, antiinflamatuvar, antiülser, antidiyabetik, antimütajen, süperoksit giderici ve radyoprotektif aktiviteye gibi biyolojik özelliklere sahiptir. Bipiridin türevlerinin antihipertansif, antibakteriyel, anti psikotik, kas gevşetici, analjezik, antioksidan, antidiyabetik, antiinflamatuvar, antikanser, antisıtma, enzim inhibisyonu, antidepresan, antikolinerjik gibi biyolojik aktiviteleri mevcuttur. Piridinkarboksilik asit ve bipiridin türevlerinden elde edilecek proton transfer tuzları ve metal kompleksleri de benzer özellikler göstereceği aşıkardır. Literatürde yapılan incelemeler sonucunda bu iki grubun bir arada bulunduğu metal komplekslerinin çok, ancak biyolojik özelliklerinin daha az çalışıldığı gözlenmiştir. Bu iki gruptan elde edilecek metal komplekslerinin biyolojik özelliklerin daha ayrıntılı bir şekilde çalışılması literature önemli bir katkı olacaktır. Bu çalışma bu açıklığı belirtmek için yapılmıştır.

KAYNAKÇA

- [1] Paula, M.M.S., Pich, C.T., Petronilho, F. Drei, L.B., Rudnicki, M., de Oliveira, M.R., Moreira, J.C.F., Henriques, J.A.P., Franco, C.V. and Pizzol, F.D., (2005). Antioxidant activity of new ruthenium compounds. Redox Report, 10:3, 139-143.
- [2] Salvadores, V., (2000). Synthesis, characterization and catalytic and biological activity of new manganase(II) carboxylate complexes. Doctoral thesis. Technological University Dublin. doi:10.21427/D78K6T.
- [3] Singh, N.K. and Singh, D.K., (2002). Synthesis, spectroscopic characterization, and biological activity of n-isonicotinoyl-N'- thiobenzoylhydrazine complexes of Co(II), Ni(II), Cu(II), and Zn(II). Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry, 32:2, 203-218.
- [4] Xu, D., Xu, Y., Cheng, N., Zhou, X., Shi, Y. and He, Q., (2010). Synthesis, characterization, and biological studies of lanthanide complexes with 2,6-pyridine dicarboxylic acid and α -picolinic acid. Journal of Coordination Chemistry, 63:13, 2360-2369
- [5] Chitra, V. and Singh, D.R., (2018). Anti-bacterial activity, anti-cancer activity and nanofiber formation of certain poly (ester amides) from 2, 5-pyridine dicarboxylic acid. Journal of Drug Delivery and Therapeutics, 8(6-s):166-173
- [6] Celestine, Michael J.; Bullock, Jimmie L.; Boodram, Shivani; Rambaran, Varma H.; Holder, Alvin A. Interesting properties of p-, d-, and f-block elements when coordinated with dipicolinic

acid and its derivatives as ligands: their use as inorganic pharmaceuticals. *Reviews in Inorganic Chemistry* (2015), 35(2), 57-67

- [7] Li, S., Crooks, P., Wei, X. and Leon, J., (2004), Toxicity of Dipyridyl Compounds and Related Compounds. *Critical Reviews in Toxicology*, 34(5), 447-460
- [8] Kaes, C., Katz, A. and Hosseini, M.W., (2000), Bipyridine: The Most Widely Used Ligand. A Review of Molecules Comprising at Least Two 2,2'-Bipyridine Units. *Chemical Reviews*, 100, 3553-3590.
- [9] Altaf, A.A., Shahzad, A., Gul, Z., Rasool, N., Badshah, A., Lal, B. and Khan, E., (2015), A Review on the Medicinal Importance of Pyridine Derivatives. *Journal of Drug Design and Medicinal Chemistry*, 1(1), 1-11.
- [10] Patil, P., Sethy, S.P., Sameena, T. and Shailaja, K., (2013), Pyridine and Its Biological Activity: A Review. *Asian Journal of Research in Chemistry*, 6 (10) 888-999
- [11] Soleimannejad, J., Aghabozorg, H., Morsali, A., Hemmati, F. and Manteghi, F., (2009), 4,4'-Bipyridinium bis(2-carboxypyridine-3-carboxylate). *Acta Crystallographica, Section E: Structure Reports Online*, 65(1), o153, o153/1-o153/9.
- [12] Kumaresan, S., Seethalakshmi, P.G., Kumaradhas, P. and Devipriya, B., (2013). Synthesis and structural characterization of organic co-crystals 4,4'-bipyridine-bis(*N*-phenylanthranilic acid) and 4,4'-bipyridinium bis(3-carboxypyridine-2-carboxylate). *Journal of Molecular Structure*, 1032, 169-175.
- [13] Soleimannejad, J. and Nazarnia, E., (2013), A coordination polymer of Mn(III) with pyridine-2,3-dicarboxylic acid and 4,4'-bipyridine. *Majallah-i Bulurshinasi va Kanishinasi-i Iran*, 21(3), 596Persian, 59English-68English.
