

**T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**



**DİSİYANAMİD VE 2,2'-BİPİRİDİN İÇEREN KOORDİNASYON
POLİMERLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE
BİYOLOJİK AKTİVİTELERİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

AHSEN BİRŞAD YAVUZ

BALIKESİR, HAZİRAN - 2019

**T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**



**DİSİYANAMİD VE 2,2'-BİPİRİDİN İÇEREN KOORDİNASYON
POLİMERLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE
BİYOLOJİK AKTİVİTELERİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

AHSEN BİRŞAD YAVUZ

Jüri Üyeleri : Doç. Dr. Çiğdem HOPA (Tez Danışmanı)

Prof. Dr. Figen KURTULUŞ

Dr. Öğr. Üyesi Sema ÇARIKÇI

BALIKESİR, HAZİRAN - 2019

KABUL VE ONAY SAYFASI

Ahsen Birşad YAVUZ tarafından hazırlanan “DİSİYANAMİD VE 2,2'-BİPİRİDİN İÇEREN KOORDİNASYON POLİMERLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE BİYOLOJİK AKTİVİTELERİ” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 11.06.2019 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman
Doç. Dr. Çiğdem HOPA

Üye
Prof. Dr. Figen KURTULUŞ

Üye
Dr. Öğr. Üyesi Sema ÇARIKÇI

Jüri üyeleri tarafından kabul edilmiş olan bu tez Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Prof. Dr. Necati ÖZDEMİR

.....

Bu tez çalışması Balıkesir Üniversitesi Rektörlüğü Araştırma Projeleri Birimi tarafından 2015/225 nolu proje ile desteklenmiştir.

ÖZET

**DİSİYANAMİD VE 2,2'-BİPİRİDİN İÇEREN KOORDİNASYON
POLİMERLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE BİYOLOJİK
AKTİVİTELERİ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
AHSEN BİRŞAD YAVUZ
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

(TEZ DANIŞMANI: DOÇ. DR. ÇİĞDEM HOPA)

BALIKESİR, MAYIS - 2019

Koordinasyon polimerlerinin dizaynı ve sentezi, sahip oldukları zengin topoloji ve ilgi çekici fiziksel özelliklerinden dolayı koordinasyon kimyasında önemli bir çalışma alanı olmuştur. 2,2'-bipiridin (bpy) ve disiyanamid ($(\text{N}(\text{CN})_2)^-$), dca koordinasyon kimyasında büyük polimerik ağları oluşturmak için yaygın bir şekilde kullanılır. Dca ligandı, oldukça zengin bağlanma modlarına sahip bir yalancı halojenür ligandı olduğundan metaller arası bağlantının oluşturulmasında oldukça uygundur. Dca içeren koordinasyon polimerleri, sahip oldukları çeşitli sentetik, yapısal ve manyetik özelliklerinden dolayı ilgi çekmektedir.

Bu yüksek lisans tez çalışmasında bpy ve dca ligandlarını içeren Cu(II) ve Fe(II)'nin bir boyutlu (1D) koordinasyon polimerleri, $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{dca})_2]_n$ (**1**), $[\text{Cu}(\text{bpy})\text{Cl}(\text{dca})]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**2**) ve $[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{dca})_2]_n$ (**3**), sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Bunlardan kompleks **3**'ün kristal yapısı ilk kez bu tez çalışması kapsamında tek kristal X-ışını analizi ile aydınlatılmıştır. Elde edilen komplekslerin ayrıca gram pozitif (*Staphylococcus aureus* ATCC-6538) ve gram negatif (*Escherichia coli* ATCC-8739) bakterilerine karşı gösterdikleri antibakteriyel aktiviteleri incelenmiştir.

ANAHTAR KELİMELELER: Bipiridin, disiyanamid, tek kristal, koordinasyon polimeri, tek kristal analizi.

ABSTRACT

**SYNTHESIS, CHARACTERISATION AND BIOLOGIC ACTIVITY OF
COORDINATION POLYMERS CONTAINING DICYANAMIDE AND 2,2'-
BIPYRIDINE
MSC THESIS
AHSEN BİRŞAD YAVUZ
BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
CHEMISTRY**

(SUPERVISOR: ASSOC. PROF. DR. ÇİĞDEM HOPA)

BALIKESİR, MAY 2019

The design and synthesis of coordination polymers has been an important research area because of their richness topology and interesting physical properties. 2,2'-bipyridine (bpy) and dicyanamide ($\text{N}(\text{CN})_2^-$, dca) ligands have been widely used for the preparation of extended polymeric networks in coordination chemistry. Dca is a versatile pseudohalide ligand exhibit rich variety of bonding modes so it is suitable for formation of intermetallic connections. Coordination polymers containing dicyanamide have witnessed a great interest due to their varied synthetic, structural and magnetic properties.

In this M.Sc. thesis, we present the synthesis and structural characterization of three mixed ligand Cu(II) and Fe(II) complexes, $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{dca})_2]_n$ (**1**), $[\text{Cu}(\text{bpy})\text{Cl}(\text{dca})]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**2**) and $[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{dca})_2]_n$ (**3**). The crystal structure of complex **3** were solved using single-crystal X-ray diffraction first time in this study. Obtained complexes were also screened for their antibacterial properties against gram-positive (*Staphylococcus aureus* ATCC-6538), gram-negative (*Escherichia coli* ATTC-8739) bacteria strains.

KEYWORDS: Bipyridine, dicyanamide, single crystal, coordination polymer, single crystal analysis.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ	v
TABLO LİSTESİ	vi
SEMBOL LİSTESİ	vii
ÖNSÖZ.....	viii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	2
2.1 Koordinasyon Bileşikleri.....	2
2.2 Aromatik Azot Halkalı Ligandlar.....	3
2.3 Bipiridin Ligandının Genel Özellikleri	4
2.4 Bipiridin ve Türevlerinin Literatürdeki Yeri.....	5
2.5 Yalancı Halojenürler	6
2.6 Koordinasyon Polimeri Tanımı	9
2.7 Koordinasyon Polimeri Sentezinde Ligandların Önemi.....	11
2.8 Koordinasyon Polimeri Sentezinde Geçiş Metallerinin Önemi	12
2.9 Koordinasyon Polimerinin Uygulama Alanları.....	13
3. MATERYAL VE YÖNTEM	17
3.1 Kullanılan Cihazlar.....	17
3.2 Kullanılan Kimyasallar.....	17
3.3 Koordinasyon Bileşiklerinin Sentezi.....	17
3.3.1 [Cu(bpy)(dca) ₂] _n (1) ve [CuCl(bpy)(dca)] _n .H ₂ O (2) Kompleks Bileşiklerinin Sentezi.....	18
3.3.2 [Fe(bpy)(dca) ₂] _n (3) Kompleks Bileşiğinin Sentezi	21
3.3.3 Sentezlenen Koordinasyon Bileşiklerinin Anti-Bakteriyel Aktivite Tayinleri.....	21
3.3.3.1 Disk Difüzyon Yöntemi Kullanılarak Sentezlenen Koordinasyon Bileşiklerinin Antibakteriyel Aktivitelerin İncelenmesi	22
3.3.3.2 Mikrodilüsyon Yöntemi Kullanılarak Sentezlenen Koordinasyon Bileşiklerinin Antibakteriyel Aktivitelerinin İncelenmesi	22
4. BULGULAR	24
4.1 İnfrared (IR) Spektrumları.....	24
4.2 Tek Kristal X-ışını Kırınım Çalışmaları.....	27
4.2.1 [Cu(bpy)(dca) ₂] _n (1) Kompleksinin Kristal Yapısı	27
4.2.2 [CuCl(bpy)(dca)] _n .H ₂ O (2) Kompleksinin Kristal Yapısı.....	32
4.2.3 [Fe(bpy)(dca) ₂] _n (3) Kompleksinin Kristal Yapısı	37
4.3 Antibakteriyel Aktiviteleri.....	43
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	45
5.1 İnfrared (IR) Spektrumları.....	45
5.2 Kompleks Bileşiklerin Kristal Yapıları	46
5.2.1 [Cu(bpy)(dca) ₂] _n (1) Kompleksinin Kristal Yapısı	46
5.2.2 [Cu(bpy)Cl(dca)] _n .H ₂ O (2) Kompleksinin Kristal Yapısı.....	47
5.2.3 [Fe(bpy)(dca) ₂] _n (3) Kompleksinin Kristal Yapısı	48
5.3 Biyolojik Aktivite.....	49

6. KAYNAKLAR.....	51
7. EKLER.....	61

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Bir koordinasyon bileşiğinin oluşum reaksiyonu.....	2
Şekil 2.2: Piridin, 2,2'-bipiridin, 1,10-fenantrolin yapıları.....	3
Şekil 2.3: Bipiridin simetrik ve asimetrik izomerleri.....	4
Şekil 2.4: Disiyanamid metal bağlanma modları.....	8
Şekil 2.5: Koordinasyon polimeri şematik boyutları.....	10
Şekil 3.1: $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{dca})_2]_n$ (1) ve $[\text{CuCl}(\text{bpy})(\text{dca})]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2) komplekslerinin sentezi.....	19
Şekil 3.2: $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{dca})_2]_n$ (1) ve $[\text{CuCl}(\text{bpy})(\text{dca})]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2) sentezinin şematik gösterimi.....	20
Şekil 3.3: $[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{dca})_2]_n$ (3) kompleksinin sentezi.....	21
Şekil 4.1: Disiyanamid'in IR spektrumu.....	24
Şekil 4.2: $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{dca})_2]_n$ (1)'in IR spektrumu.....	25
Şekil 4.3: $[\text{CuCl}(\text{bpy})(\text{dca})]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2)'nin IR spektrumu.....	26
Şekil 4.4: $[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{dca})_2]_n$ (3)'ün IR spektrumu.....	27
Şekil 4.5: $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{dca})_2]_n$ (1) kompleksinin Ortep çizimi (%40 olasılıkla).....	28
Şekil 4.6: $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{dca})_2]_n$ (1)'in birim hücre görüntüsü.....	29
Şekil 4.7: Kompleks 1'de Cu(II) merkez iyonunun koordinasyon çevresi.....	29
Şekil 4.8: $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{dca})_2]_n$ (1) kompleksinin 1D polimerik yapısı.....	30
Şekil 4.9: $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{dca})_2]_n$ (1) kompleksinin c boyunca paketlenmiş yapısı.....	30
Şekil 4.10: $[\text{CuCl}(\text{bpy})(\text{dca})]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2) kompleksinin Ortep çizimi (%40 olasılıkla).....	33
Şekil 4.11: $[\text{CuCl}(\text{bpy})(\text{dca})]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2)'nin birim hücre görüntüsü.....	34
Şekil 4.12: Kompleks 2'de Cu(II) merkez iyonunun koordinasyon çevresi.....	34
Şekil 4.13: $[\text{CuCl}(\text{bpy})(\text{dca})]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2) kompleksinin 1D polimerik yapısı.....	35
Şekil 4.14: $[\text{CuCl}(\text{bpy})(\text{dca})]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2) kompleksinin paketlenmiş hali.....	35
Şekil 4.15: $[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{dca})]_n$ (3) kompleksinin Ortep çizimi (%40 olasılıkla).....	38
Şekil 4.16: $[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{dca})]_n$ (3) kompleksinin birim hücre görüntüsü.....	39
Şekil 4.17: Kompleks 3'te Fe(II) merkez iyonunun koordinasyon çevresi.....	39
Şekil 4.18: $[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{dca})_2]_n$ (3) kompleksinin 1D polimerik yapısı.....	40
Şekil 4.19: $[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{dca})_2]_n$ (3) kompleksinin paketlenmiş hali.....	41

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1: Spektral seri.	3
Tablo 4.1: [Cu(bipy)(dca) ₂] _n (1) kompleksine ait kristal verileri.	31
Tablo 4.2: Kompleks 1 için Cu(II)'nin koordinasyon çevresini oluşturan atomlar arasından seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°). 31	
Tablo 4.3: [CuCl(bpy)(dca) _n .H ₂ O (2) kompleksine ait kristal verileri.....	36
Tablo 4.4: Kompleks 2 için Cu(II)'nin koordinasyon çevresini oluşturan atomlar arasından seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°). 36	
Tablo 4.5: [Fe(bpy)(dca) ₂] (3) kompleksine ait kristal verileri.	41
Tablo 4.6: Kompleks 3 için Fe(II)'nin koordinasyon çevresini oluşturan atomlar arasından seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°). 42	
Tablo 4.7: Disk difüzyon yöntemi ile antibakteriyel etki zon sonuçları.	43
Tablo 4.8: Mikrodilüsyon yöntemi ile antibakteriyel aktivite MİK sonuçları. 44	
Tablo 5.1: Serbest disiyanamid ligandına ve komplekslere ait IR verileri.....	45

SEMBOL LİSTESİ

Bpy	Bipiridin
Dca	Disiyanamid
IR	İnfrared
Py	Piridin
Phen	Fenantrolin
Tcm	Trisiyanometanit
MOF	Metal-organik çerçeveler
NLO	Doğrusal olmayan optik
LED	Işık yayan diyot
EtOH	Etanol
MHA	Müller Hinton Agar
MHB	Broth
G+	Gram pozitif
G-	Gram negatif
MIK	Minimum İnhibisyon Konsantrasyonu
DMSO	Dimetil sülfoksit
<i>E. coli</i>	<i>Escherichia coli</i>
<i>S. aureus</i>	<i>Staphylacoccus aureus</i>

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca bilgi ve tecrübeleriyle bana yol gösteren, emeğini, maddi ve manevi desteğini esirgemeyen, bana karşı sabırla ve hoşgörüsüyle yaklaşan, değerli danışmanım Doç. Dr. Çiğdem HOPA'ya saygılarımı sunar, teşekkür ederim.

Biyolojik aktivite çalışmalarında katkısı olan, Dr. Mehmet Emin DİKEN'e yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Lisans ve lisans üstü eğitimim boyunca bana hep destek olan ve çalışkanlığını örnek aldığım arkadaşım Merve YORTANLI'ya teşekkür ederim.

Daima yanımda olan ve bana güç veren arkadaşım Halenur BAYRAKDAR'a teşekkür ederim.

Tüm bu süreçte bana her daim moral, motivasyon veren ve sabırla yanımda olan Erkan ŞEN'e teşekkür ederim.

En önemlisi başta bu günlere gelmeme çok büyük emeği olan anneme, eksikliğini her daim hissettiğim babama, beni cesaretlendirdikleri ve bana daima inandıkları için abim ve ablama sonsuz teşekkür ederim.

1. GİRİŞ

N-Heterohalkalı ligandlardan olan 2,2'-bipiridin koordinasyon kimyasında önemli bir yere sahiptir. 2,2'-bipiridin, azot donör atom ihtiva ettiğinden ve π elektron eksikliğinden dolayı, metal koordinasyonunda π akseptör olarak davranır.

Sodyum disiyanamid (dca) iyonu ise oldukça büyük bir iyon olmakla birlikte, köprü yapma ve çoklu bağlanma özelliğine sahip olduğundan, koordinasyon bileşiğinin polimerik yapıda oluşmasında katkısı büyüktür. Aynı zamanda bu ligandın çeşitli bağlanma olasılıklarının zenginliğinden ve bu bağlanmalar sonucunda kompleks bileşiğe kazandırdığı özelliklerden dolayı literatürde önemli bir konuma sahiptir [1-3].

Azot donör heterohalkalı bileşiklerin ve dca iyonunun literatür incelemeleri yapıldığında bu bileşikler üzerinde kimya, biyoloji ve materyal biliminin ilgisinin yoğunlaşması sebebiyle bu bileşiklerin metal komplekslerinin sentezi ve sentezlenen bu bileşiklerin yapıları tek kristal X-ışını, infrared spektroskopisi (IR) ve elementel analiz teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Yapısı aydınlatılan bileşiklerin *Escherichia coli* (*E. coli*) ve *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) bakterileri kullanılarak biyolojik aktiviteleri incelenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen maddeler türevlendirilerek ve veriler değerlendirilerek yeni bileşiklerin sentezinde ve uygulama alanlarında akademik anlamda yol gösterici olacağı düşünülmüştür.

Bu tez çalışmasının amacı ve kapsamı içinde, 2,2'-bipiridin ile köprü yapıcı yalancı halojenür ligandı olan dca kullanılıp, Cu (II) ve Fe (II) tuzları ile koordinasyon bileşiklerinin sentezlenmesi ve sentezlenen bileşiklerin yapısının, spektrofotometrik ve termal analiz yöntemleri ile aydınlatılması bazı bakteri türlerine karşı antibakteriyel aktivitelerinin incelenmesi yer almaktadır.

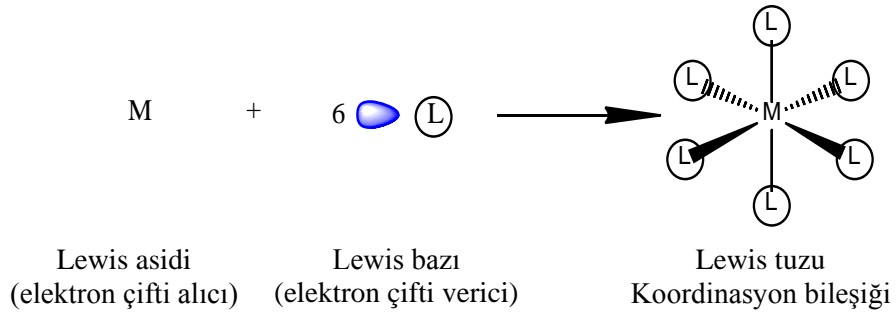
2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Koordinasyon Bileşikleri

Bir merkezi atomun, ligand adı verilen değişik sayıda atom veya atom gruplarınca koordine edilmesi ile oluşan bileşiğe koordinasyon bileşiği veya kompleks adı verilir [4]. Merkezde bulunan atom, metal atomu veya tek atomlu katyondur. Merkez atomuna bağlanan nötr molekül veya anyonlara ligand adı verilir [5].

İsviçreli Alfred Werner 1893'te, henüz 26 yaşındayken kendi adıyla anılan bir teori öne sürdü ve bu teori koordinasyon kimyasının temellerini attı. Werner, 1911 yılında teorisini geliştirerek koordinasyon bileşiklerinin yapıları hakkında detaylı bilgiler açıklayınca bilim insanlarının dikkatini çekmiş ve bu başarılı çalışmaları kendisine 1913 yılında Nobel ödülünü kazandırmıştır [6].