- [14] Yin, H. and Liu, S.X., (2009), Copper and zinc complexes with 2,3-pyridinedicarboxylic acid or 2,3-pyrazinedicarboxylic acid: Polymer structures and magnetic properties. *Journal of Molecular Structure*, 918(1-3), 165-173.
- [15] Kano, P., Matsuda, R., Kitaura, R., Kitagawa, S. and Maji, T.K., (2012), Topological difference in 2D layers steers the formation of rigid and flexible 3D supramolecular isomers: Impact on the adsorption properties. *Inorganic Chemistry*, 51(17), 9141-9143.
- [16] Baruah, A.M., Karmakar, A. and Baruah, J.B., (2007), Hydrolytic ring opening reactions of anhydrides for first row transition metal dicarboxylate complexes. *Polyhedron*, 26(15), 4518-4524.
- [17] Yin, W.X., Liu, Y.T., Ding, Y.J., Lin, Q., Lin, X.M., Wu, C.L., Yao, X.D. and Cai, Y.P., (2015), Construction of variable dimensional cadmium(II) coordination polymers from pyridine-2,3-dicarboxylic acid. *CrystEngComm*, 17(19), 3619-3626.

- [18] Semerci, F., Yesilel, O.Z., Yuksel, F. and Sahin, O., (2016), Synthesis and characterization of new coordination polymers based on 2,3-/3,4-pyridinedicarboxylates and bipyridine ligands with structural diversity. *Polyhedron*, 111, 1-10.
- [19] Wen, L.L., Lu, Z.D., Ren, X.M., Duan, C.Y., Meng, Q.J. and Gao, S., (2009), Metal-organic coordination polymers containing pyridine-2,3-dicarboxylic acid *N*-oxide (2,3-PDCO). *Crystal Growth & Design*, 9(1), 227-238.
- [20] Chandrasekhar, V., Mohapatra, C. and Butcher, R.J., (2012), Synthesis of one- and two-dimensional coordination polymers containing organotin macrocycles. reactions of (n-Bu₃Sn)₂O with pyridine dicarboxylic acids. structure-directing role of the ancillary 4,4'-bipyridine ligand. *Crystal Growth & Design*, 12(6), 3285-3295.
- [21] Li, X.L., Liu, G.Z. and Xin, L.Y., (2013), Two pillared-layer Co(II) metalorganic frameworks displaying pore modulation by rodlike ligands. *Chinese Journal of Structural Chemistry*, 32(6), 871-876.
- [22] Li, X.L., Liu, G.Z., Xin, L.Y. and Wang, L.Y., (2012), Three Zn(II) metal-organic frameworks assembled from a versatile tecton 5-ethyl-pyridine-2,3-dicarboxylate and dipyriddy-type co ligand. *CrystEngComm*, 14(5), 1729-1736.
- [23] Li, X.L., Liu, G.Z., Xin, L.Y. and Wang, L.Y., (2012), A novel metal-organic framework displaying reversibly shrinking and expanding pore modulation. *CrystEngComm*, 14(18), 5757-5760.
- [24] Zhang, X.M., (2005), μ -4,4'-Bipyridine- $\kappa^2N:N'$ -bis[triaqua(pyridine-2,4-dicarboxylato- κ^2N,O)cobalt(II)] dihydrate. *Acta Crystallographica, Section E: Structure Reports Online*, 61(7), m1332-m1333.
- [25] Zhang, X.M. and Chen, X.M., (2003), A new porous 3-D framework constructed from fivefold parallel interpenetration of 2-D (6,3) Nets: A mixedvalence copper(I,II) coordination polymer [Cu₁2CuII(4,4'-bpy)₂(pydc)₂].4H₂O. *European Journal of Inorganic Chemistry*, (3), 413-417.
- [26] Jeon, Y., Lee, M., Kim, H. and Park, K.M., (2015), Crystal structure of tetraaquabis(4-carboxypyridine-2,6-dicarboxylato- κ^3N,O,O')(μ -2,4,4'-bipyridine- $\kappa^2N:N'$)dizinc(II)dihydrate, [Zn₂(C₈H₃NO₆)₂(C₁₀H₈N₂)(H₂O)₄].2H₂O, C₂₆H₂₆N₄O₁₈Zn₂. *Zeitschrift fuer Kristallographie - New Crystal Structures*, 230(3), 213-214.
- [27] Li, X.M., Niu, Y.L., W., Qing W. and Liu, B., (2007), μ -4,4'-Bipyridine- $\kappa^2N:N'$ -bis[triaqua(pyridine-2,4-dicarboxylato- κ^2N,O^2)zinc(II)] dihydrate. *Acta Crystallographica, Section E: Structure Reports Online*, 63(2), m487-m488.
- [28] Mohapatra, S., Roy, S., Ghoshal, D. and Maji, T.K., (2014), Two 3D supramolecular frameworks assembled from the dinuclear building block: A crystallographic evidence of carboxylate(O)...p interaction. *Journal of Chemical Sciences (Bangalore, India)*, 126(4), 1153-1161.