Koordinasyon bileşiği oluşum reaksiyonu Lewis asit-baz reaksiyonu olarak düşünülebilir. Merkezde bulunan atom (metal atomu veya katyonu) elektron çifti aldığından Lewis asididir ve *alıcı* (akseptör) adını alır, ligandlar ise elektron çifti verdiklerinden Lewis bazıdır ve *verici* (donör) denir (Şekil 2.1).



Şekil 2.1: Bir koordinasyon bileşiğinin oluşum reaksiyonu.

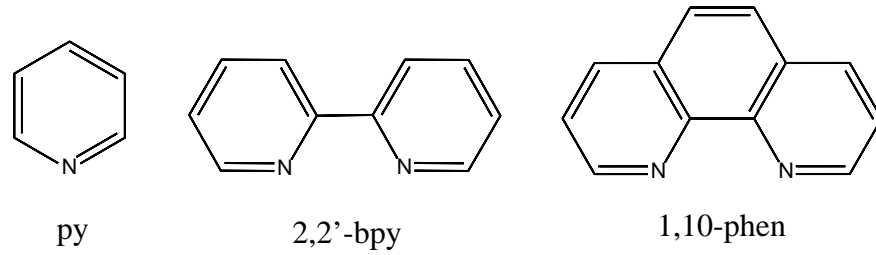
Oluşan metal-ligand bağı koordine kovalent bağ olarak adlandırılır, çünkü bağın meydana gelmesinde paylaşılan elektronların ikisi birden ligand tarafından sağlanır [4,6].

Hem sanayide hem de canlı hayatında önemli yere sahip olan koordinasyon bileşikleri oldukça fazla uygulama alanlarına sahiptir. Suların sertliğinin

giderilmesinde, radyoaktif metallerin uzaklaştırılmasında, enzim inhibisyonunda, ilaç sanayinde, metal iyonlarının titrasyonunda, kâğıt kromatografisinde, aminoasitlerin nicel tayinlerinde, metallerin saf olarak elde edilmesinde, antioksidan, dezenfektan madde sentezinde ve C vitamininin stabilize edilmesinde, bitkilerdeki bazı metal eksikliklerinin giderilmesi gibi alanlarda koordinasyon bileşiklerinin kullanılması bu uygulama alanlarına örnek verilebilir [7].

2.2 Aromatik Azot Halkalı Ligandlar

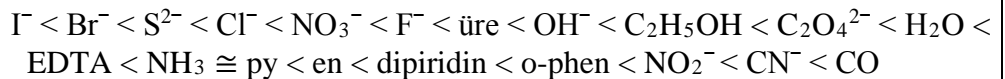
Koordinasyon kimyasında en yaygın kullanılan ligandların başında aromatik azot halkalı ligandlar gelir. Piridin (py), bipyridin (bpy) ve fenantrolin (phen) aromatik azot halkalı ligandlardır ve azot atomu üzerinde bulunan ortaklanmamış elektronlar ile metal atomuna koordine olurlar (Şekil 2.2).



Şekil 2.2: Piridin, 2,2'-bipyridin, 1,10-fenantrolin yapıları.

Spektrokimyasal seriye bakacak olursak aromatik azot halkası içeren ligandlar kuvvetli ligandlar olduğu için düşük oksidasyon basamağındaki metallerle kararlı koordinasyon bileşikleri verirler (Tablo 2.1) [8-11].

Tablo 2.1: Spektral seri.



Aromatik N-halkalı ligandların temel yapı taşı olan py, polipiridin türevlerinin (Şekil 2.2) en temel halidir. Azobenzen ve azin olarak da bilinen py, heterohalkalı üçüncü dereceden bir amindir. Py, renksiz, yanıcı, aşırı zehirli ve kötü kokuludur. İlaç, vitamin, tatlandırıcı, boyar madde, yapıştırıcı, plastikleştirme ve böcek öldürme

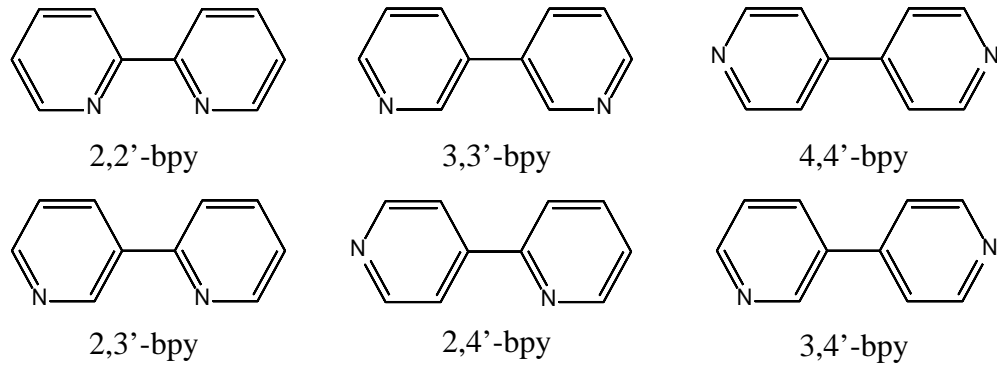
özelliği gösteren ürünlerin sentezinde başlangıç maddesi olarak ve yapay antifriz, patlayıcı madde, dezenfektan gibi ürünlerin de üretiminde kullanılır [11,12].

Polipiridin türevi ligandlar (Şekil 2.2) ile metal iyon başlatıcılar kullanılarak sentezlenen supramoleküllerin önemi son zamanlarda oldukça artmıştır. Bu makro moleküllerin DNA ile etkileşimleri, kemoterapide anti-kanser ve anti-HIV ajanı olarak kullanılmalarmını desteklemektedir. Yine polipiridin türevi ligandlardan olan benzimidazol türevlerinin anti-viral ve anti-fungal olarak kullanım alanları dikkat çekmektedir [11,12].

2.3 Bipiridin Ligandının Genel Özellikleri

Bpy, tek bağ ile birbirine bağlı, polipiridinlerin yapı taşı olan iki py halkasından oluşur. Beyaz ve katı haldedir. Sudaki çözünürlüğü az olan bpy'in, organik çözücülerde çözünürlüğü yüksektir [11,13].

Bpy simetrik ve asimetric olmak üzere 6 izomere sahiptir. Simetrik izomerler; 2,2'-bpy, 3,3'-bpy, 4,4'-bpy, asimetric olanlar 2,3'-bpy, 2,4'-bpy, 3,4'-bpy'dir (Şekil 2.3) [14].



Şekil 2.3: Bipiridin simetrik ve asimetric izomerleri.

Bpy yapısı bakımından şelatlayıcı ligandlardandır. Bu ligandlar bünyesinde bulundukları iki veya daha fazla azot gibi donör atom sayesinde metallerle farklı bağlanma şekilleri meydana getirirler. Ayrıca iki py molekülünün bu tek bağ ile birbirine bağlanması ile oluşan bipiridinlerin sahip olduğu bu tek bağ, dönme serbestliği sağladığı için şelatlama etkisine de katkısı vardır [11,14].

Bpy, sp^2 hibriti içeren azot atomlarına sahip olması sebebiyle, mükemmel donör özellik gösterir. Bu özelliğinden dolayı koordinasyon bileşiklerinin sentezinde ve supramoleküllerin inşasında çokça kullanılan ligand türüdür [15,16].

2.4 Bipiridin ve Türevlerinin Literatürdeki Yeri

Literatürde bpy ve türevlerinin oldukça fazla ve çeşitli çalışmaları bulunmaktadır. Bu moleküllerin, organik ligandlar arasında bir hayli ilgi çekici ligandlar olduklarını yüzyıllardır yapılan birçok çalışmadan anlamaktayız. Bpy ve türevleri metal-organik çerçeve (MOF) bileşiklerinin sentezinde kullanılan yaygın ligandlardan olması nedeniyle supramoleküler kimyanın ilgisini çekmektedir. Moleküler biyolojide de DNA bölünmesinde ve bağlanma ajanı olarak kullanılmaktadır [17].

2,2'-bpy ligandları özellikle analitik kimya, medikal kimya ve enerji dönüşümleri alanlarında ki araştırmalarda sıklıkla kullanılırlar. Ancak son 10 yılda polimer ve dendrimer biliminin gelişmesine dayanarak foto-, elektrokimyasal ve katalitik özelliklere sahip yeni malzemelerin sentezinde ve supramoleküler kimyada yeni mimarilerin eldesinde de bu ligandlar yoğun bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır [18].

2,2'-bpy, tüm geçiş metalleri ile koordinasyon bileşiği oluşturabilme yeteneğine sahip olduğundan koordinasyon kimyası alanında ilgi odağı olmuştur. Başlıca bpy ve türevlerinin rutenyum ile meydana getirdiği kompleks bileşikler oldukça fazla çalışılmış ve bu komplekslerin sahip olduğu özellikler de araştırma konusu olmuştur. Özellikle uygulamalı fotovoltaiik teknoloji alanında rutenyum (II) bazlı boyalar üzerine olan çalışmalar artarak devam etmektedir. Son zamanlarda elektron bakımından zengin bpy esaslı çok sayıda rutenyum kompleksi sentezlenmiş ve "fotosensitizer" olarak boyaya duyarlı güneş pillerinde kullanımları incelenmiştir [19].

Bipiridinlerin kimyasal stabilite kombinasyonu ve redoks özellikleri, üzerindeki ilgiyi çokça arttırmıştır [20]. Fotoredoks özellikleri sayesinde suyun hidrojen ve oksijenlerine ayrılması için fotokatalizör olarak kullanılabilceği

çalışmalar da bulunmaktadır [21]. Ayrıca foto indüklenmiş elektron transferi, fotosentez ve fotokataliz gibi çalışmalarda da uygulama alanlarına sahiptir [22,23].

Bpy türevleri ayrıca su kirliliğinin belirlenmesi alanında muazzam bir potansiyele sahiptir. Bu özellikten yola çıkarak bpy bazlı yüksek seçici ve hassas kolorimetrik/florometrik kemosensör çalışmaları literatürde mevcuttur [24].

Bpy türevlerinden olan 2,2'-bpy, demir tuzları ile yoğun kırmızı renkte kompleks bileşikler oluşturduğundan hassas kalitatif belirteç olarak da kullanılırlar [16].

Özellikle son yıllarda organik moleküllerle koordine edilen metallerle meydana gelen koordinasyon bileşiklerinin biyolojik sistemlerdeki fonksiyonu ve biyolojik aktiviteleri, araştırmalara çokça konu olmaktadır. Anti-HIV, anti-kanser etkileri ve DNA ile olan etkileşimleri bu komplekslere olan ilgiyi arttırmıştır [25,26]. 2,2'-bpy ve 1,10-phen gibi diiminlerin ligand olarak kullanıldığı metal kompleksler, DNA ile etkileşime girme kabiliyetleri ve DNA bölünmesini indükleme yeteneklerinden dolayı araştırmalara konu olmaktadır. Bu ligandları içeren bazı kompleks bileşikler, fotoaktif olarak tanımlanmıştır ve bu özelliğin DNA kesme kabiliyetlerini arttırdığı gözlenmiştir [27,28].

2.5 Yalancı Halojenürler

Yalancı halojenür terimi, iki veya daha fazla elektronegatif atomdan oluşmuş, serbest halde halojenlerin belli karakteristik özelliklerini gösteren, hidrojen ile birleştiğinde bir asit, gümüş ile birleştiğinde suda çözünmeyen tuzlar oluşturan herhangi tek değerlikli bir bileşiği tanımlar. Yalancı halojenür ligandları, terminal veya köprü yapıcı olarak metal iyonlarına bağlanabilen ve çok çekirdeklik gösterebilen poliatomik inorganik ligandlardır [29]. Bu grupların sahip olduğu özelliklerin bazıları, halojenlerin özelliklerini çağrıştırdığı için; “halojenoidler” (halojene benzeyenler) ve “pseudohalojenler” (yalancı halojenler) olarak adlandırılabilir. Azit, siyanat ve tiyosiyanat gibi yalancı halojenürler çok çeşitli koordinasyon modları sergiler [30]. μ köprüsü oluşturarak, çok çekirdekli ve bazen de tek çekirdekli kompleks bileşikler meydana getirebilirler. Yalancı halojenür

ligandlarının metal çekirdeklerini birbirlerine bağlanması ile oluşan koordinasyon bileşiklerine “catena” denir. Catena terimi, monomerlerin μ köprüsü veya metal köprüsü ile birbirlerine bağlanması sonucu meydana gelen sonsuz büyüklükteki koordinatif yapılardır [7].

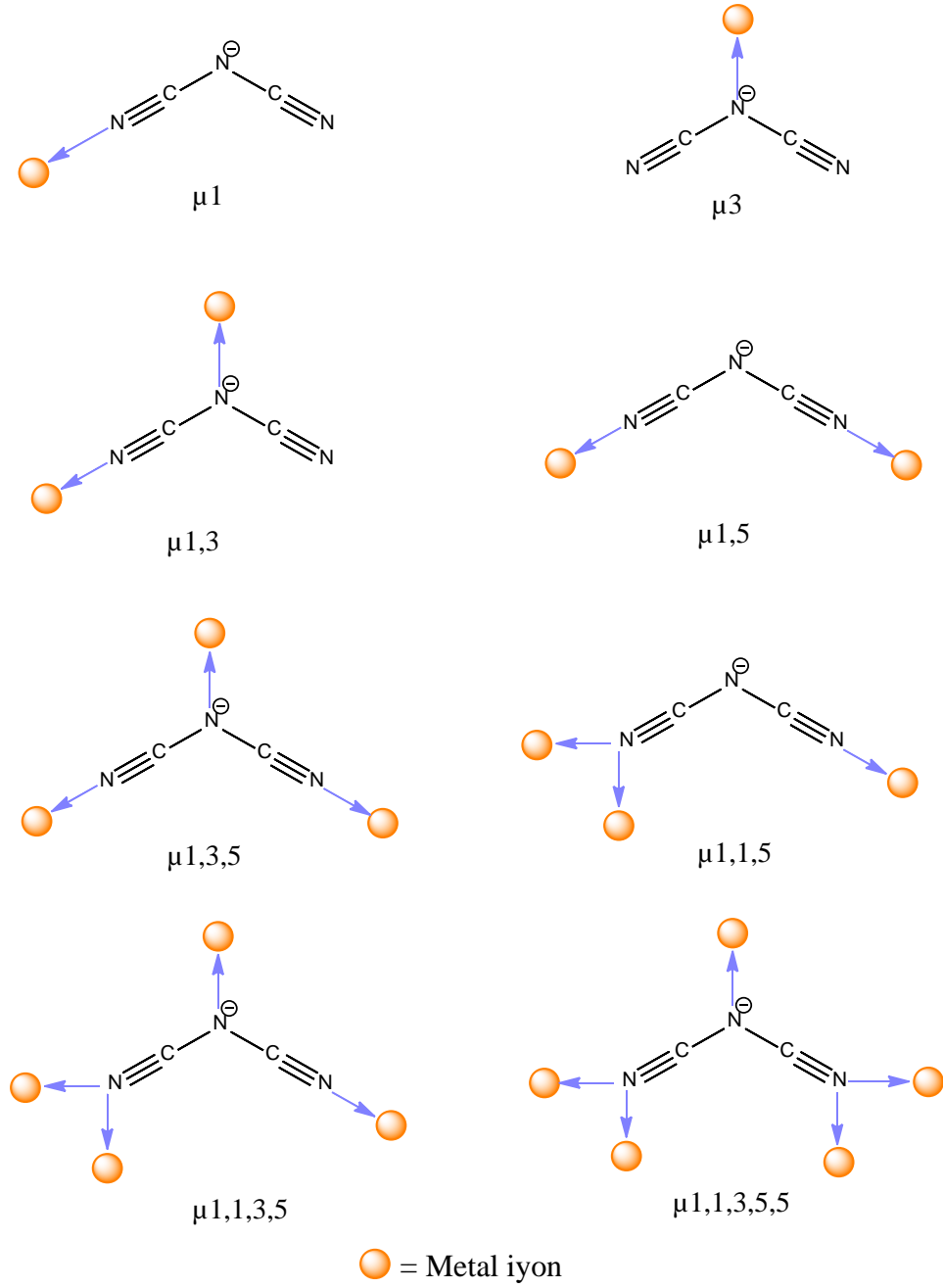
Siyanat, azit ve tiyosiyanat gibi doğrusal yalancı halojenürler ile ilgili oldukça fazla çalışma bulunmaktadır [31]. Pek çok koordinasyon polimerinin sentezinde, bu yalancı halojenlerden faydalanılmış ve manyetik özellikleri araştırılmıştır [32]. Çok yönlü koordinasyon motifleri ve polimerik yalancı halojen metal komplekslerinin ve özellikle dca’dan türetilmiş olanların zengin manyetik özellikleri, gaz adsorpsiyonu ve katalizde uygulanabilirlikleri ile gözenekli organik-inorganik hibrit katların sentezinde kullanılabilirmeleri bu molekülleri yapısal açıdan ilginç hale getirmiş ve araştırmaların ilgi odağı olmasını sağlamıştır [33-36].

Yalancı halojen ligandlarından olan dca, çeşitli yeni yapılar veren metal organik mimarilerin yapımı için oldukça yönlü bir yapı bloğudur [37]. Bununla birlikte, daha büyük yalancı halojen olan dca ve trisiyanometanit (tcm) ligandları literatürde çok ilgi çekici ligandlardandır ve bu ilginin nedenlerinden bir tanesi, α -M(dca)₂ bileşiklerindeki uzun menzilli manyetik sıralamanın keşfinden kaynaklanmaktadır [32,38]. Dca köprülü polinükleer Cu(II) kompleksleri; manyetik malzemeler olarak ayrıca biyoinorganik kimya ve katalizdeki potansiyel uygulamalarıyla dikkat çekmektedir [36]. Dca ve tcm güçlü koordinasyon bağları oluşturabilirler. Dca içeren metal komplekslerinin çoğunda, paramanyetik metal iyonları arasında zayıf manyetik etkileşimlere aracılık ettiği kanıtlanmış μ -1,5 köprüleri bulunmaktadır.

Dca, paramanyetik metal merkezleri arasındaki sadece zayıf etkileşimlere aracılık edebilmesine rağmen; çok boyutlu dca köprülü birkaç bileşik, uzun menzilli manyetik sıralama sergilerler. Bu tür bir bileşiğin manyetik davranışını ayarlamak için, yardımcı ligandların (terminal veya köprü), karşı iyonların ve kristalizasyon çözücülerinin katılmasıyla moleküler yapının modifikasyonlarına dayanan stratejiler kullanılır [31].

Dca ve tcm ligandlarının önemli bir özelliği, gösterebilecekleri koordinasyon modlarındaki çeşitliliğidir [32]. Dca ligandının metale bağlanabileceği farklı

koordinasyon modları şöyledir; terminal, köprü yapıcı çift dişli, tüm N atomları tek koordinasyona girecek şekilde üçlü koordinasyon hâlidir. Nadir görülen bağlanmada ise terminal N atomlarından bir tanesi ya da her ikisi de çift dişli olarak davranır [7]. Tüm bu bağlanma modları Şekil 2.4'te görülmektedir.



Şekil 2.4: Disiyanamid metal bağlanma modları.

2.6 Koordinasyon Polimeri Tanımı

Sentezlenen ilk koordinasyon polimeri *Prusya Mavisı*'dir. Berlin'de kumaş boyamacılığı yapan Heinrich Diesbach ve Johann Konrad Dippel tarafından 1704'te tesadüf eseri olarak bulunan *Prusya Mavisı*, *Berlin Mavisı* olarak da bilinmektedir [39].

“Koordinasyon polimeri” terimi ilk olarak 1960'ların başında kullanılmaya başlanmış olup metal merkezleri çevreleyen ligandların oluşturduğu inorganik ya da organometalik polimerik yapıyı tanımlar. Bir diğer deyişle koordinasyon polimerleri, 1,2 ya da 3 boyutta (1D, 2D ya da 3D) tekrarlanarak uzayan koordinasyon birimleri içeren koordinasyon bileşikleridir [40]. Koordinasyon polimerlerinin supramoleküler kimya içerisinde düşünülmesi, tartışma konusu olmuştur. Sebebi ise; supramoleküler yapılarda bağlanmanın temelini, hidrojen bağı gibi zayıf etkileşimler oluştururken; koordinasyon polimerlerinde bağlanmanın temelini, koordine kovalent bağ oluşturur. Koordinasyon polimerlerinin yapısında koordine kovalent bağları yanında hidrojen bağları da bulunabilir. Sadece hidrojen bağı ile bağlanmış moleküler türler, moleküler kristal mühendisliğinin zarif örneklerindedir, ancak koordinasyon polimerleri değildir. Özetle; yalnızca hidrojen bağı içeren koordinasyon ağı, koordinasyon polimeri olarak adlandırılmaz [36,41-43].

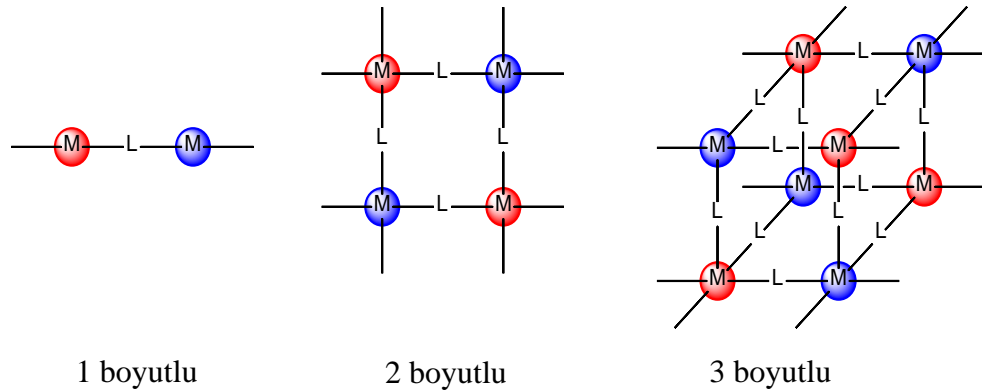
Kimya ve malzeme bilimi, son yıllardaki çalışmalarını koordinasyon polimeri üzerine yoğunlaştırmıştır. Fizikokimya, organik kimya, anorganik kimya, polimer ve malzeme bilimini temelinde barındıran koordinasyon polimerine olan ilgiyi, birçok alt bilim dalını temelinde barındırması ile açıklayabiliriz. Ayrıca koordinasyon polimerlerine olan bu ilgiyi ilginç birçok özelliğine ve uygulama alanlarının çeşitliliğine de bağlayabiliriz [41]. Koordinasyon polimerlerinin dizaynı ve sentezi, sadece organik bağlayıcılardan ve metal katyonlarından oluşan ağlarından dolayı değil, aynı zamanda mimarilerin ve büyüleyici topolojilerin çeşitliliğinden dolayı sentetik kimyacıların oldukça fazla ilgisini çekmektedir [42].

Koordinasyon polimerlerini makromoleküler yapılar olarak da tanımlayabiliriz. Öyle ki; koordinasyon polimerlerinin yapısında bulunan metal merkezleri düğüm olarak kabul edersek, organik ligandları da bu metal merkezlerden

çoğalmak için ara halkalar olarak kabul edip oluşan bu koordinasyon polimerini sınırsız ve büyük moleküller olarak tanımlayabiliriz.

Kural olarak, koordinasyon polimerleri katıdır. Bu katı hal malzemelerin yapısal özellikleri üzerine tipik olarak faktör etkilidir: “düğüm” (metal veya metal kümeleri); “bağlayıcılar” (ligand molekülleri); ve bağlanma modları. Bu malzemelerin ilgi çekici özellikleri, yapılarına ve topolojisine dayanır. Böylece, iyi seçilmiş başlangıç malzemelerinin kullanılmasıyla, büyüleyici yapılara ve ilginç özelliklere sahip olan koordinasyon polimerleri tasarlanabilir ve sentezlenebilirler [44].

Koordinasyon polimerleri; bir, iki ve üç boyutlu yapıda olabilirler (Şekil 2.5). Aynı zamanda koordinasyon polimerleri, metal atomuna ve metal atomunu çevreleyen liganda bağlı olarak *düz zincir* ve *zigzag zincir* yapılar gibi farklı yapılarda da bulunabilirler [45].



Şekil 2.5: Koordinasyon polimeri şematik boyutları.

Bir koordinasyon polimeri oluşturma işlemi temel olarak koordinasyon bağı ile yönlendirilir. Koordinasyon bağları, ligandın tek bir elektron çiftinin (Lewis bazı) metal katyona (Lewis asidi) bağlanması ve pozitif yüklü metal iyonu ile ligandın negatif polarize veya yüklü bir donör atomu arasında elektrostatik çekicilik sağlar. Zayıf etkileşimler ayrıca koordinasyon polimerlerinin oluşumunu da güçlü şekilde etkilerler [46]. Koordinasyon polimerlerinin yapı birleşim stratejilerinde, C–H... π etkileşimlerinin yanı sıra aromatik–aromatik veya π – π istiflenme de önemli kovalent olmayan moleküller arası kuvvetlerdir ve çerçevelerin bağlantı sürecinde rol oynayabilirler. Bu moleküller arası kuvvetlerin daha iyi anlaşılması ve kullanılması, özellikle güçlü hidrojen bağları olmadığından, yüksek boyutlu kristal yapıların düzenlenmesi ve ayarlanması için daha büyük önem kazanmaktadır. Heteroatom

içeren aromatik halkalar bulunduran sistemlerde, bu heteroatomlar sebebiyle π elektron dağılımlarında farklılıklar gözlenir [42].

Koordinasyon polimeri inşasında kullanılan ve bileşiğin nihai özelliklerini önemli ölçüde etkileyen dört farklı yapı tuğlası vardır. Bunlar; organik ligandlar, metal iyonlar, karşı iyonlar, çözücü molekülleridir [46].

Teorik olarak, çözeltilerde bulunan belirli bir karşı anyon veya çözücü molekülünün, ortaya çıkan koordinasyon polimerine veya kristaline katılıp katılmayacağı garanti edilemez. Başka bir deyişle, kompozisyon kontrolü, tasarlanan koordinasyon polimerlerinin sentezi için hâlâ bir zorluktur [47].

Koordinasyon polimeri sentezlemek için dört ayrı yöntem kullanılmaktadır, bunlar; doyumluk, difüzyon, hidrotermal ve mikrodalga/ultrasonik yöntemlerdir. Hidrotermal sentezin, fonksiyonel koordinasyon polimerlerinin sentezlenmesinde ve yapısal çalışmalar için tek kristallerin eldesinde etkili bir yöntem olduğu kanıtlanmıştır [42].

2.7 Koordinasyon Polimeri Sentezinde Ligandların Önemi

Koordinasyon polimerlerinin tasarımı ligandların ve metal iyonlarının uygun seçimi yoluyla gerçekleşir [44]. Ortaya çıkan nihai yapı bağlayıcı modüllere (organik ligandlar, metal merkezleri, karşıt iyonlar ve çözücü molekülleri) ve onların yarışmalarına bağlıdır.

Sonsuz büyüme olasılığını arttırmak için; seçilen ligand molekülleri çoğunlukla azot, oksijen veya kükürt donörü içeren en az iki verici atoma sahip olmalıdır. Diğer bir yapı belirleyici faktör, organik ligandların “gövdesidir”; şekilleri (rijit veya değil); uzunlukları (koordinasyon fonksiyonları arasındaki mesafe) ve işlevsellikleridir (daha fazla heteroatom varlığı, aromatik halkalar, alkil zincirleri, ...). Son olarak, ligand molekülleri simetrik olabilirler, kiral veya akiral olabilir, yani aynı molekül üzerinde farklı işlevselliklerin kombini şeklinde olabilir [46].

Ek olarak çözeltilerde ortamında karma ligandların kullanılması, daha çeşitli yapısal koordinasyon polimerlerinin elde edilmesi için etkili bir yaklaşım haline

gelmiştir. Mono-, di-, ve çok çekirdekli koordinasyon yapıları elde edebilmek için organik ligandlar yanında sıklıkla uygun köprü yapıcı yardımcı ligandlar olarak yalancı halojenür ligandları kullanılır. Yalancı halojenürlerin farklı terminal ve köprü modları özelliği olduğu için, koordinasyon modlarında değişkenlik sağlayacaktır [48].

Özetle; koordinasyon polimerlerinin sentezinde kullanılan ligandlarda aranacak en önemli özellik köprü yapabilme özelliğidir. Bu sayede koordinasyon polimerlerinin topolojilerinde ve olası özelliklerinde büyük çeşitlilik sağlanır.

Sentezlenen bileşiklerin koordinasyon polimeri özelliğine sahip olabilmesi için ağ özelliklerinin de düşünülerek tasarlanması gerekir. Seçilen ligandların; koordinasyon bağı, H-bağı, C-H \cdots π ve $\pi\cdots\pi$ etkileşimleri yapabilecek yeteneğe sahip olması gerekir [45]. Organik ligandların, koordinasyon kapasitesi, uzunluğu, geometrisi ve donör grupların spesifik yönlendirmesi gibi kimyasal özellikleri, koordinasyon polimerinin yapısal mimarisi üzerine etkisi vardır [41].

2.8 Koordinasyon Polimeri Sentezinde Geçiş Metallerinin Önemi

Koordinasyon polimerlerinin sentezinde sıklıkla çok yönlü bağlayıcılar olarak geçiş metalleri kullanılır . Koordinasyon polimerlerindeki metal atomları templat (şablon, kalıp) olarak düşünülebilir, templat kendi etrafındaki ligandları koordine eder. Metal yapı biriminin şekli istenen bir koordinasyon geometrisini veren metal-terminal-ligand sistemi ile kontrol edilebilir. Metale ve metalin oksidasyon basamağına bağlı olarak koordinasyon sayıları 2 ila 7 arasında değişir. Bunun yanında metal iyonlarının ve çeşitli koordinasyon geometrilerinin (oktahedral, tetrahedral, kare düzlem vs) gösterdiği büyüklük, sertlik/yumuşaklık ve ligand alan kararlılık enerjisi gibi özelliklerdeki farklılıklar çok çeşitli mimarilerde koordinasyon polimeri inşası olanağı sunar [49].

Lantanit iyonlarının yüksek koordinasyon sayıları (7-10) ve polihedral koordinasyon geometrileri yeni ve sıra dışı ağ topolojilerine sahip koordinasyon polimerlerinin sentezinde çok kullanışlıdır. Buna ilave olarak, koordinasyon olarak doymamış lantanit iyon merkezleri, koordine çözücü moleküllerinin çıkarılmasıyla üretilebilir. Bu boş alanlar kimyasal adsorpsiyon, heterojen kataliz ve sensörler için

kullanılabilme imkânı verir. Gerekli olmayan alanlar, doğrudan bir metale bağlanan şelatlayıcı veya makrosiklik ligandlarla engellenebilir. Böylece bağlayıcılar için belirli bölgeler boş bırakılmış olur. Burada anlaşılacağı üzere, bir metal bağlayıcının bu şekilde “ligand düzenlemesi” yapabilmesi çok faydalıdır [40].

Yukarıda bahsedildiği gibi metal iyonları genellikle geçiş metalleri ve/veya lantanoidlerdir. Genel olarak, geçiş metalleri, koordinasyon geometrilerinin yapılarının öngörülebilir olmasından dolayı daha popüler olmuşlardır; ama son zamanlarda lantanoidler, ilginç topolojik özelliklerine bağlı yüksek bağlanabilirlikleri ve buna ek olarak ilgili iç özelliklerinden (örneğin, ışımaya gibi) dolayı dikkat çekmektedir. Bu metallerin yaygın olarak halojenür, nitrat, perklorat, tetrafloroborat, heksaflorofosfat, heksaflorosilikat veya triflat tuz halleri; “koordine edici olmayan” anyonları tercih edilir [39].

2.9 Koordinasyon Polimerinin Uygulama Alanları

Koordinasyon polimerleri, yapı bloklarının seçimine bağlı olarak spesifik fonksiyonellikler ile dikkat çekici fizikokimyasal özelliklere sahip yapıların birleşimine izin veren bileşiklerdir. Organik ligandların metal merkezlerle koordinasyon bağlarıyla birleştirilmesi sonucu oluşan koordinasyon bileşikleri, çok yönlü mimariye ve özelliklere sahip olması sayesinde oldukça geniş uygulama yelpazesi sunmaktadır. Ayrıca, koordinasyon polimerleri iki veya daha fazla fiziksel özelliği birleştirebilen çok işlevli malzemelerdir. Son yıllarda fiziksel özellikler kalıcı gözeneklilik ile birleştirildiğinden, kataliz, gaz emilimi ve/veya ayrılmasında potansiyel kullanım sağlaması için MOF’ler olarak da adlandırılan gözenekli koordinasyon polimerinin sentezine odaklanılmıştır [50].

Organik ligandın dikkatlice seçilmesi de fiziksel özelliklerin ayarlanmasını ve böylece kataliz, elektriksel iletkenlik, lüminesans, manyetizma, doğrusal olmayan optik (NLO) veya zeolitik davranış gibi çeşitli uygulamaları gerçekleştirmeyi amaçlar [49].

Koordinasyon polimerlerinin uygulama alanlarını, mikro gözenekli malzemeler (gaz depolama), heterojen kataliz, NLO aktivite, moleküler sensörler, manyetizma ve mıknatıs esaslı moleküller olarak sıralayabiliriz [32].

Koordinasyon polimerlerinin uygulama alanlarından biri olan katalizden bahsedilecek olursa; bazı koordinasyon polimerlerinin gözenekli yapısı ve/veya muhtemelen katalitik olarak aktif olan geçiş metali merkezlerinin varlığı, bu tür malzemelerin boyut ve şekil seçici katalitik uygulamalarının temeli olarak görülmektedir [49].

Örneğin; Pd (II) ve Ln (III) ile 2,2'-bpy-4,4'-dikarboksilik asitin oluşturduğu heterobimetalik koordinasyon polimeri sentezlenmiş ve katalizör aktivitesi incelenmiştir. Sentezlenen bileşik hava ve suya dayanıklı olup, Suzuki-Miyaura, Heck ve Sonogashira cross-coupling reaksiyonlarında, düşük reaksiyon koşullarında üstün fakat belirgin yeteneklere sahip, çevre dostu heterojen katalizör özellik sergilemişlerdir [51].

Elektriksel iletkenlik, malzeme biliminde en önemli araştırma alanlarından biri olmaya devam etmektedir. Koordinasyon polimerlerinde iletkenlik sağlanabilmesi için kısa anorganik köprülerin kullanılması gerekir. İki Ag(I) koordinasyon polimerlerinin $[Ag(NO_3)(quin)]_n$ (**1**) ve $[Ag_8(HL)_2(H_2O)_4(mpyz)] \cdot 3H_2O$ (**2**) (quin=5,6,7,8-tetrahidro-quinoksalin, H_6L =sikloheksan-1,2,3,4,5,6-hekzakarbonsilik asit ve mpyz=2-metilpirazin) sentezi yapılmış ve koordinasyon polimeri **1**'in karışık 2 boyutlu bir yapıya sahip olduğu, **2**'nin ise 3 boyutlu bir polimerik yapıya sahip olduğu gösterilerek, elektrik iletkenlikleri oda sıcaklığında film numunesinde ölçülmüştür. Elektriksel iletkenlikleri; $3 \times 10^{-4} Scm^{-1}$ (**1**) ve $1.6 \times 10^{-4} Scm^{-1}$ (**2**) olarak ölçülmüştür [52].

Lüminesans özelliğine bakacak olursak; saf organik ligandan daha yüksek termal stabiliteleri ve organik maddenin emisyon dalga boyunu metal koordinasyonu ile etkileme kabiliyetleri nedeniyle koordinasyon polimerlerinin lüminesans özellikleri incelenmiştir. Koordinasyon polimerlerinde organik ara parçaların ve geçiş metali merkezlerinin kombinasyonu, ışık yayan diyotlar (LED'ler) gibi potansiyel uygulamalarla birlikte yeni elektro-lüminesans malzeme türleri elde etmek için etkili bir yöntem olarak görülmektedir [49]. Örneğin; Cd(II) kullanılarak sentezlenmiş $Cd_4(DPA)_4(BIMB)_2 \cdot H_2O$ ve $Cd_2(DPA)_2(FBIMB)_2 \cdot H_2O$ (H_2DPA =difenik asit, BIMB=1,4-bis(imidazol-1-il-metil)benzen, FBIMB=2,3,5,6-tetrafloro-1,4-

bis(imidazol-1-il-metil)benzen) koordinasyon polimerleri sentezlenmiş ve ikisi de katı halde yüksek termal stabilite ve farklı fotoluminesans davranış göstermiştir [53].