- [29] Piroomchom, J., Wannarit, N., Boonmak, J., Pakawatchai, C. and Youngme, S., (2014), Synthesis, crystal structure and water-induced reversible crystal-to-amorphous transformation property of $[\text{Co}_2(2,4\text{-pydc})_2(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_6](\text{H}_2\text{O})_2$. *Inorganic Chemistry Communications*, 40, 59-61.
- [30] Sarkar, D., Chandra Rao, P., Aiyappa, H.B., Kurungot, S., Mandal, S., Ramanujam, K. and Mandal, S., (2016), Multifunctional copper dimer: structure, band gap energy, catalysis, magnetism, oxygen reduction reaction and proton conductivity. *RSC Advances*, 6(44), 37515-37521.
- [31] Lin, J.G., Su, Y., Tian, Z.F., Qiu, L., Wen, L.L., Lu, Z.D., Li, Y.Z. and Meng, Q.J., (2007), Organic-inorganic hybrid coordination polymers based on 6-methylpyridine-2,4-dicarboxylic acid *N*-oxide (MPDCO) ligand: Preparations, interpenetrating structures, and magnetic and luminescent properties. *Crystal Growth & Design*, 7(12), 2526-2534.
- [32] Qiu, L., Lin, J. and Xu, Y., (2009), Synthesis, characterization and luminescent property of a novel zinc(II) 1,2,3,4-tetra(4-pyridyl)thiophene metal-organic framework. *Inorganic Chemistry Communications*, 12(10), 986-989.
- [33] Xu, R., Lin, M., Li, X. and Zeng, M., (2006), Study on guest molecules in micropore of porous coordination polymer by using TG/IR. *Zhongshan Daxue Xuebao, Ziran Kexueban*, 45(1), 125-126.
- [34] Zeng, M.H., Feng, X.L. and Chen, X.M., (2004), Crystal-to-crystal transformations of a microporous metal-organic laminated framework triggered by guest exchange, dehydration and readsorption. *Dalton Transactions*, (15), 2217-2223.
- [35] Fang, M.J., Li, M.X., He, X., Shao, M., Pang, W. and Zhu, S.R., (2009), Synthesis, structure and thermal stability of ternary metal complexes based on polycarboxylate and Nheterocyclic ligands. *Journal of Molecular Structure*, 921(1-3), 137-143.
- [36] Chuang, S.T., Shen, F.M., Kuo, T.S. and Shiu, K.B., (2007), Versatile 2,5-pyridinedicarboxylate in linking transition-metal atoms into 1D and 2D coordination polymers and concomitant polymorphs. *Journal of the Chinese Chemical Society (Taipei, Taiwan)*, 54(4), 893-902.
- [37] Liu, Z., Wang, H., Han, J., Li, Q. and Zhang, S., (2018), Synthesis and application of cobalt complex metal organic framework compound constructed based on pyridine-2,5-dicarboxylic acid and 4,4'-bipyridine. *Faming Zhuanli Shenqing, CN 107739442 A 20180227*,
- [38] Chandrasekhar, V., Mohapatra, C. and Butcher, R.J., (2012), Synthesis of one- and two-dimensional coordination polymers containing organotin macrocycles. Reactions of $(n\text{-Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$ with pyridine dicarboxylic acids. Structure-directing role of the ancillary 4,4'-bipyridine ligand. *Crystal Growth & Design*, 12(6), 3285-3295.
- [39] Wang, H., Li, M.X., Shao, M. and He, X., (2006), 4,4'-Bipyridinium diaquabis(pyridine-2,5-dicarboxylato- κ^2N,O^2)zincate(II). *Acta Crystallographica, Section E: Structure Reports Online*, 62(12), m3309-m3311.

- [40] Zhang, P., Song, Y.J., Ma, Y. and Han, Z.B., (2009), A new complex constructed by Zn(II) with Pydc and Bipy ligands ($H_2Pydc = 2,5$ -Pyridinedicarboxylic Acid, Bipy = 4,4'-bipyridine). Russian Journal of Coordination Chemistry, 35(6), 445-448.
- [41] Gao, Q., Jiang, F.L., Wu, M.Y., Huang, Y.G., Yuan, D.Q., Wei, W. and Hong, M.C., (2009), Indium(III)-2,5-pyridinedicarboxylate complexes with mononuclear, 1D chain, 2D layer and 3D chiral frameworks. CrystEngComm, 11(5), 918-926.
- [42] Gao, Q., Jiang, F.L., Wu, M.Y., Huang, Y.G., Yuan, D.Q., Wei, W. and Hong, M.C., (2009), Indium(III)-2,5-pyridinedicarboxylate complexes with mononuclear, 1D chain, 2D layer and 3D chiral frameworks. CrystEngComm, 11(5), 918-926.
- [43] Wang, D.E., Tian, Z.F., Wang, F., Wen, L.L. and Li, D.F., (2009), Syntheses and crystal structures of two inorganic-organic hybrid frameworks constructed from pyridine-2,5-dicarboxylic acid. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 19(2), 196-201.
- [44] Llano-Tome, F., Bazan, B., Urriaga, M.K., Barandika, G., Antonia Senaris-Rodriguez, M., Sanchez-Andujar, M. and Arriortua, M.I., (2015), Cu-PDC-bpa solid coordination frameworks (PDC=2,5-pyridinedicarboxylate; bpa=1,2-DI(4-pyridil)ethane): 2D and 3D structural flexibility producing a 3-c herringbone array next to ideal. Journal of Solid State Chemistry, 230, 191-198.