Koordinasyon polimerlerinin manyetik çalışmaları, moleküler manyetizma ve hafif moleküler esaslı mıknatısların tasarımı üzerinedir. Koordinasyon polimerlerinde kullanılan bazı organik ligandlar çoğunlukla zayıf manyetik etkileşimlere neden olurlar. Metal merkezlerinin eşlenmemiş elektronları ile güçlü bağlantı sağlamak için kısa okso, siyano veya azido gibi köprüler gerekmektedir [49]. Koordinasyon polimerinin manyetik özellik göstermesi için paramanyetik metal merkezlerinin spinleri arasında etkileşim olması gerekir. Karakteristik bir sıcaklıkta (T_c) spin-spin etkileşimleri, spin düzenlenmesine neden olur. Sıcaklık ve manyetik alan uygulaması kaldırılarak manyetik materyaller elde edilir. Stuart R. Batten ve arkadaşlarının yaptıkları incelemeler, Co(dca)_2 , Ni(dca)_2 ve Cu(dca)_2 , dca'nın izomorf rutil ile ilgili ağ yapılarının, manyetik özellikler gösterdiğini kanıtlamışlardır [54].

Koordinasyon polimerlerinin NLO özelliğine bakacak olursak; NLO malzemeler, ışığın frekans dönüşümünde ve yoğunluk modülasyonunda kullanılırlar. İdeal NLO kromoforları tipik olarak konjuge bir köprü ile bağlanan elektron donörü ve alıcılarıdır. Bununla birlikte, organik bileşenlere sahip NLO malzemelerinin genel bir sorunu, lazer ışığında uzun vadeli kararlılıkları olabilir [49]. Evans ve Lin, simetrik olmayan koordinasyon polimeri olan MOF'leri inşa etmek için stratejiler belirlemiştir. Hidrotermal koşullarda, d^{10} metal iyonları (Zn^{2+} , Cd^{2+} : tetrahedral veya yalancı tetrahedral) arasında bağlayıcı olarak p- veya m-piridinkarboksilat doğrusal, rijit ve simetrik olmayan organik ligandlar kullanılmıştır. Yapı taşları, üç boyutlu elmas kristal kafesimsi ağların ya da iki boyutlu çerçevelerin oluşumuna yol açmaktadır. Zayıf elektron verici/alıcı kombinasyonları ile bile etkili bir şekilde NLO özellikleri elde etmek mümkündür, çünkü iyi seçilmiş bir kompleksleşme, moleküller arasında iyi bir uyum ve iş birliğine izin verebilmektedir [46].

Malzemelerde kontrollü gözeneklilik, kimyada geniş ölçüde incelenen bir konudur. Çünkü mikrometre veya nanometre boyutlarında boşlukları bulunan moleküllerin bir dizi uygulama alanı vardır. Örneğin; gaz ve sıvı ayrılmasında, gaz depolanmasında, sensörler olarak, moleküler tanıma, anyon/kasyon alışverişinde, heterojen katalizinde kullanılabilir. Koordinasyon polimerlerinin çok kristalli ve gözenekli olması gerekir, ancak kristallerde serbest alanın bulunmasının doğaya aykırı

olduğu iyi bilinmektedir. Bu koordinasyon polimerlerinde oyuklar oluğuğunda, bunlar ya iç içe geçerek ya da karşıt iyonlar, çözücü moleküller ya da birlikte kristalleşen organik moleküller tarafından doldurulur. Oluşan bu son moleküller, gözenek şekillerini ve boyutlarını belirleyen şablonlar olarak kabul edilebilirler. MOF bağları kovalent olmayan bağlar olduğundan, kalıp moleküllerinin çıkarılması yapı çökmesine neden olabilir. Bu nedenle bilim insanları, konuk moleküllerin (karşıt iyon ya da çözücü molekülleri) çıkarılmasından ya da değiştirilmesinden sonra bile kalıcı kristal yapıya sahip MOF'leri elde etme çalışmaları yapmaktadırlar [46].

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Kullanılan Cihazlar

- i) *IR çalışmaları*, Perkin Elmer Spectrum 65 FT-IR spektrometresi kullanılarak 4000-600 cm⁻¹ aralığında koordinasyon bileşiklerinin spektrumları kaydedildi.
- ii) *Tek kristal X-ışını analizleri*, Gebze Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü X-Işınları Kristalografi Laboratuvarında Bruker APEX II QUAZAR three-circle difraktometresi ile Mo K α ($\lambda=0.71073 \text{ \AA}$) ışını kullanılarak hizmet alımı ile gerçekleştirildi.

3.2 Kullanılan Kimyasallar

Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler analitik saflıkta olup, Merck, Fluka, Riedel, Sigma-Aldrich ve Alfa-Aesar firmalarından ticari olarak temin edilmiş ve herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanılmıştır.

3.3 Koordinasyon Bileşiklerinin Sentezi

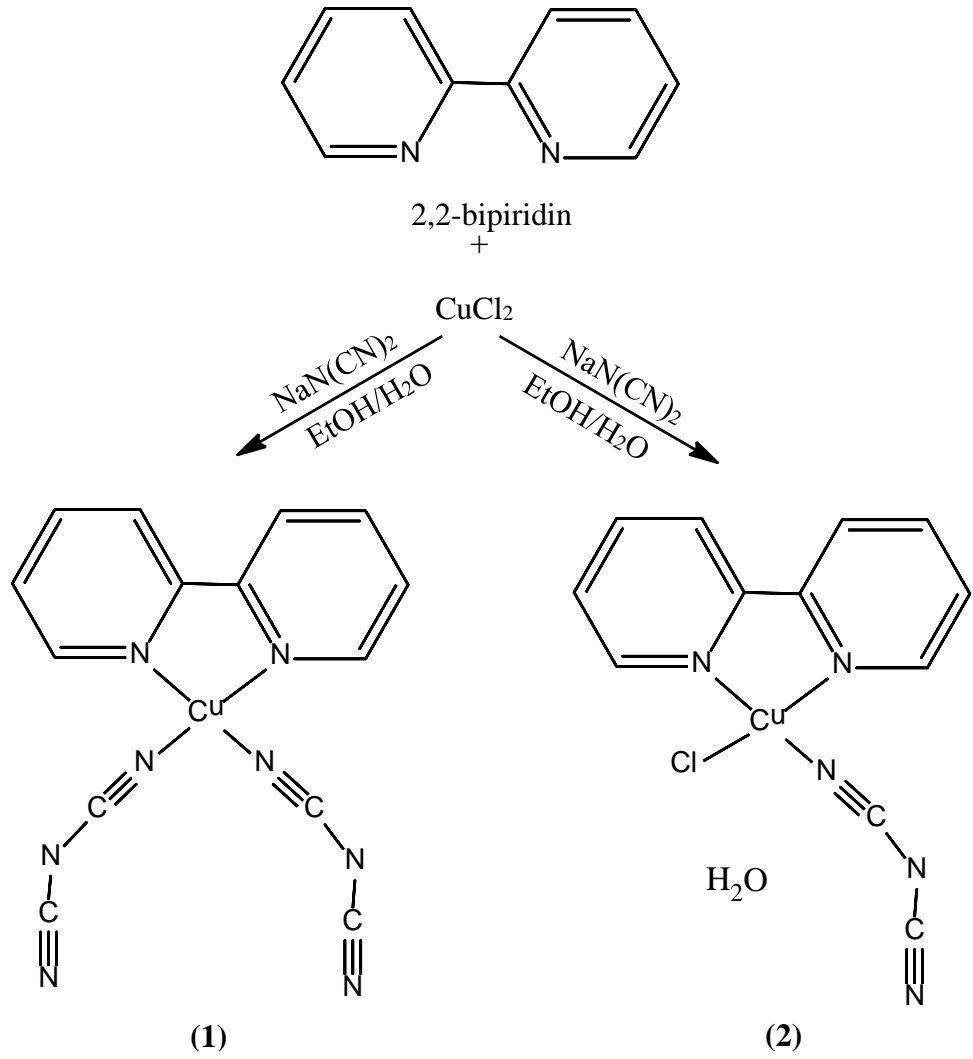
Koordinasyon polimeri sentezinde literatürde çeşitli yöntemler vardır. Bunlar; doygunluk metodu, hidrotermal/solvotermal, difüzyon ve mikrodalga yöntemidir [41].

Sentezlenen bütün koordinasyon bileşikleri doygunluk metodu kullanılarak sentezlenmiştir.

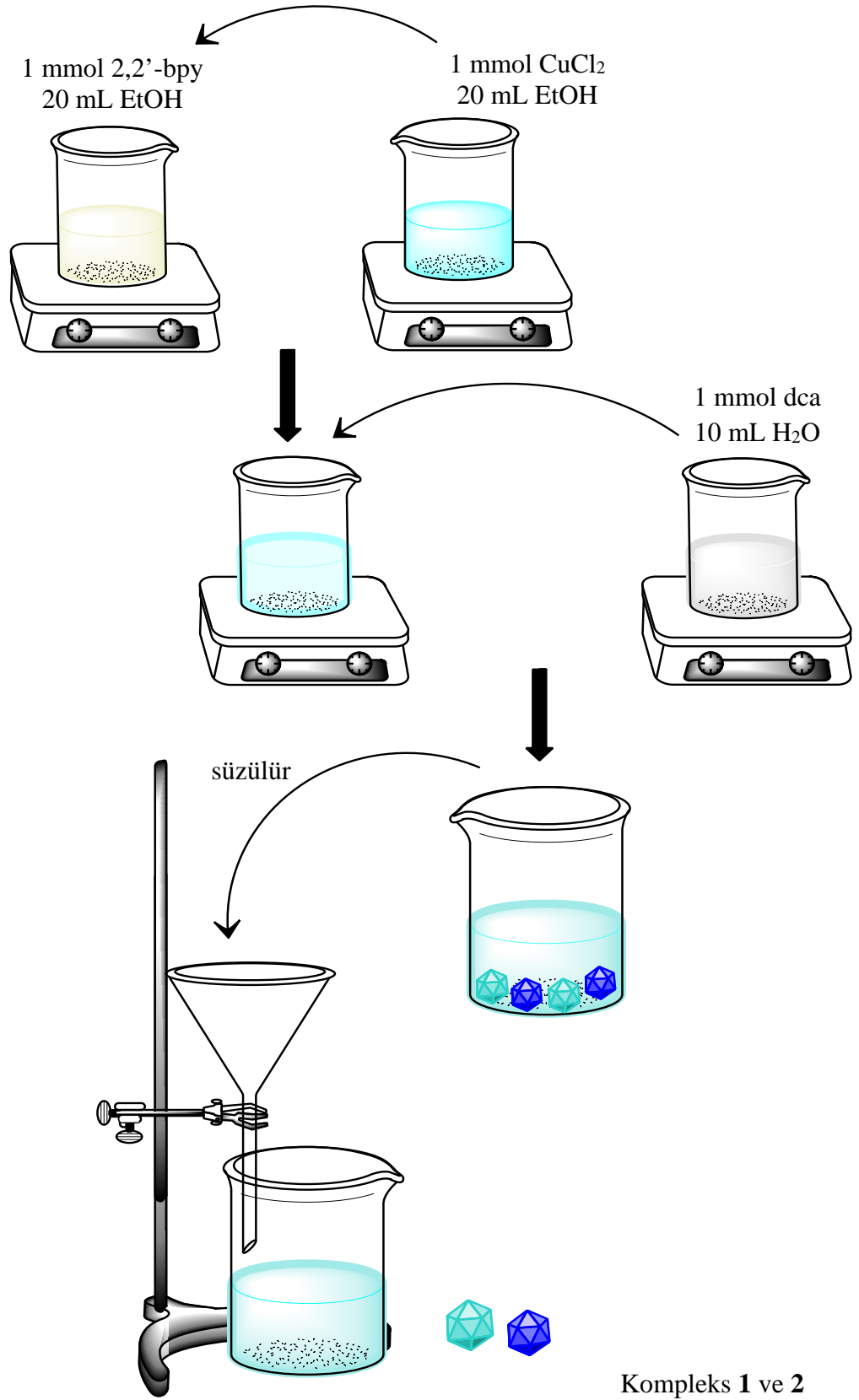
[Cu(bpy)(dca)₂]_n (**1**) ve [Cu(bpy)Cl(dca)]_n.H₂O (**2**)'nin sentezi Şekil 3.1'de verilmiştir. [Fe(bpy)(dca)₂]_n (**3**)'ün sentezi Şekil 3.3'te verilmiştir.

3.3.1 [Cu(bpy)(dca)₂]_n (1) ve [Cu(bpy)Cl(dca)]_n.H₂O (2) Kompleks Bileşiklerinin Sentezi

1 mmol (0,156 g) 2,2'-bpy ligandı 20 mL sıcak etanolde (EtOH) çözülür. Bu çözelti içerisine 1 mmol (0,134 g) CuCl₂'ün 20 mL sıcak EtOH'de çözülerek hazırlanan çözeltisi yavaşça eklenir. Bu karışım kaynama sıcaklığına kadar ısıtıldıktan sonra 1 mmol (0,08903 g) sodyum disiyanamidin 10 mL sıcak suda çözülerek hazırlanan çözeltisi damla damla eklenir. Bu karışım yaklaşık 5 dakika karıştırıldıktan sonra sıcakken süzülerek ortamdaki safsızlıklar giderilmiş olur. Aşırı doymuş çözelti oda sıcaklığında kristallendirmeye bırakılır. Yaklaşık 1-2 gün içerisinde aynı çözelti içerisinde oluşan turkuaz ve koyu mavi renkli kristaller süzülür ve açık havada kurumaya bırakılır.



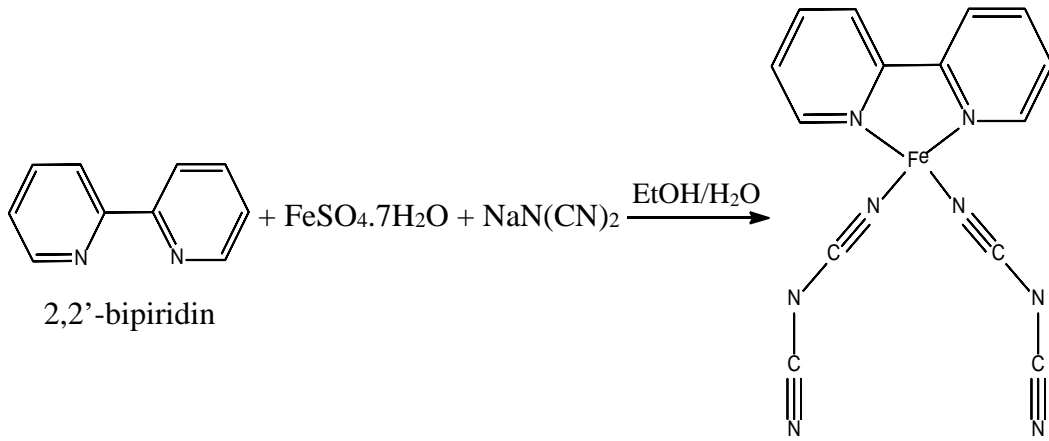
Şekil 3.1: [Cu(bpy)(dca)₂]_n (1) ve [Cu(bpy)Cl(dca)]_n.H₂O (2) komplekslerinin sentezi.



Şekil 3.2: [Cu(bpy)(dca)₂]_n (1) ve [Cu(bpy)Cl(dca)]_n.H₂O (2) sentezinin şematik gösterimi.

3.3.2 [Fe(bpy)(dca)₂]_n (3) Kompleks Bileşiğinin Sentezi

1 mmol (0,312 g) 2,2'-bpy ligandı 20 mL sıcak EtOH'de çözülür. Bu çözelti içerisinde, 1 mmol (0.278 g) FeSO₄.7H₂O, 10 mL sıcak EtOH ve 10 mL sıcak su içerisinde çözülerek hazırlanan çözelti yavaşça eklenir. Bu karışım kaynama sıcaklığına kadar ısıtıldıktan sonra 1 mmol (0,08903 g) sodyum disiyanamidin 10 mL sıcak suda çözülerek hazırlanan çözeltisi damla damla eklenir. Bu karışım yaklaşık 5 dakika karıştırıldıktan sonra sıcakken süzülerek ortamdaki safsızlıklar giderilmiş olur. Aşırı doymuş çözelti oda sıcaklığında kristallendirmeye bırakılır. Yaklaşık 1 hafta içerisinde çözelti içerisinde oluşan kırmızı renkli kristaller ayrılır ve açık havada kurumaya bırakılır.



Şekil 3.3: [Fe(bpy)(dca)₂]_n (3) kompleksinin sentezi.

3.3.3 Sentezlenen Koordinasyon Bileşiklerinin Antibakteriyel Aktivite Tayinleri

Sentezlenen koordinasyon bileşiklerinin antibakteriyel aktivitelerini test etmek için disk difüzyon ve mikrobroth dilüsyon yöntemleri kullanılmıştır. Komplekslerin antibakteriyel özellikleri Müller Hinton Agar'lı (MHA) ve Broth (MHB) ortamda gram pozitif (G+) *Staphylococcus aureus* ATCC-6538, gram negatif (G-) *Escherichia coli* ATCC-8739 bakterilerine karşı incelenmiştir.

3.3.3.1 Disk Difüzyon Yöntemi Kullanılarak Sentezlenen Koordinasyon Bileşiklerinin Antibakteriyel Aktivitelerin İncelenmesi

Sentezlenen koordinasyon bileşiklerinin antibakteriyel aktiviteleri nitel olarak disk difüzyon yöntemi kullanılarak incelenmiştir. Bu testin amacı mikroorganizmaların koordinasyon bileşiklerine karşı duyarlılıklarının tespit edilmesidir.