- [45] Singha, S., Saha, A., Goswami, S., Dey, S.K., Payra, S., Banerjee, S., Kumar, S. and Saha, R., (2018), A Metal-organic framework to CuO nanospheres of uniform morphology for the synthesis of α -aminonitriles under solvent-free condition along with crystal structure of the framework. Crystal Growth & Design, 18(1), 189-199.
- [46] Soleimannejad, J., Aghabozorg, H., Hooshmand, S. and Adams, H., (2007), 4,4'-Bipyridinediium triaquabis(pyridine-2,6-dicarboxylato)strontium(II) trihydrate. Acta Crystallographica, Section E: Structure Reports Online, 63(12), m3089-m3090, m3089/1-m3089/14.
- [47] Chen, C., Bai, F.Y., Zhang, R., Song, G., Shan, H., Xing, N. and Xing, Y.H., (2013), Synthesis, structure, and catalytic bromination of supramolecular oxovanadium complexes containing oxalate. Journal of Coordination Chemistry, 66(4), 671-688.
- [48] Zhu, L., Duan, C., Wang, Y., Yang, X., You, X. and Huang, J., (1994), Synthesis and crystal structure of pyridine-2,6-dicarboxylate vanadium complex: [(pyridine-2,6-dicarboxylate) VO_2] $_2$ [4,4'-bipyridine]. $4H_2O$. Jiegou Huaxue, 13(2), 83-6.
- [49] Soleimannejad, J., Aghabozorg, H. and Hooshmand, S., (2008), 4-(4-Pyridyl)pyridinium bis(pyridine-2,6-dicarboxylato)chromium(III) tetrahydrate. Acta Crystallographica, Section E: Structure Reports Online, 64(4), m564-m565, m564/1-m564/12.
- [50] Gao, Y.X., Wang, L.B. and Niu, Y.L., (2007), Tetraaquabis(4,4'-bipyridine)manganese(II) pyridine-2,6-dicarboxylate tetrahydrate. Acta Crystallographica, Section E: Structure Reports Online, 63(9), m2283.

- [51] Uhrecky, R., Svoboda, I., Ruzickova, Z., Koman, M., Dlhan, L., Pavlik, J., Moncol, J. and Boca, R., (2015), Synthesis, structure and magnetism of manganese and iron dipicolinates with *N,N'*-donor ligands. *Inorganica Chimica Acta*, 425, 134-144.
- [52] Gao, Y.X., Wang, L.B. and Niu, Y.L., (2007), Tetraaquabis(4,4'-bipyridine)iron(II) pyridine-2,6-dicarboxylate tetrahydrate. *Acta Crystallographica, Section E: Structure Reports Online*, 63(7), m1845-m1846.
- [53] Soleimannejad, J., Aghabozorg, H. and Sheshmani, S., (2010), 4-(4-Pyridyl)pyridinium bis(pyridine-2,6-dicarboxylato)ferrate(III) tetrahydrate. *Acta Crystallographica, Section E: Structure Reports Online*, 66(4), m411.
- [54] Soleimannejad, J., Aghabozorg, H., Mohammadzadeh, Y., Nasibipour, M., Sheshmani, S., Shokrollahi, A., Karami, E. and Shamsipur, M., (2011), Different complexation behavior of Fe(III), Co(II) and Ni(II) with pyridine-2,6-dicarboxylic acid and 4,4'-bipyridine adduct: syntheses, crystal structures and solution studies. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 8(1), 247-264.
- [55] Guan, G., Gao, Y., Wang, L. and Wang, T., (2007), Tetraaquabis(4,4'-bipyridine)cobalt(II) pyridine-2,6-dicarboxylate tetrahydrate. *Acta Crystallographica, Section E: Structure Reports Online*, 63(10), m2601, Sm2601/1-Sm2601/10.
- [56] Xie, C., Zhang, B., Liu, X., Wang, X., Kou, H., Shen, G. and Shen, D., (2004), Synthesis, crystal structure, and magnetic property of a novel 2D polymer [Co(PDC)(4,4-bpy)](CH₃OH). *Inorganic Chemistry Communications*, 7(9), 1037-1040.
- [57] Zhu, L., Wang, Y., Duan, C., Yang, X., You, X. and Huang, J., (1992), Synthesis and crystal structure of pyridine-2,6-dicarboxylate cobalt complexes. *Huaxue Xuebao*, 50(6), 583-8.
- [58] Ghosh, S.K., Ribas, J. and Bharadwaj, P.K., (2005), Characterization of 3-D metal-organic frameworks formed through hydrogen bonding interactions of 2-D networks with rectangular voids by CoII- and NiII-pyridine-2,6-dicarboxylate and 4,4'-bipyridine or 1,2-di(pyridyl)ethylene. *Crystal Growth & Design*, 5(2), 623-629.