Koordinasyon bileşiklerine ait stok çözeltilere diskler koyularak 1 saat kadar bekletilmiştir. Diskler yaklaşık olarak 10 µL stok çözelti emerek ekim yapılmış MHA'lı ortamlara yerleştirilmiştir. Her çözelti için ayrı numaralandırma yapılmıştır. Daha sonra petri kapları bakterilerin oluşturacakları zonlar incelenmek üzere inkübatörde 37°C de 24 saat bırakılmıştır. Bu süre sonunda disk sınırından, inhibisyon zonunun bittiği ve bakteri üremesinin başladığı yere kadar olan mesafe mm olarak ölçülmüştür.

3.3.3.2 Mikrodilüsyon Yöntemi Kullanılarak Sentezlenen Koordinasyon Bileşiklerinin Antibakteriyel Aktivitelerinin İncelenmesi

Sentezlenen koordinasyon bileşiklerinin mikrodilüsyon yöntemi kullanılarak kantitatif olarak antibakteriyel çalışmaları yapılmıştır.

Sentezlenen tüm koordinasyon bileşikleri ve sentezde kullanılan bütün ligandlar ve metal tuzlarının DMSO ortamında stok çözeltileri, 1000 ppm olacak şekilde hazırlanıp ve her biri kodlanmıştır. İnokulasyon çalışmaları 10⁴ CFU/mL'lik 24 saatlik taze kültürler yapılmıştır.

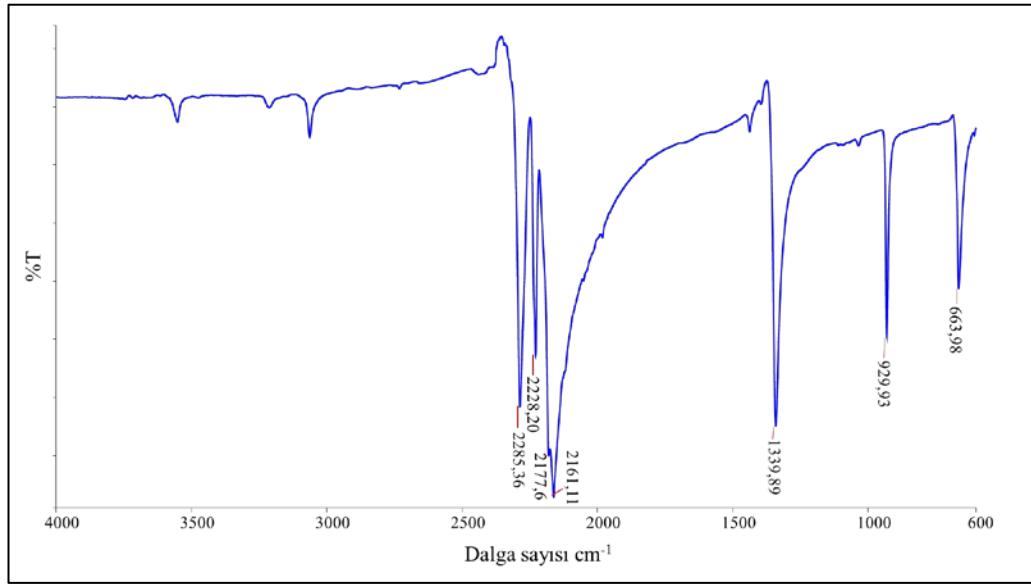
Sırasıyla 1 numaralı kuyucuklara stok çözeltilerden 200 µL eklenmiştir. Diğer tüm kuyucuklara 100'er µL'lik MHB eklenmiştir. 1 numaralı kuyucuklardaki stok çözeltilerden 100'er µL alınarak bir sonraki kuyucuklara eklenmiş ve bir seri dilüsyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Son kuyucuktan alınan 100 µL'lik çözelti atılmıştır. İşlem sonunda tüm kuyucuklara hacimleri 200 µL olacak şekilde bakteri kültüründen 100'er µL'lik eklenmiştir. Daha sonra 37°C de ki inkübatörde 24 saat süreyle kuluçkaya bırakılmıştır. 24 saatin sonunda tüm kuyucuklara tetrazolium violet püskürtülerek

bakteri üremesi gerçekleşen kuyucuklarda pembe renk oluşumu gözlenmiştir. Son olarak koordinasyon bileşiklerinin minimum inhibisyon konsantrasyonları (MİK) ($\mu\text{g/mL}$) belirlenmiştir.

4. BULGULAR

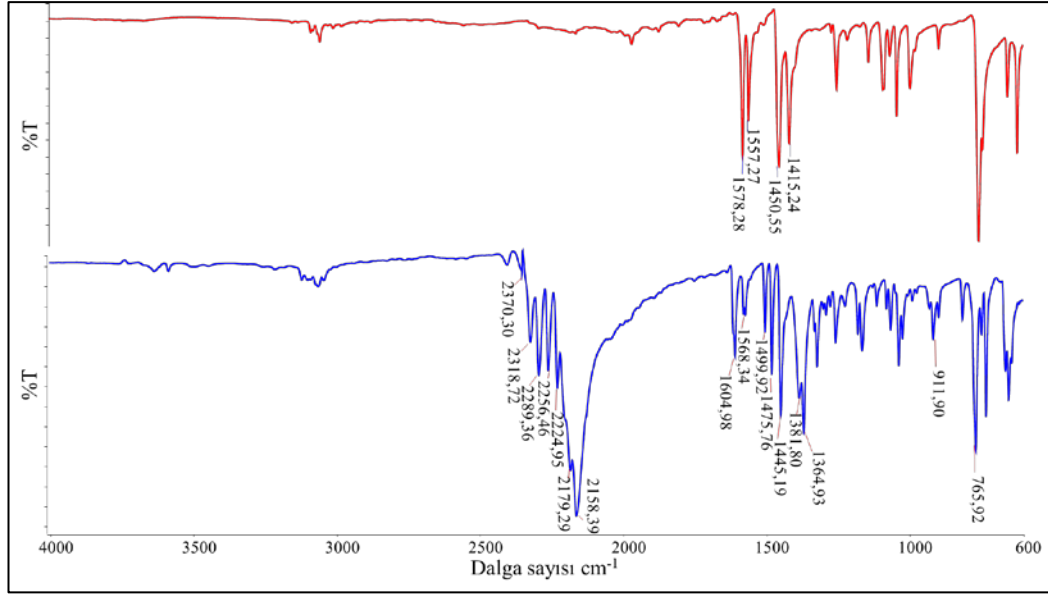
4.1 İnfared (IR) Spektrumları

Sentezlenen koordinasyon bileşiklerinin IR spektrumları ATR tekniği kullanılarak 600-4000 cm^{-1} aralığında kaydedilmiştir. Bileşiklerin IR spektrumları incelenerek karakteristik titreşim frekansları belirlenmiş ve komplekslerin yapıları ile IR spektrumları arasında ilişki kurulmaya çalışılmıştır.



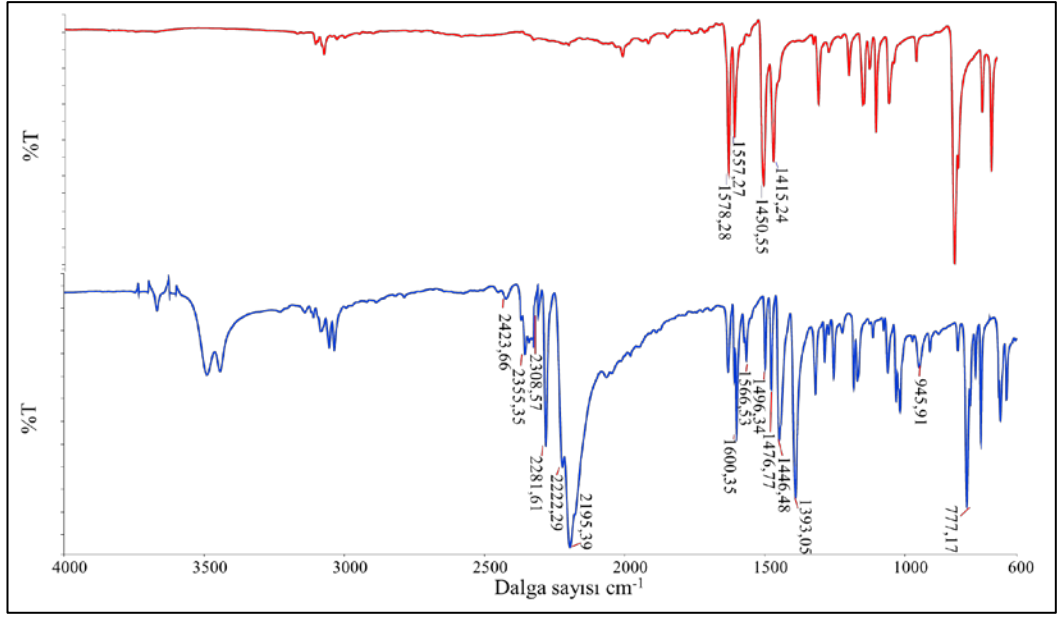
Şekil 4.1: Disianamid'in IR spektrumu.

Serbest dca ligandının IR spektrumu Şekil 4.1'de görülmektedir. Spektrumda 2228 cm^{-1} 'de gözlenen pik $\nu_a(\text{C}\equiv\text{N})$ gerilimlerine aittir. $\nu_s(\text{C}\equiv\text{N})$ gerilimlerine ait bandlar ise 2161 ve 2177 cm^{-1} 'de görülmüştür. 2285 cm^{-1} 'de gözlenen pik ise $\nu_a + \nu_s(\text{C}\equiv\text{N})$ gerilimlerine aittir [1,31]. Ayrıca 1300-1400 cm^{-1} bölgesinde gözlenen ν_a (C-N) gerilimlerine ait bandlar spektrumda 1339,9 cm^{-1} 'de gözlenirken, 900-950 cm^{-1} bölgesinde beklenen $\nu_s(\text{C-N})$ gerilimleri uyumlu olarak 929,9 cm^{-1} 'de gözlenmiştir [1].



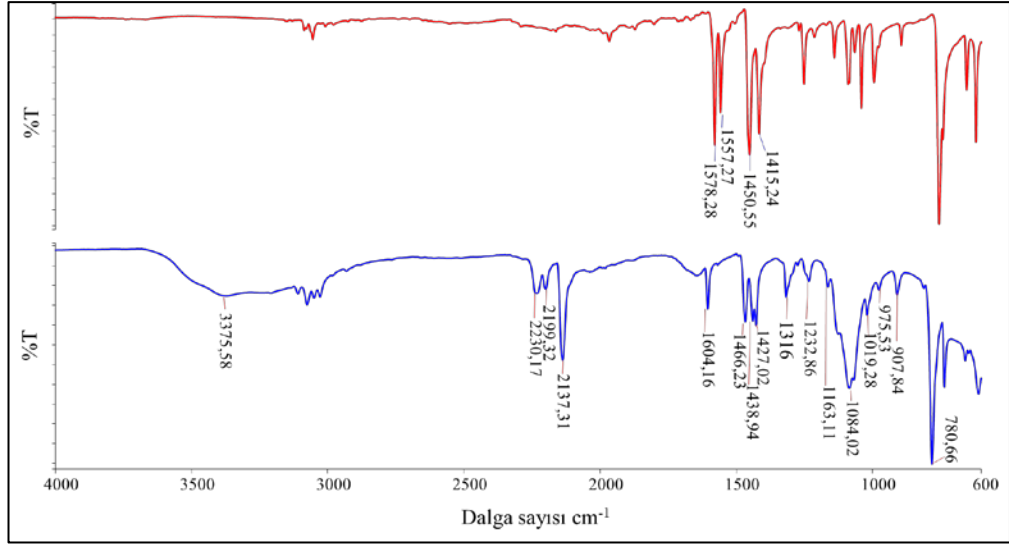
Şekil 4.2: [Cu(bpy)(dca)₂]_n (**1**)'in IR spektrumu.

Serbest bpy ligandının spektrumu ile Kompleks **1**'in IR spektrumu (Şekil 4.2) karşılaştırıldığında bpy ligandının spektrumunda gözlenmeyen, dca grubuna ait olan 2158-2318 cm⁻¹ bölgesinde CN gerilim titreşimleri görülmektedir. Ayrıca serbest bpy ligandının spektrumunda 1415-1578 cm⁻¹ bölgesinde gözlenen bandlar, ligandın heterosiklik halka sisteminin $\nu(\text{C-N})$ ve $\nu(\text{C-C})$ gerilimlerinden kaynaklanmaktadır [31]. [Cu(bpy)(dca)₂]_n (**1**)'in spektrumunda bu bandların 1445-1604 cm⁻¹ bölgesine kaydığı görülmektedir.



Şekil 4.3: $[\text{CuCl}(\text{bpy})(\text{dca})]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**2**)'nin IR spektrumu.

Şekil 4.3'de serbest bpy ligandı ile kompleks **2**'nin IR spektrumları görülmektedir. Spektrumlar karşılaştırıldığında kompleksin spektrumunda, bpy ligandının spektrumunda gözlenmeyen, dca grubuna ait olan pikler $2195\text{-}2355\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde görülmektedir. Serbest bpy ligandının spektrumunda $1415\text{-}1578\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde gözlenen $\nu(\text{C-N})$ ve $\nu(\text{C-C})$ gerilimlerinden kaynaklanan bandların kompleks **2**'nin spektrumunda $1446\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ bölgesine kaydığı görülmektedir.



Şekil 4.4: [Fe(bpy)(dca)₂]_n (3)'ün IR spektrumu.

Kompleks **3** ve serbest bpy ligandına ait IR spektrumları (Şekil 4.4) karşılaştırıldığında kompleksin spektrumunda yapıya girmiş olan dca grubuna ait ilave pikler görülmektedir (2137-2230 cm⁻¹). Serbest bpy ligandının spektrumunda 1415-1578 cm⁻¹ bölgesinde gözlenen $\nu(\text{C-N})$ ve $\nu(\text{C-C})$ gerilimlerinden kaynaklanan bandların kompleks **2**'nin spektrumunda 1427-1604 cm⁻¹ bölgesine kaydıği görülmektedir.

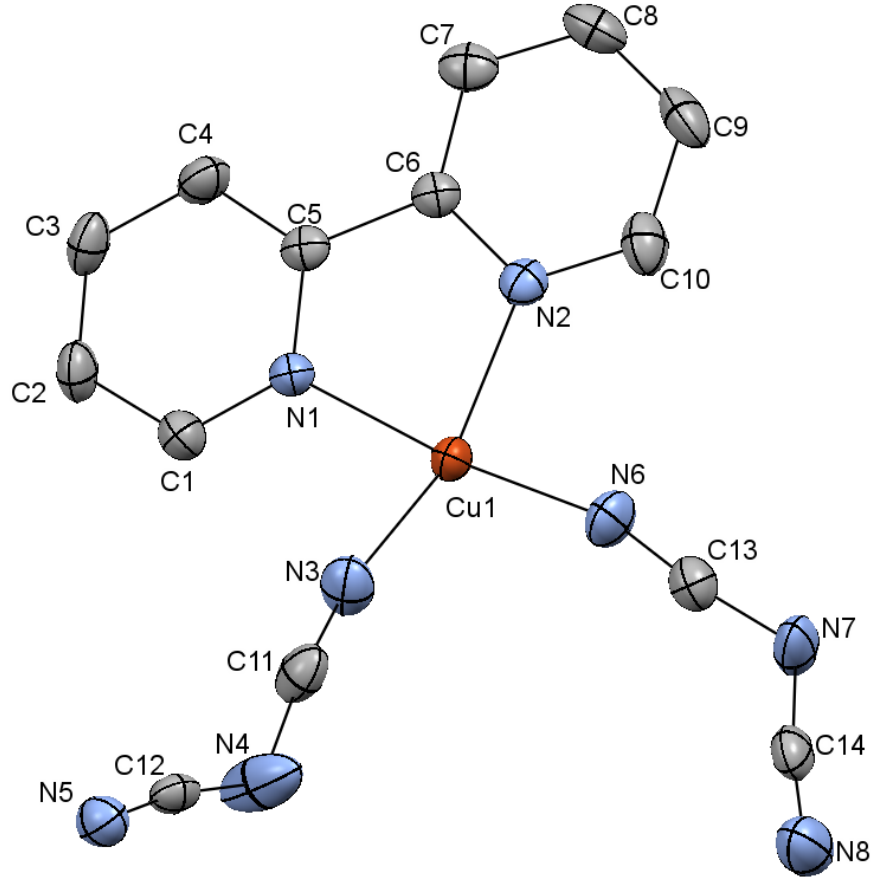
4.2 Tek Kristal X-ışını Kırınım Çalışmaları

Bu tez çalışmasında sentezlenen ve tek kristal olarak elde edilebilen koordinasyon bileşiklerinin yapılarının çözümünde SHELXTL programı kullanılmıştır [55,56]. Kristal yapıların çiziminde ise Mercury 3.3 grafik programı kullanıldı [57].