- [59] Felloni, M., Blake, A.J., Hubberstey, P., Teat, S.J., Wilson, C. and Schroder, M., (2010), Transition metal dipicolinates as designer T-shaped building blocks. *CrystEngComm*, 12(5), 1576-1589.
- [60] Wu, S.L., Zou, J.P., Chen, M.H., Yang, H.B., Li, M.J., Luo, X.B., Luo, F., Wu, M.F. and Guo, G.C., (2012), Effect of synthetic conditions on the structures and properties of metal complexes with chelidamic acid and 4,4'-bipyridyl. *Polyhedron*, 48(1), 58-67.
- [61] Shankar, K., Singh, M.P. and Baruah, J.B., (2018), Extent of protonation of 4,4'-bipyridinium cations and nature of host influences the amount of guest intake by cobalt(II) 2,6-pyridinedicarboxylate. *Inorganica Chimica Acta*, 469, 440-446.

- [62] Gangu, K.K., Maddila, S., Mukkamala, S.B. and Jonnalagadda, S.B., (2019), Catalytic activity of supra molecular self-assembled Nickel(II) coordination complex in synthesis of indenopyrimidine derivatives. *Polyhedron*, 158, 464-470.
- [63] Wang, X., Qin, C., Wang, E., Hu, C. and Xu, L., (2004), A novel three-dimensional supramolecular network containing one-dimensional trapezoid channels based on nickel and mixed organic ligands assembly. *Journal of Molecular Structure*, 692(1-3), 187-193.
- [64] Kumaresan, S. and Ramadevi, P., (2005), Molecular ribbons: Hydrothermal synthesis and structural characterization of $[\{Cu(dipic)(H_2O)\}_2(\mu-4,4'-bipy)].2H_2O$ (dipic = pyridine-2,6-dicarboxylato; 4,4'-bipy = 4,4'-bipyridine). *Indian Journal of Chemistry, Section A: Inorganic, Bio-inorganic, Physical, Theoretical & Analytical Chemistry*, 44A(2), 299-302.
- [65] Wen, Y.H., Zhang, J., Qin, Y.Y., Li, Z.J., Kang, Y., Chen, Y.B., Cheng, J.K. and Yao, Y.G., (2004), Synthesis and crystal structure of $\{Cu_2(pdc)_2(4,4'-bipy)(H_2O).3H_2O\}_2$. *Jiegou Huaxue*, 23(9), 1001-1004.
- [66] Ghosh, S.K., Ribas, J. and Bharadwaj, P.K., (2004), Metal-organic framework structures of Cu(II) with pyridine-2,6-dicarboxylate and different spacers: identification of a metal bound acyclic water tetramer. *CrystEngComm*, 6, 250-256.
- [67] Manna, S.C., Ribas, J., Zangrando, E. and Chaudhuri, N.R., (2007), Supramolecular networks of dinuclear copper(II): Synthesis, crystal structure and magnetic study. *Inorganica Chimica Acta*, 360(8), 2589-2597.
- [68] Wen, Y.H. and He, Y.H., (2006), Crystal structure of bis(diaqua- μ -(4,4'-bipyridine- κN)bis(pyridine-2,6-dicarboxylato- $\kappa^3 O,N,O$)dicopper(II)) mono-aqua- μ -(4,4'-bipyridine- κN)bis(pyridine-2,6-dicarboxylato- $\kappa^3 O,N,O$)dicopper(II) hexahydrate, $2Cu_2(H_2O)_2(C_{10}H_8N_2)(C_7H_3NO_4)_2 \cdot Cu_2(H_2O)(C_{10}H_8N_2)(C_7H_3NO_4)_2 \cdot 6H_2O$. *Zeitschrift fuer Kristallographie - New Crystal Structures*, 221(2), 142-144.
- [69] Felloni, M., Blake, A.J., Hubberstey, P., Wilson, C. and Schroder, M., (2009), Solvent control of supramolecular architectures derived from 4,4'-bipyridyl-bridged copper(II) dipicolinate complexes. *Crystal Growth & Design*, 9(11), 4685-4699.
- [70] Deng, D., Liu, P., Fu, W., Li, L., Yang, F. and Ji, B., (2010), Metal-organic open frameworks with one-dimension channels assembled with pyridine 2,6-dicarboxylic acid and *N*-containing auxiliary ligands: Syntheses, crystal structures, and physical characterization. *Inorganica Chimica Acta*, 363(5), 891-898.
- [71] Shankar, K., Kirillov, A.M. and Baruah, J.B., (2015), A modular approach for molecular recognition by zinc dipicolinate complexes. *Dalton Transactions*, 44(32), 14411-14423.
- [72] Soleimannejad, J., Sheshmani, S., Solimannejad, M., Nazarnia, E. and Hosseinabadi, F., (2014), Two supramolecular complexes of gallium(III) with different adduct ion pairs containing pyridine-2,6-dicarboxylic acid: Syntheses, characterization, crystal structures and computational study. *Journal of Structural Chemistry*, 55(2), 342-352.

- [73] Soleimannejad, J. and Nazarnia, E., (2016), The effect of ligand substituent on crystal packing: Structural and theoretical studies of two Ga(III) supramolecular compounds. *Journal of Molecular Structure*, 1116, 207-217.