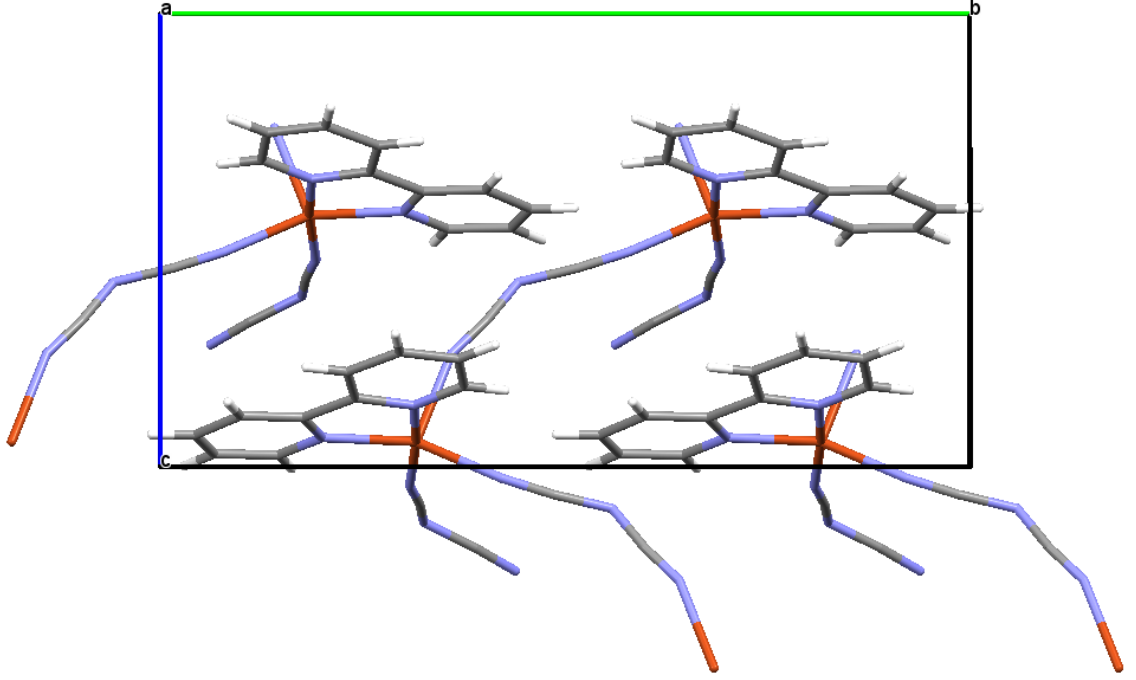
4.2.1 [Cu(bpy)(dca)₂]_n (1) Kompleksinin Kristal Yapısı

[Cu(bpy)(dca)₂]_n (1) kompleksine ait kristalografik bilgiler Tablo 4.1'de, seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları Tablo 4.2'de verilmektedir. Kompleks monoklinik kristal sisteminde olup, uzay grubu C1c1'dir ve $a = 8,6110(7) \text{ \AA}$, $b = 17,1080(15) \text{ \AA}$, $c = 10,4868(8) \text{ \AA}$ olup $\alpha=90^\circ$, $\beta=114^\circ$ ve $\gamma=90^\circ$ dir. [Cu(bpy)(dca)₂]_n

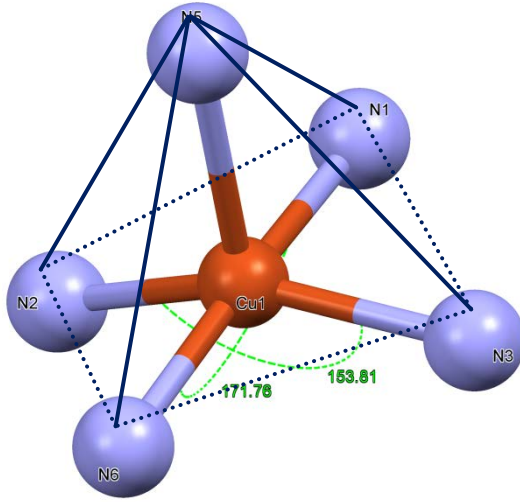
(1) kompleksinin moleküler yapısının asimetrik biriminde merkezi Cu(II) iyonuna bpy ligandı ve 2 dca grubu bağlanmıştır (Şekil 4.5). Birim hücre içindeki molekül sayısı ise 4'tür (Şekil 4.6)



Şekil 4.5: [Cu(bpy)(dca)₂]_n (1) kompleksinin Ortep çizimi (%40 olasılıkla).



Şekil 4.6: [Cu(bpy)(dca)₂]_n (1)'in birim hücre görüntüsü.

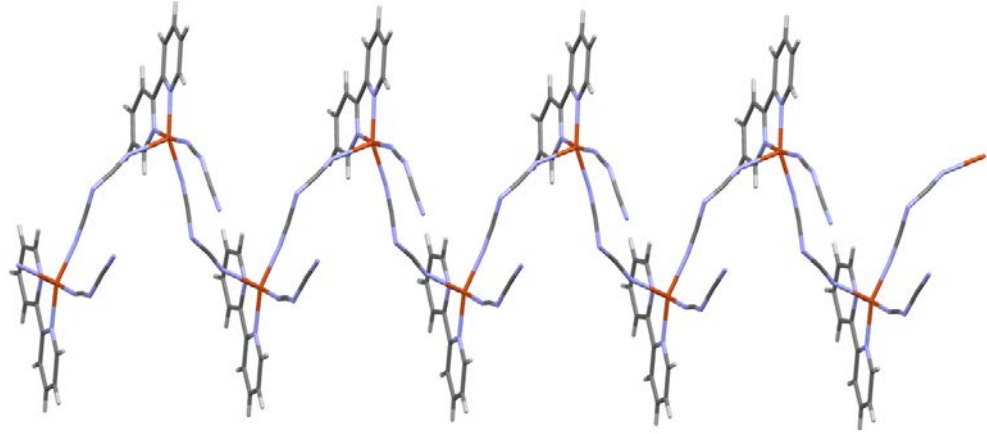


$$\tau = \frac{\beta - \alpha}{60} = \frac{171,78 - 153,81}{60} = 0,299$$

Şekil 4.7: Kompleks 1'de Cu(II) merkez iyonunun koordinasyon çevresi.

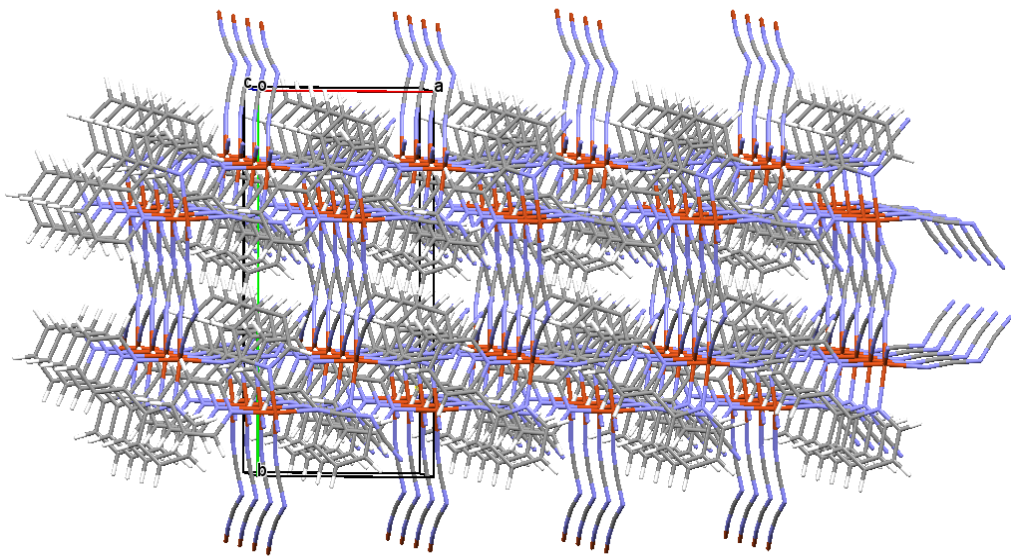
[Cu(bpy)(dca)₂]_n (1)'de Cu(II) iyonlarının koordinasyon çevresi Şekil 4.7'de görüldüğü gibi beş koordinasyonludur. Bu durumda uygun geometrinin tayini için merkezi iyonun çevresindeki en geniş iki açı değerinden (α ve β) trigonalite indeksi

(τ) parametresi hesaplanır [$\tau = (\beta - \alpha) / 60$]. Genellikle ideal kare piramit geometri için $\tau=0$ ve ideal üçgen çift piramit yapı için $\tau=1$ 'dir [58,59]. Kompleks **1** için $\tau=0,299$ olarak hesaplanmıştır, bu durumda geometrinin bozulmuş kare piramit olduğu söylenebilir.



Şekil 4.8: $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{dca})_2]_n$ (**1**) kompleksinin 1D polimerik yapısı.

$[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{dca})_2]_n$ (**1**)'in yapısı incelendiğinde c eksenini boyunca nötral zig-zag şeklinde polimerik bir zincir oluşturduğu görülmektedir (Şekil 4.8). Zincirdeki Cu(II) iyonlarının çevresi bpy ligandından gelen 2 N atomu ve dca ligandlarından gelen 3N atomu ile sarılmıştır. Asimetrik birimdeki dca ligandlarından birisi terminal olarak bağlanırken diğeri μ -1,5 köprü yapıcı olarak davranmıştır.



Şekil 4.9: $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{dca})_2]_n$ (**1**) kompleksinin c boyunca paketlenmiş yapısı.

Tablo 4.1: [Cu(bpy)(dca)₂]_n (**1**) kompleksine ait kristal verileri.

Kimyasal Formül	C ₁₄ H ₈ CuN ₈
Molekül kütlesi (g.mol ⁻¹)	351,82
Kristal sistemi	Monoklinik
Uzay grubu	C1c1
Sıcaklık (K)	173(2)
Birim hücre parametreleri	a = 8,6110 (7) Å α=90° b = 17,1080(15) Å β =114° c = 10,4868(8) Å γ=90°
Birim hücre hacmi, V (Å ³)	1408,7(2)
Birim hücredeki molekül sayısı, Z	4
Soğurma katsayısı, μ (mm ⁻¹)	1,563
Kristal boyutları (mm)	0,108 x 0,247 x 0,613
θ _{min} -θ _{max} (°)	2,38-25,00
Ölçülen yansıma sayısı	8911
Bağımsız yansıma sayısı	2441 [R(int) = 0.0495]
Gözlenen yansıma	2319 [I > 2σ(I)]
Aritim metodu	En küçük kareler yöntemi
S	1,03
R ₁	0,0255
WR ₂	0,0559

Tablo 4.2: Kompleks **1** için Cu(II)'nin koordinasyon çevresini oluşturan atomlar arasından seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).

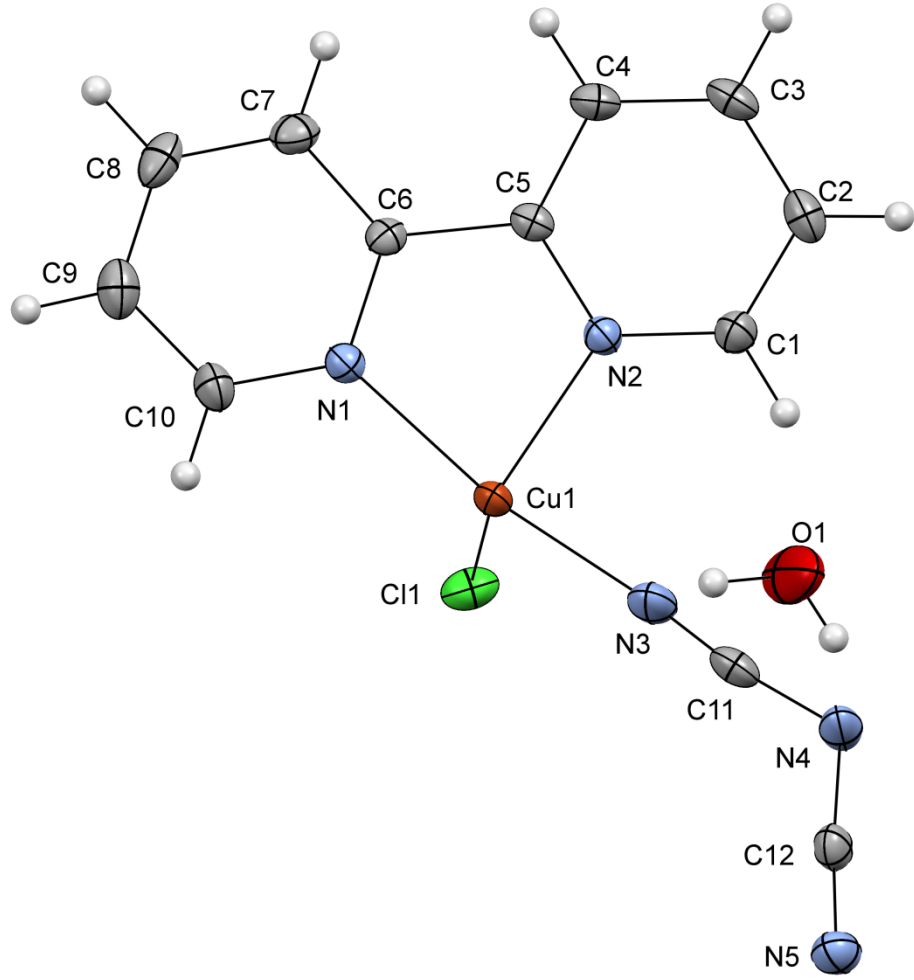
Bağ uzunlukları			
Cu1-N3	1.991(4)	Cu1-N6	1.954(5)
Cu1-N2	2.011(3)	Cu1-N1	2.006(5)
C13-N6	1,157(7)	Cu1-N5	2.161(4)
C14-N8	1,148(6)	C13-N7	1.293(7)
C14-N7	1.303(6)	C11-N3	1.138(5)
C12-N5	1.129(5)	C11-N4	1.298(6)
C12-N4	1,298(69)		
Bağ açıları			
N6-Cu1-N3	90.61(16)	N6-Cu1-N1	171.8(2)
N3-Cu1-N1	91.94(15)	N6-Cu1-N2	93.57(15)

Tablo 4.2: Kompleks 1 için Cu(II)'nin koordinasyon çevresini oluşturan atomlar arasından seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları ($^{\circ}$) (Devam).

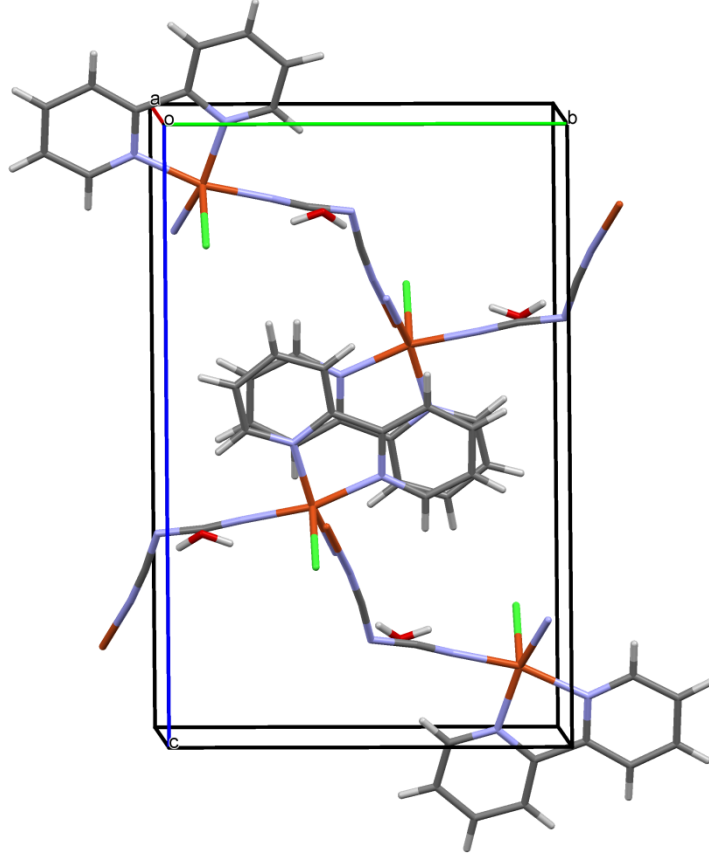
N3-Cu1-N2	153.79(18)	N1-Cu1-N2	80.75(14)
N6-Cu1-N5	95.5(2)	N3-Cu1-N5	94.69(16)
N1-Cu1-N5	92.09(18)	N2-Cu1-N5	110.60(18)
C1-N1-C5	120.4(5)	C1-N1-Cu1	124.4(3)
C5-N1-Cu1	115.1(3)	C10-N2-C6	118.8(4)
C10-N2-Cu1	126.2(3)	C6-N2-Cu1	115.0(3)
C11-N3-Cu1	168.2(4)	C11-N4-C12	124.4(4)
C12-N5-Cu1	156.8(3)	C13-N6-Cu1	162.9(4)
C13-N7-C14	123.2(5)	N8-C14-N7	172.1(5)
N6-C13-N7	172.8(5)	N5-C12-N4	170.4(4)
C11-N4-C12	124.4(4)	N3-C11-N4	172.1(5)
N4-C12-N5	170.4(4)	N6-C13-N7	172.8(5)
N7-C14-N8	172.1(5)		

4.2.2 [Cu(bpy)Cl(dca)]_n.H₂O (2) Kompleksinin Kristal Yapısı

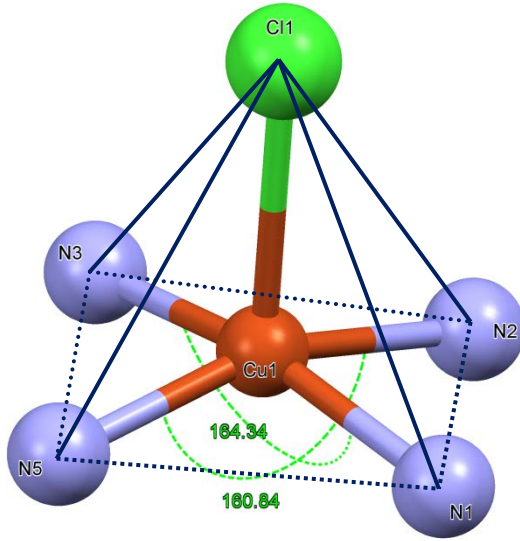
[Cu(bpy)Cl(dca)]_n.H₂O (2) kompleksine ait kristalografik bilgiler Tablo 4.3'te, seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları Tablo 4.4'te verilmektedir. Kompleks monoklinik kristal sisteminde olup, uzay grubu P 1 21/n 1'dir ve a = 7,7146(8) Å, b = 17,1080(15) Å, c = 16,6183(16) Å olup $\alpha=90^{\circ}$, $\beta=101,227(6)^{\circ}$ ve $\gamma=90^{\circ}$ 'dir. [Cu(bpy)(dca)₂]_n.H₂O (2) kompleksinin moleküler yapısının asimetrik biriminde merkezi Cu(II) iyonuna bpy, Cl⁻ ve dca ligandı bağlanmıştır (Şekil 4.10). Birim hücre içindeki molekül sayısı ise 4'tür (Şekil 4.11).



Şekil 4.10: $[\text{Cu}(\text{bpy})\text{Cl}(\text{dca})]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2) kompleksinin Ortep çizimi (%40 olasılıkla).

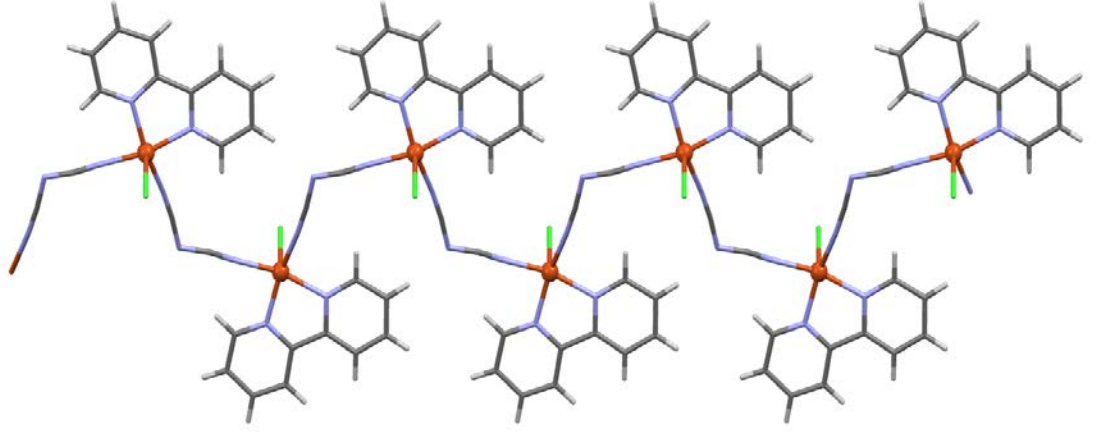


Şekil 4.11: $[\text{Cu}(\text{bpy})\text{Cl}(\text{dca})]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**2**)'nin birim hücre görüntüsü.



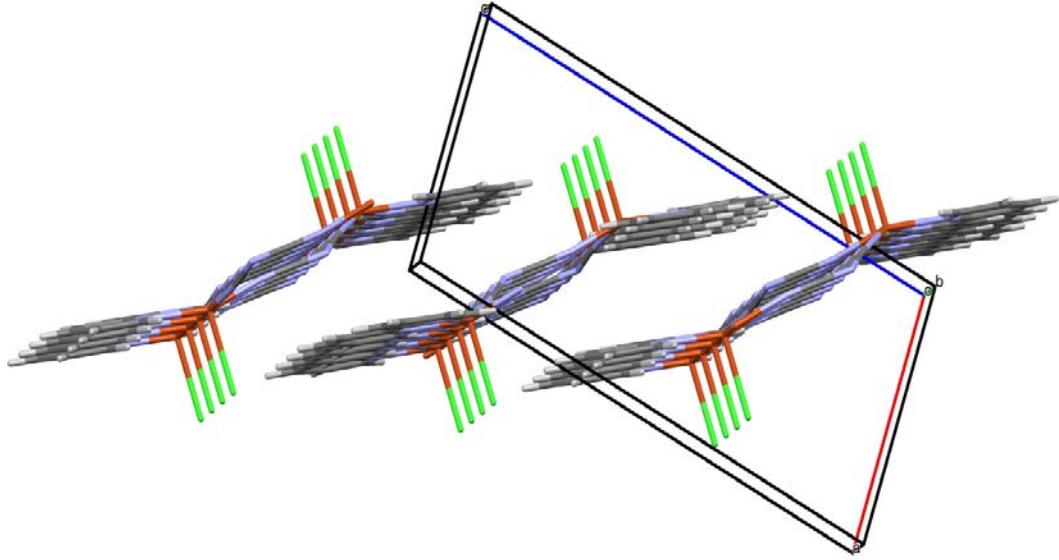
$$\tau = \frac{\beta - \alpha}{60} = \frac{164,34 - 160,84}{60} = 0,058$$

Şekil 4.12: Kompleks **2**'de Cu(II) merkez iyonunun koordinasyon çevresi.



Şekil 4.13: $[\text{Cu}(\text{bpy})\text{Cl}(\text{dca})]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**2**) kompleksinin 1D polimerik yapısı.

Kompleks **2**'nin yapısı incelendiğinde Cu(II)'ye bağlı dca grubunun diğer Cu(II) iyonu ile μ -1,5 köprüsü üzerinden zig-zag şeklinde polimerik bir zincir oluşturduğu görülmektedir (Şekil 4.13). Zincirdeki Cu(II) iyonlarının çevresi bpy ligandından gelen 2 N atomu, dca ligandlarından gelen 2N atomu ve Cl⁻ ligandı ile sarılmıştır.



Şekil 4.14: $[\text{Cu}(\text{bpy})\text{Cl}(\text{dca})]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**2**) kompleksinin paketlenmiş hali.

$[\text{Cu}(\text{bpy})\text{Cl}(\text{dca})]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**2**)'nin paketlenmesi incelendiğinde polimerik zincirlerin üst üste gelerek tabakalı bir yapı oluşturacak şekilde büyüdüğü görülmektedir.

Tablo 4.3: [CuCl(bpy)(dca)]_n.H₂O (**2**) kompleksine ait kristal verileri.

Kimyasal Formül	C ₁₂ H ₁₀ ClCuN ₅ O	
Molekül kütlesi (g.mol ⁻¹)	339,24	
Kristal sistemi	Monoklinik	
Uzay grubu	P 1 21/n 1	
Sıcaklık (K)	173(2)	
Birim hücre parametreleri	a = 7,7146(8) Å	α = 90°
	b = 10,6535(11) Å	β = 101,227(6)°
	c = 16,6183(16) Å	γ = 90°
Birim hücre hacmi, V (Å ³)	1339,7(2)	
Birim hücredeki molekül sayısı, Z	4	
Soğurma katsayısı, μ (mm ⁻¹)	1,831	
Yoğunluk (g/cm ³)	1,682	
Kristal boyutları (mm)	0,188 x 0,211 x 0,266	
θ _{min} -θ _{max} (°)	2,28-25,04	
Ölçülen yansıma sayısı	8162	
Bağımsız yansıma sayısı	2370 [R(int) = 0.0468]	
Gözlenen yansıma	1919 [I > 2σ(I)]	
Aritim metodu	En küçük kareler yöntemi	
S	1,07	
R _I	0,0312	
WR ₂	0,0733	

Tablo 4.4: Kompleks **2** için Cu(II)'nin koordinasyon çevresini oluşturan atomlar arasından seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).

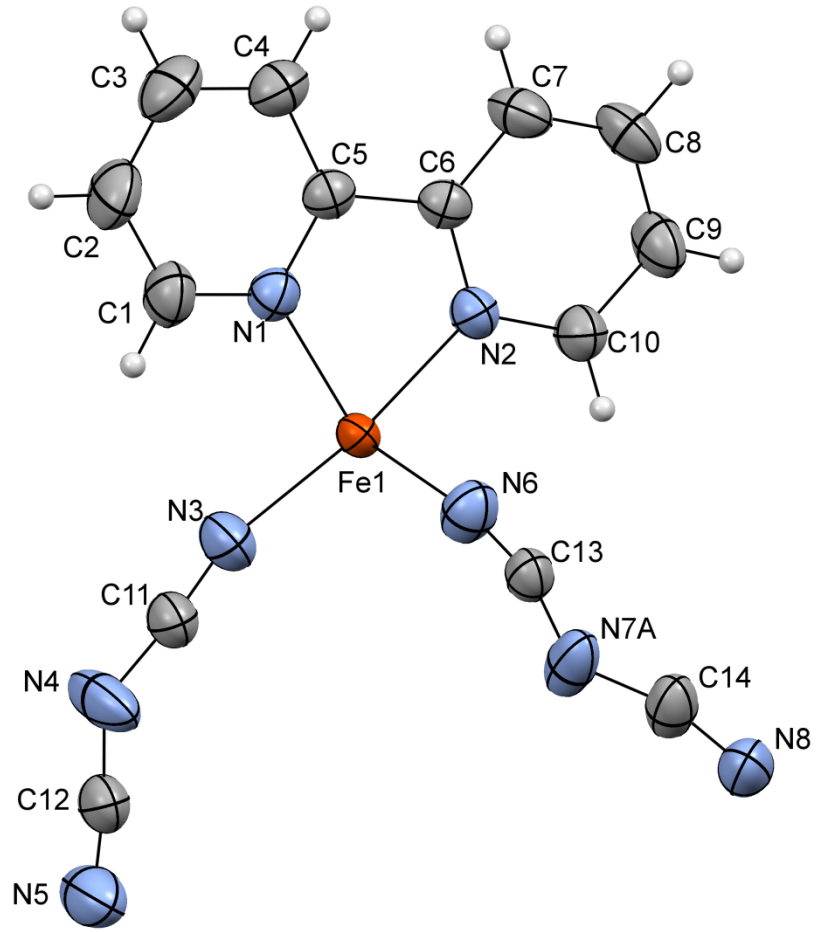
Bağ uzunlukları			
C11-Cu1	2.4815(8)	Cu1-N1	2.014(2)
Cu1-N5	1.974(2)	Cu1-N2	2.005(2)
Cu1-N3	1.976(3)	N5-Cu1	1.974(2)
O1-H1W	0.820(16)	O1-H2W	0.811(16)
C11-N4	1.311(4)	C11-N3	1.127(3)
C12-N5	1.150(3)	C12-N4	1.293(3)
Bağ açıları			
N5-Cu1-N3	88.80(10)	N5-Cu1-N2	160.84(9)
N3-Cu1-N2	92.42(9)	N5-Cu1-N1	93.13(9)
N3-Cu1-N1	164.33(9)	N2-Cu1-N1	80.74(8)

Tablo 4.4: Kompleks 2 için Cu(II)'nin koordinasyon çevresini oluşturan atomlar arasından seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları ($^{\circ}$) (Devam).

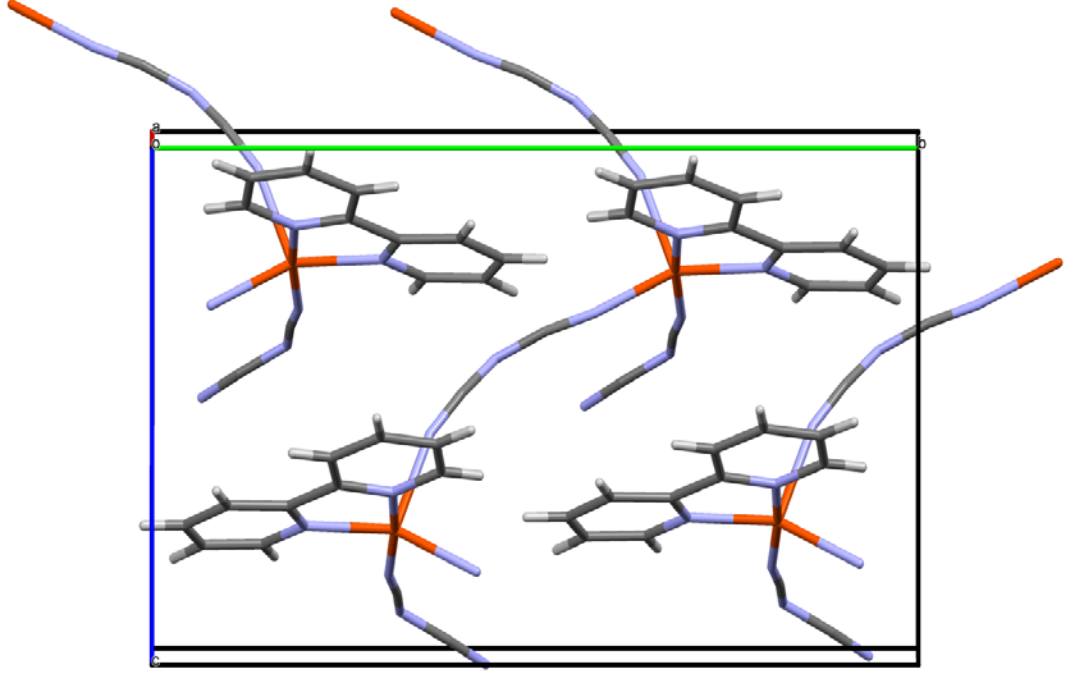
N5-Cu1-Cl1	98.63(7)	N3-Cu1-Cl1	97.43(7)
N2-Cu1-Cl1	100.17(6)	N1-Cu1-Cl1	97.66(6)
C10-N1-C6	118.8(2)	C10-N1-Cu1	126.30(18)
C6-N1-Cu1	114.83(17)	C1-N2-C5	119.1(2)
C1-N2-Cu1	125.81(18)	C5-N2-Cu1	115.10(17)
C11-N3-Cu1	171.8(3)	C12-N4-C11	121.3(2)
C12-N5-Cu1	172.5(2)	H1W-O1-H2W	111.(2)
N3-C11-N4	172.5(3)	N5-C12-N4	175.1(3)
C11-N3-Cu1	171.8(3)		

4.2.3 [Fe(bpy)(dca)₂]_n (3) Kompleksinin Kristal Yapısı

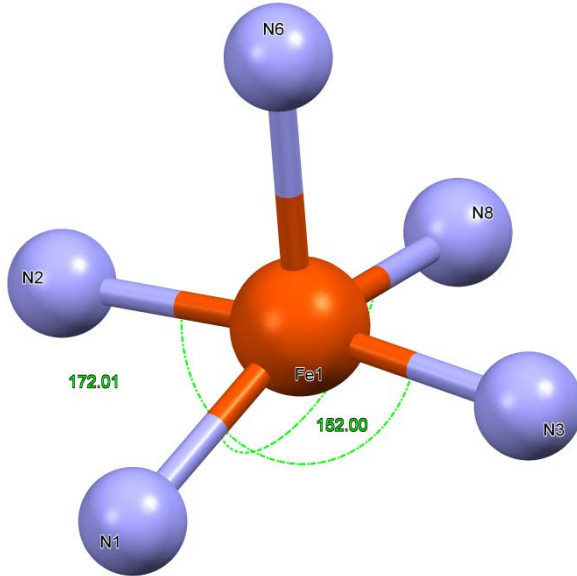
[Fe(bpy)(dca)₂]_n (3) kompleksine ait kristalografik bilgiler Tablo 4.5'te, seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ açıları Tablo 4.6'da verilmektedir. Kompleks monoklinik kristal sisteminde olup, uzay grubu Cc'dir ve $a = 8,5727(17)$ Å, $b = 16,959(3)$ Å, $c = 10,764(3)$ Å olup $\alpha = 90^{\circ}$, $\beta = 113,381(4)^{\circ}$ ve $\gamma = 90^{\circ}$ dir. [Fe(bpy)(dca)₂]_n.(3) kompleksinin moleküler yapısının asimetrik biriminde merkezi Fe(II) iyonuna bpy ve 2 dca ligandı bağlanmıştır (Şekil 4.15). Birim hücre içindeki molekül sayısı ise 4'tür (Şekil 4.16).



Şekil 4.15: $[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{dca})_2]_n$ (3) kompleksinin Ortep çizimi (%40 olasılıkla).



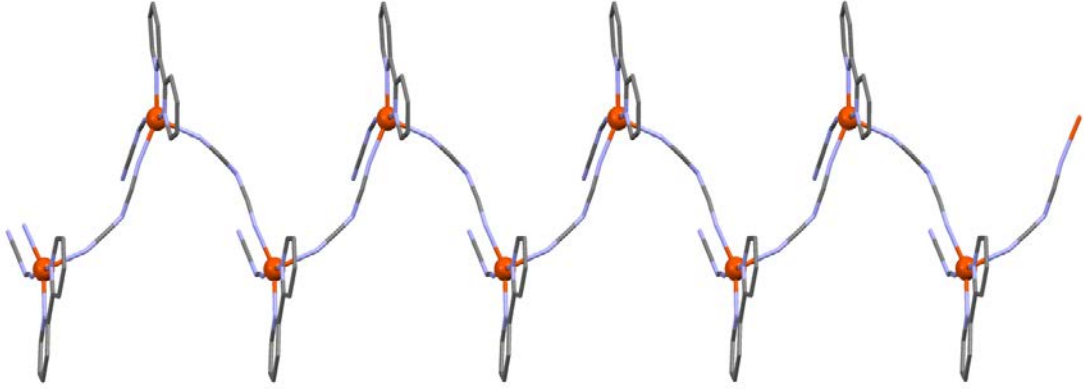
Şekil 4.16: $[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{dca})_2]_n$ (**3**) kompleksinin birim hücre görüntüsü.



$$\tau = \frac{\beta - \alpha}{60} = \frac{172,01 - 152,00}{60} = 0,333$$

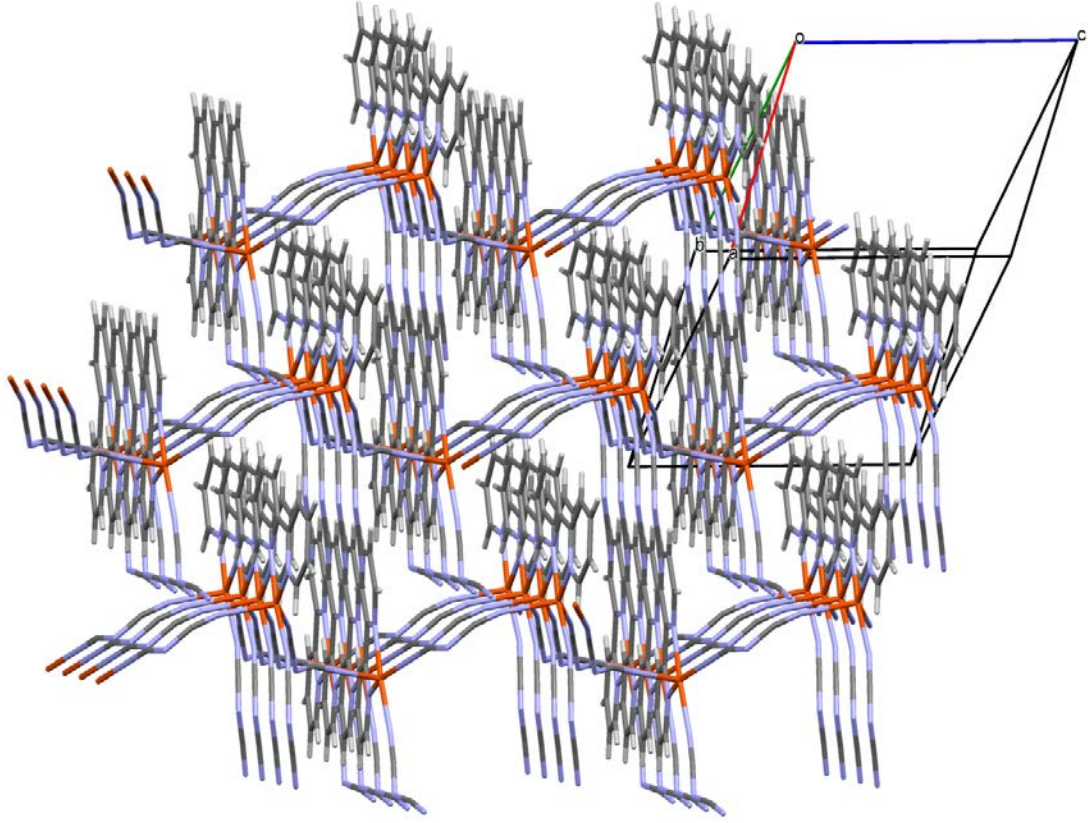
Şekil 4.17: Kompleks **3**'te Fe(II) merkez iyonunun koordinasyon çevresi.