- [74] Shankar, K. and Baruah, J.B., (2017), Inclusion of dihydroxyaromatics by a lanthanum(III) 2,6-dipicolinate complex. *Polyhedron*, 126, 262-267.
- [75] Xie, Y.F., Jia, A.Q., Zhu, H., Shi, H.T. and Zhang, Q.F., (2015), Synthesis and reactivity of ruthenium(II) complexes with 1,5-cyclooctadiene and pyridine-2,6-dicarboxylato ligands. *Inorganica Chimica Acta*, 438, 31-36.
- [76] Yang, L., Xu, J., Xia, J., Liu, Y., Wang, L. and Fan, Y., (2014), Two novel indium coordination polymers derived from 2,6-pyridinedicarboxylate ligand: Syntheses, structures and photoluminescent properties. *Journal of Molecular Structure*, 1075, 279-285.
- [77] Aghabozorg, H., Omidvar, S., Mirzaei, M. and Notash, B., (2011), catena-Poly[4,4'-bipyridinium [[tetraaqua(pyridine-2,6-dicarboxylato- $\kappa^3 O^2, N, O^6$)cerate(III)]- μ -pyridine-2,6-dicarboxylato- $\kappa^4 O^2: O^2, N, O^6$ -(pyridine-2,6-dicarboxylato- $\kappa^3 O^2, N, O^6$)cerate(III)]- μ -pyridine-2,6-dicarboxylato- $\kappa^4 O^2, N, O^6: O^6$] pentahydrate]. *Acta Crystallographica, Section E: Structure Reports Online*, 67(3), m335-m336, Sm335/1-Sm335/17.
- [78] Zeng, X.Z., Zhang, A.Y; He, C. and Li, Y.W., (2013), Synthesis, structure and thermal properties of two cerium(IV) complexes with 2,6-pyridinedicarboxylic acid. *Wuji Huaxue Xuebao*, 29(7), 1557-1562.
- [79] Soleimannejad, J., Aghabozorg, H., Hooshmand, S., Ghanbari, M., Manteghi, F. and Shamsipur, M. Two novel metal organic frameworks of Sn(II) and Pb(II) with pyridine-2,6-dicarboxylic acid and 4,4'-bipyridine: syntheses, crystal structures and solution studies., (2010), *Journal of the Iranian Chemical Society*, 7(2), 405-418.
- [80] Bo, Q.B., Sun, G.X. and Geng, D.L., (2010), Novel Three-Dimensional Pillared-Layer Ln(III)-Cu(I) Coordination Polymers Featuring Spindle-Shaped Heterometallic Building Units. *Inorganic Chemistry*, 49(2), 561-571.
- [81] Aghabozorg, H., Omidvar, S., Mirzaei, M. and Notash, B., (2011), Crystal structure of 4,4'-bipyridinium bis(pyridine-2,6-dicarboxylato)mercurate(II)-diaquabis(6-carboxypyridine-2-carboxylato)mercury(II)-water (2:1:12) [C₁₀H₁₀N₂]₂[Hg(C₇H₃NO₄)₂]₂Hg(H₂O)₂(C₇H₄NO₄)₂.12H₂O. *Zeitschrift fuer Kristallographie - New Crystal Structures*, 226(1), 123-125.
- [82] Bo, Q.B., Sun, Z.X. and Forsling, W., (2008), A new family of 3D 3d-4f heterometallic frameworks comprising 1D inorganic lanthanide ladders and organic CuI-bipyridine chains. *CrystEngComm*, 10(2), 232-238.
- [83] ¹ Soleimannejad, J., Aghabozorg, H., Golenji, Y.M.A., Attar Gharamaleki, J. and Adams, H., (2008), Bis(4,4'-bipyridinium) di- μ -hydroxido-bis[dihydroxido(pyridine-2,6-dicarboxylato)

- antimonate(III,V)] octahydrate. *Acta Crystallographica, Section E: Structure Reports Online*, 64(2), m387-m388, m387/1-m387/13.
- [84] Jiang, Y.S., Li, G.H., Tian, Y., Liao, Z.L. and Chen, J.S., (2006), Uranyl pyridine-dicarboxylate compounds with clustered water molecules. *Inorganic Chemistry Communications*, 9(6), 595-598.
- [85] Liu, W., Chen, C., Zhou, J., Ni, C., Zhang, J., Niu, Z., Dong, Z., Gan, Z. and Li, T., (2019), Coordination polymer crystal material with good green fluorescence emission performance, and its preparation method and fluorescent application. *Faming Zhuanli Shenqing*, CN 110078933 A 20190802.
- [86] Sun, Y.G., Rong, S.T., Wu, Y.L., Yu, W., Wang, C.S., Zhang, W.Z. and Gao, E.J., (2009), Synthesis and crystal structure of a 1-D chain coordination complex $\{[\text{Mn}_2(\text{HCAM})_3(\text{H}_2\text{bipy})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$. *Chinese Journal of Structural Chemistry*, 28(9), 1131-1135.
- [87] Zou, J.P., Dai, S.C., Guan, W.T., Yang, H.B., Feng, Y.F. and Luo, X.B., (2012), Syntheses, crystal structures, and optical properties of a series of transition metal coordination polymers with chelidamic acid and 4,4'-bipyridine. *Journal of Coordination Chemistry*, 65(16), 2877-2892.
- [88] Wang, Y.F., Li, Y.Y., Zhao, J.S. and Wang, L.Y., (2012), Syntheses, crystal structures, and magnetic properties of manganese(II) and cobalt(II) complexes with 4-hydroxypyridine-2,6-dicarboxylic acid. *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*, 638(3-4), 658-663.
- [89] Chen, X.L., Qiao, Y.L., Gao, L.J., Cui, H.L. and Zhang, M.L., (2012), μ -4,4'-Bipyridinebis[aqua(4-hydroxypyridine-2,6-dicarboxylato)copper(II)]. *Acta Crystallographica, Section E: Structure Reports Online*, 68(3), m326-m327.
- [90] Liu, J.Q., Wu, W.P., Wang, Y.Y. Huang, W.H., Zhang, W.H., Shi, Q.Z. and Miller, J.S., (2009), New examples of low-dimensional metal-pydc complexes: Syntheses, structures and magnetic properties. *Inorganica Chimica Acta*, 362(4), 1295-1302.
- [91] He, C. J. and Chen, J. Q., (2014), Synthesis, characterization, and crystal structure of one zinc(II) complex with 4-hydroxypyridine-2,6-dicarboxylic acid and 4,4'-bipyridine. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 40(9), 659-663.
- [92] Zou, J., Ma, J., Zhang, L., Xiao, X., Yan, X. and Cai, J., (2011), Metal zinc organic coordination polymer and its preparation. *Faming Zhuanli Shenqing*, CN 102180895 A 20110914.
- [93] Cui, H.L., Chen, X.L., Qiao, Y.L., Zhang, M.L. and Lv, J.F., (2012), Crystal structure of aqua(4,4'-bipyridine)(4-hydroxypyridine-2,6-dicarboxylato)zinc(II) hydrate, $[\text{Zn}_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{C}_7\text{H}_3\text{NO}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_{16}\text{Zn}_2$. *Zeitschrift fuer Kristallographie - New Crystal Structures*, 227(4), 517-518.
- [94] Soleimannejad, J., Gharamaleki, J.A., Aghabozorg, H. and Golenji, Y.M.A., (2010), 4,4'-Bipyridiniumbis(μ -4-oxo-1,4-dihydropyridine-2,6

- dicarboxylato)bis[aquahydroxidoantimonate(III)] dihydrate. *Acta Crystallographica, Section E: Structure Reports Online*, 66(4), m467-m468.
- [95] Zou, J.P., Chen, M.H., Zhang, L.Z., Xing, Q.J. and Xiong, Z.Q., (2011), Syntheses, Structures and Optical Properties of a Series of Lanthanide Complexes with Chelidamic Acid and 4,4'-Bipyridyl. *Journal of Chemical Crystallography*, 41(12), 1820-1833.
- [96] Zhou, C.S. and Zhang, G.C., (2008), Crystal structure of poly-aqua[(pyridine-2,6-dicarboxylic acid *N*-oxide) (4,4'-bipyridine)nickel(II)] dihydrate, (Ni(C₇H₃NO₅)(C₁₀N₂H₈)_{0.5}(H₂O)).2H₂O. *Zeitschrift fuer Kristallographie - New Crystal Structures*, 223(2), 175-176
- [97] Wen, L.L., Dang, D.B., Duan, C.Y., Li, Y.Z., Tian, Z.F. and Meng, Q.J., (2005), 1D Helix, 2D brick-wall and herringbone, and 3d interpenetration d¹⁰ metal-organic framework structures assembled from pyridine-2,6-dicarboxylic acid *N*-oxide. *Inorganic Chemistry*, 44(20), 7161-7170.
- [98] Yang, M.H., (2008), catena-Poly[[[bis[aquanickel(II)]bis(μ-pyridine-2,6-dicarboxylato-*N*-oxide)]-μ-1,2-di-4-pyridylethane]tetrahydrate]. *Acta Crystallographica, Section E: Structure Reports Online*, 64(11), m1358, m1358/1-m1358/7.
- [99] Qiu, L., Lin, J.G. and Meng, Q.J., (2010), Synthesis and characterization of a novel cadmium(II) photoluminescent coordination polymer based on pyridine-2,3,5-tricarboxylic acid. *Journal of Molecular Structure*, 980(1-3), 257-260.
- [100] Gao, H.L., Zhang, Q.Q., Cheung, C.W., Yi, Y.L., Li, F.F., Qu, J., Jiang, S.X., Shi, X.Y. and Cui, J.Z., (2014), Syntheses, structures and properties of silver(I) complexes constructed from nitrogenous aromatic heterocyclic carboxylic acids and *N*-donor ligands. *Inorganic Chemistry Communications*, 46, 194-197.
- [101] Zhao, L., Dong, Y.R. and Xie, H.Z., (2009), Bis[4-(4-pyridyl)pyridinium] (4-carboxypyridine-2,6-dicarboxylato-κ³O²,*N*,O⁶)(pyridine-2,4,6-tricarboxylato-κ³O²,*N*,O⁶)ferrate(III) trihydrate. *Acta Crystallographica, Section E: Structure Reports Online*, 65(4), m450-m451.
- [102] Zheng, Y.Q., Xu, W., Zhu, H.L., Lin, J.L., Zhao, L. and Dong, Y.R., (2011), New pyridine-2,4,6-tricarboxylato coordination polymers: synthesis, crystal structures and properties. *CrystEngComm*, 13(7), 2699-2708.
- [103] Xie, C.Z., Qin, J.H., Wang, J.G., Li, C.B. and Li, Y.F., (2007), Diaqua(pyridine-2,4,6-tricarboxylato-κ³*N*,O²,O⁶)[4-(4-pyridyl)pyridinium-κ¹*N*]cobalt(II) dihydrate. *Acta Crystallographica, Section E: Structure Reports Online*, 63(2), m498-m500.
- [104] Ghosh, S.K. and Bharadwaj, P.K., (2005), Self-assembly of a Co(II) dimer through H-bonding of water molecules to a 3D open-framework structure. *Journal of Chemical Sciences (Bangalore, India)*, 117(1), 23-26.

- [105] Yu, W., Wu, Y.L.; Rong, S.T. and Sun, Y.G., (2009), Study on synthesis and crystal structure of a mixed-ligands complex [Ni(ptc)(bipy).4.5H₂O]. *Shenyang Huagong Xueyuan Xuebao*, 23(4), 305-308.
- [106] Dong, Y.R., Wang, X.W. and Zheng, Y.Q., (2007), A novel mixed-valence copper complex, poly[[μ₂-4,4'-bipyridine-μ³-pyridine-2,4,6-tricarboxylato-dicopper(I,II)] monohydrate]. *Acta Crystallographica, Section C: Crystal Structure Communications*, 63(1), m19-m21.
- [107] Lin, J., Wen, L., Zang, S., Su, Y., Lu, Z., Zhu, H. and Meng, Q., (2007), A novel 2D herringbone-like zinc coordination polymer built from helical motif: Hydrothermal synthesis, structure and properties. *Inorganic Chemistry Communications*, 10(1), 74-76.
- [108] Jeon, Y., Lee, M., Kim, H. and Park, K.M., (2015), Crystal structure of tetraaquabis(4-carboxypyridine-2,6-dicarboxylato-κ³N,O,O')(μ₂-4,4'-bipyridine-κ²N:N')dizinc(II)dihydrate, [Zn₂(C₈H₃NO₆)₂(C₁₀H₈N₂)(H₂O)₄].2H₂O, C₂₆H₂₆N₄O₁₈Zn₂. *Zeitschrift fuer Kristallographie - New Crystal Structures*, 230(3), 213-214.
- [109] Qu, J., Yi, Y.L., Hu, Y.M., Chen, W.T., Gao, H.L., Cui, J.Z. and Zhai, B., (2012), Syntheses, structures, and photo-luminescence of three silver complexes with *N*-heterocyclic multicarboxylic acids and 4,4'-bipyridine. *Journal of Coordination Chemistry*, 65(21), 3740-3751.
- [110] Li, F.F., Zhang, Q.Q., Zhao, Y.Y., Jiang, S.X., Shi, X.Y., Cui, J.Z. and Gao, H., (2014), Syntheses, structures, and properties of six new coordination polymers constructed from *N*-heterocyclic multicarboxylic acids. *RSC Advances*, 4(21), 10424-10433.
- [111] Yan, S.T., Shi, L.X., Sun, F.F. and Wu, C.D., (2010), The roles of the coordination modes of bridging ligands for the formation of two 3D metal-organic coordination networks. *CrystEngComm*, 12(11), 3437-3440.
- [112] Bing, Y.Y.; Wu, Z.T. and Hu, M., (2015), Syntheses, crystal structures and properties of three transition metal coordination compounds based on 2,2'-bipyridine-3,3',6,6'-tetracarboxylic acid. *Wuji Huaxue Xuebao*, 31(10), 2059-2064.
- [113] Zhao, Z., He, X., Zhao, Y., Shao, M. and Zhu, S., (2009), Coordination polymer based on Cu(II), Co(II) and 4,4'-bipyridine-2,6,2',6'-tetracarboxylate: synthesis, structure and adsorption properties. *Dalton Transactions*, (15), 2802-2811.
- [114] Bai, Z.S., Xu, J., Okamura, T.A., Chen, M.S., Sun, W.Y. and Ueyama, N., (2009), Novel dense organic-lanthanide hybrid architectures: syntheses, structures and magnetic properties. *Dalton Transactions*, (14), 2528-2539.
- [115] Chen, M., Bai, Z.S., Liu, Q., Okamura, T.A., Lu, Y. and Sun, W.Y., (2012), Coordination polymers with mixed 4,4'-bipyridine-2,2',6,6'-tetracarboxylate and imidazole-containing ligands: synthesis, structure and properties. *CrystEngComm*, 14(24), 8642-8648.