Şekil 4.17’de $[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{dca})_2]_n$ (**3**) içinde ki Fe(II) merkez iyonunun koordinasyon çevresi görülmektedir. Beşli koordinasyona sahip kompleks için $\tau=0,333$ olarak hesaplandığından kompleksin geometrisinin bozulmuş kare piramit geometri olduğu söylenebilir.



Şekil 4.18: $[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{dca})_2]_n$ (**3**) kompleksinin 1D polimerik yapısı.

Kompleks **3**’ün zincir yapısı incelendiğinde yine diğer iki komplekse benzer şekilde zig-zag şeklinde bir polimerik zincir oluştuğu görülmektedir (Şekil 4.18). Zincirdeki Fe(II) iyonlarının çevresi bpy ligandından gelen 2N atomu ve dca ligandlarından gelen 3N atomu ile sarılmıştır. Asimetrik birimdeki dca ligandlarından birisi terminal olarak bağlanırken diğeri $\mu-1,5$ köprü yapıcı olarak davranmıştır.



Şekil 4.19: $[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{dca})_2]_n$ (**3**) kompleksinin paketlenmiş hali.

Kompleks **3** yapısında tek boyutta büyüyen polimerik zincirlerin üst üste tabakalı bir yapı oluşturarak paketlediği görülmektedir (Şekil 4.19).

Tablo 4.5: $[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{dca})_2]_n$ (**3**) kompleksine ait kristal verileri.

Kimyasal Formül	$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{FeN}_8$	
Molekül kütlesi ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	344,13	
Kristal sistemi	Monoklinik	
Uzay grubu	Cc	
Sıcaklık (K)	296,15	
Birim hücre parametreleri	$a = 8,5727(17) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 16,959(3) \text{ \AA}$	$\beta = 113,381^\circ$
	$c = 10,764(3) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Birim hücre hacmi, V (\AA^3)	1436,5(5)	

Tablo 4.5: [Fe(bpy)(dca)₂]_n (**3**) kompleksine ait kristal verileri (Devam).

Birim hücredeki molekül sayısı, <i>Z</i>	4
Soğurma katsayısı, μ (mm ⁻¹)	1,062
Kristal boyutları (mm)	0,604 × 0,39 × 0,176
θ_{\min} - θ_{\max} (°)	4,8-63,7
Ölçülen yansıma sayısı	6739
Bağımsız yansıma sayısı	3086 [<i>R</i> _{int} = 0.0302, <i>R</i> _{sigma} = 0.0474]
Gözlenen yansıma	3086 [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]
Aritim metodu	En küçük kareler yöntemi
<i>S</i>	1,059
<i>R</i> ₁	0,0329
<i>WR</i> ₂	0,0820

Tablo 4.6: Kompleks **3** için Fe(II)'nin koordinasyon çevresini oluşturan atomlar arasından seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).

Bağ uzunlukları			
Fe1 -N1	2.021(3)	C13-N7A	1.28(2)
Fe1-N2	1.991(5)	C14-N7A	1.27(2)
Fe1-N3	1.965(6)	C14-N8	1.129(5)
Fe1-N6	2.143(4)	N3-C11	1.127(8)
Fe1-N8 ⁱ	2.000(4)	N4-C11	1.267(7)
N6-C13	1.143(5)	N4-C12	1.315(7)
C12-N5	1.140(6)	N5-C12	1.140(6)

Bağ açıları			
N1-Fe1-N6	112.30(16)	C14-N8-Fe1 ⁱⁱ	169.1(4)
N2-Fe1-N1	79.89(13)	C13-N6-Fe1	162.1(4)
N2-Fe1-N6	91.60(18)	C11-N3-Fe1	164.2(5)
N2-Fe1-N8 ⁱ	92.32(16)	C10-N2-Fe1	124.6(3)
N3-Fe1-N1	94.43(15)	C6-N2 -Fe1	116.5(3)
N3-Fe1-N2	172.0(2)	C5-N1-Fe1	114.7(2)
N3-Fe1-N6	95.8(2)	C1-N1-Fe1	125.8(3)

Tablo 4.6: Kompleks 3 için Fe(II)'nin koordinasyon çevresini oluşturan atomlar arasından seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları ($^{\circ}$) (Devam).

N3-Fe1-N8 ⁱ	90.14(19)	N6-C13-N7A	164.3(19)
N8 ⁱ -Fe1-N1	152.00(17)	C14-N7A-C13	125.3(17)
N8 ⁱ -Fe1-N6	94.64(18)	N8-C14-N7A	163.9(19)
N3-C11-N4	173.0(5)	C11-N4-C12	123.7(5)
N5-C12-N4	171.5(5)	C13-N7A-C14	125.3(17)

Simetri kodları: (i) : +x,1-y,1/2+z; (ii): +x,1-y,-1/2+z

4.3 Antibakteriyel Aktiviteleri

Koordinasyon bileşiklerinin stok çözeltileri kullanılarak disk difüzyon yöntemi ve mikrodilüsyon yöntemi ile *E. coli* ve *S. aureus* bakterilerine karşı antibakteriyel aktivite sonuçları aşağıda sırasıyla Tablo 4.7 ve Tablo 4.8'de verilmiştir. Disk difüzyon yöntemi sonuçları zon değerleri mm olarak ölçülmüştür. Mikrodilüsyon yöntemi ile MİK değerleri ppm olarak hesaplanmıştır.

Tablo 4.7: Disk difüzyon yöntemi ile antibakteriyel etki zon sonuçları.

Stok Çözelti	<i>E. coli</i> bakterisi	<i>S. aureus</i> bakterisi
Kompleks 1	6 mm	12 mm
Kompleks 2	10 mm	8 mm
Kompleks 3	-	-
bpy	-	-
Dca	-	-
DMSO	-	-
CuCl ₂	-	-
FeSO ₄ .7H ₂ O	-	-

Tablo 4.8: Mikrodilüsyon yöntemi ile antibakteriyel aktivite MİK sonuçları.

Stok Çözeltiler	<i>E. coli</i>	<i>S. aureus</i>
Kompleks 1	62,5 ppm	62,5 ppm
Kompleks 2	62,5 ppm	31,25 ppm
Kompleks 3	-	-
2,2'-bpy	-	-
Dca	-	-
DMSO	-	-
CuCl ₂	-	-
FeSO ₄ .7H ₂ O	-	-

Tablo 4.7’de Koli basili olarak bilinen *E. coli* ve gıda zehirlenmesine sebep olan *S. aureus* bakterilerine karşı [Cu(bpy)(dca)₂]_n (**1**) ve [CuCl(bpy)(dca)]_n.H₂O (**2**) koordinasyon bileşiklerinin antibakteriyel aktivite gösterdiği, [Fe(bpy)(dca)₂]_n (**3**) koordinasyon bileşiğinin ise her iki bakteriye karşı antibakteriyel etki göstermediği görülmektedir.

Tablo 4.8’de görüldüğü gibi kompleks **1**’in *S. aureus* ve *E. coli* bakterilerine karşı göstermiş olduğu MİK değeri her iki bakteri içinde 62,5 ppm olarak ölçülmüştür. Kompleks **2**’nin *S. aureus* ve *E. coli* bakterisine karşı aktivite göstermiş olup MİK değerleri sırasıyla 32,25 ve 62,5 ppm olarak hesaplanmıştır.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

5.1 İnfared (IR) Spektrumları

Serbest bpy ligandı ile sentezlenen kompleks **1**, **2** ve **3**'ün IR spektrumları incelenmiş ve kompleks yapılarda bulunan dca iyonunun bağlanma modları açıklanmıştır. Tüm kompleks bileşiklerin IR spektrumları serbest bpy ligandının spektrumuyla karşılaştırıldığında, serbest bpy ligandında heterosiklik halka sisteminin $\nu(\text{C-N})$ ve $\nu(\text{C-C})$ gerilimlerinden kaynaklanan ve $1415\text{-}1578\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde gözlenen bandların komplekslerin tamamında daha yüksek dalga sayılarına kaydığı görülmüştür. Bu durum bpy ligandının metale N atomları üzerinden koordine olarak metal-N bağının oluştuğunun göstergesidir. Ayrıca bütün kompleks bileşiklerin yapısında $2137\text{-}2308\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenen pikler yapılarda koordine olmuş olan dca grubundan kaynaklanmaktadır. Tablo 5.1'de serbest dca ligandına ve komplekslere ait IR verileri görülmektedir.

Tablo 5.1: Serbest disiyanamid ligandına ve komplekslere ait IR verileri.

Bileşik	$\nu_a(\text{C}\equiv\text{N})+$ $\nu_s(\text{C}\equiv\text{N})$	$\nu_a(\text{C}\equiv\text{N})$	$\nu_s(\text{C}\equiv\text{N})$
Na[N(CN) ₂]	2285 cm^{-1}	2228 cm^{-1}	$2161,2177\text{ cm}^{-1}$
Kompleks 1	$2289,2318\text{ cm}^{-1}$	$2224,2256\text{ cm}^{-1}$	$2158,2179\text{ cm}^{-1}$
Kompleks 2	$2308,2355\text{ cm}^{-1}$	2281 cm^{-1}	$2195,2222\text{ cm}^{-1}$
Kompleks 3	2230 cm^{-1}	2199 cm^{-1}	2137 cm^{-1}

Dca ligandı metale terminal olarak ya da farklı çeşitlerde köprü yapıcı ligand olarak bağlanabilir. Eğer dca metale terminal olarak bağlıysa serbest dca iyonuna ait karakteristik $\nu_s+\nu_a(\text{C}\equiv\text{N})$, $\nu_a(\text{C}\equiv\text{N})$ ve $\nu_s(\text{C}\equiv\text{N})$ gerilimlerine ait 2286 , 2228 ve 2177 cm^{-1} bandları düşük frekans değerlerine kayar, dca'nın köprü yapıcı şekilde bağlanması durumunda ise bu bandlar daha yüksek frekanslarda gözlenir [60]. [Cu(bpy)(dca)₂]_n (**1**)'in spektrumunda düşük ve yüksek frekans bölgesinde dca gruplarına ait bandların gözlenmesi Cu(II)'ye bağlı hem monodentat hem de köprü yapıcı dca gruplarının varlığıyla açıklanabilir. [Cu(bpy)Cl(dca)]_n.H₂O (**2**)'de ise bu bandlar tamamıyla yüksek frekans bölgesine kaymıştır. Bu durum yapıdaki dca grubunun köprü yapıcı olarak bağlandığının göstergesidir. Kompleks **2**'nin IR spektrumunda diğer komplekslerden farklı olarak 3444 ve 3491 cm^{-1} 'de gözlenen

pikler yapıdaki su molekülünün varlığının kanıtıdır. Bu durum bileşiğin Şekil 4.10'da görülen moleküler yapısıyla son derece uyumludur. $[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{dca})_2]_n$ (**3**)'ün IR spektrumunda yine hem düşük frekans bölgesinde hem de yüksek frekans bölgesinde gözlenen dca bandları yapıda iki farklı modda bağlanan dca gruplarının göstergesidir. Bütün bileşiklerin IR sonuçları ile kristalografi sonuçlarının birbiriyle ve literatür verileriyle son derece uyumlu olduğu görülmektedir.

5.2 Kompleks Bileşiklerin Kristal Yapıları

5.2.1 $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{dca})_2]_n$ (**1**) Kompleksinin Kristal Yapısı

$[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{dca})_2]_n$ (**1**) kompleksinin molekül yapısı Şekil 4.5'te görülmektedir. Kompleks **1**'in tek kristal X-ışını analizi sonuçları, bileşiğin asimetrik biriminin tek çekirdekli yapıda olduğunu ve Cu(II) merkezine bağlı bir bpy ligandı ile iki dca molekülünden oluştuğunu göstermektedir. Cu(II) merkez iyonuna bağlı dca gruplarından birisi monodentat olarak bağlanırken diğeri köprü yapıcı olarak bağlanmıştır. Bu durumda CuN_5 kromoforuna sahip beşli koordinasyondaki Cu(II) iyonunun geometrisi bozulmuş kare piramit geometri olup $\tau=0,299$ olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.7). Bozulmuş kare piramit yapının tabanında bpy ligandından gelen 2 N atomu (Cu1-N1 ve Cu1-N2 bağ uzunlukları sırasıyla 2,006(5) ve 2,011(3) Å'dur.) ve köprü yapıcı dca grubundan gelen bir N atomu (Cu1-N3 bağ uzunluğu 1,991(4) Å) ile monodentat dca grubundan gelen diğeri N atomu bulunmaktadır (Cu1-N6 bağ uzunluğu 1,954(5) Å). Kare piramit yapının eksen konumunda ise komşu Cu(II) ile μ köprüsü oluşturan dca grubundan gelen N atomu bulunmaktadır (Cu1-N5 bağ uzunluğu 2,161(4) Å). Kare piramitin tabanındaki bağ uzunlukları 1,954 Å ile 2,011 Å arasında değişirken eksenindeki bağın bunlardan daha uzun olduğu görülmüştür. Cu(II) çevresindeki en kısa bağ ise monodentat bağlı dca ligandı ile olan Cu1-N6 bağı olup, bağ uzunluğu 1,954 (5) Å'dur. Ayrıca Cu(1) atomu N1N3N6N2 düzleminde eksen konumundaki ligand atomuna doğru yönelmiş olup bu düzlemden 0,282 Å dışarıdadır. Kare piramit geometriden belirgin bir şekilde bozulma olduğu görülmektedir. Ekvatoryal düzlem ile bpy ligandının düzlemi arasındaki dihedral açı 15,9°'dir. Molekül dca grubunun oluşturduğu μ -1,5 köprüleri üzerinden birbirine

bağlanarak c eksenini boyunca büyüyen 1D polimerik bir zincir oluşturmaktadır (Şekil 4.8). Dca ligandının büyük bir köprü yapıcı ligand olmasının bir sonucu olarak zincirdeki komşu Cu...Cu mesafesinin 8,189 Å olduğu görülmüştür. Ayrıca Cu...Cu...Cu açısı 79,63°'dir. Polimerik yapıda Cu(II) merkezlerini birbirine bağlayan -NCNCN- köprüsü V-şeklindedir ve sp² hibritleşmesi ile uyumlu olarak C-N-C bağ açıları 124,4 (4)°'dir. Yaygın olarak dca anyonunda gözlenen bağ uzunlukları C-N bağı için ortalama 1,304 Å ve N≡C için ortalama 1,132 Å'dur [1]. Kristal **1** için monodentat bağlı dca grubu için N≡C bağları 1,157(7) ve 1,148(6) Å , C-N bağları 1,293(7) ve 1,303(6) Å'dur. Köprü yapıcı dca grubu için ise N≡C bağları 1,138(5) ve 1,129(5) Å olup C-N bağlarının uzunlukları 1,298(6) Å'dur. Cu-N≡C açıları 162,9 (4) ve 168,2(4) olup lineerlikten sapmışken N-C≡N açıları ise lineerliğe daha yakındır (N6-C13-N7 bağ açısı 172,8(5)°'dir) Tüm bağ açı ve uzunlukları literatürde ki ilgili bileşikler için verilen değerlerle uyumludur [61,62].

5.2.2 [Cu(bpy)Cl(dca)]_n.H₂O (2) Kompleksinin Kristal Yapısı

[Cu₂(bpy)Cl(dca)]_n.H₂O (2) kompleksinin asimetric birimi Şekil 4.10'da görülmektedir. Kompleks **2**'nin tek kristal X-ışını analizi sonuçları, bileşiğin asimetric biriminin tek çekirdekli ve Cu(II) merkez iyonunun CuClN₄ kromoforuna sahip olduğunu, su molekülünün ise koordinasyon küresi dışında yer aldığını göstermektedir. Beşli koordinasyondaki Cu(II) iyonunun geometrisi bozulmuş kare piramit geometri olup τ=0,058 olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.12). Bozulmuş kare piramit yapının tabanında bpy ligandından gelen 2 N atomu (Cu1-N1 ve Cu1-N2 bağ uzunlukları sırasıyla 2,014(2) ve 2,005(2) Å'dur) ve μ-köprüsü yapan dca grubundan gelen bir N atomu (Cu1-N3 bağ uzunluğu 1,976(3)Å) ile komşu Cu(II) merkez iyonun köprü yapan dca grubundan gelen N atomu bulunmaktadır (Cu1-N5 bağ uzunluğu 1,974(2) Å). Kare piramit yapının eksen konumunda ise Cl⁻ ligandı bulunmakta olup Cu1-Cl1 bağ uzunluğu 2,481(8) Å'dur. Kare piramitin tabanındaki bağ uzunlukları 1,974 Å ile 2,014 Å arasında değişirken eksenindeki bağın bunlardan daha uzun olduğu görülmüştür. Ayrıca Cu(1) atomu N1N3N6N2 düzleminde eksen konumundaki Cl⁻ ligandına doğru yönelmiş olup bu düzlemden 0,293 Å dışarıdadır. Ekvatoryal düzlem ile bpy ligandının düzlemi arasındaki dihedral açı 10,2°'dir. Molekül dca grubunun oluşturduğu μ-1,5 köprüleri üzerinden birbirine bağlanarak b eksenini boyunca büyüyen

1D polimerik bir zincir oluşturmaktadır (Şekil 4.13). Zincirdeki komşu en kısa Cu...Cu mesafesinin 7,954 Å olduğu görülmüştür. Ayrıca Cu...Cu...Cu açısı 84,09°'dir. Polimerik yapıda komşu Cu(II) merkezlerini birbirine bağlayan μ -köprüleri V-şeklindedir ve C12-N4-C11 bağ açısı 121.3(2)°'dir. N4'ün sp^2 hibritleşmesi yaptığını gösterir. Kristal 2'de dca grubu için N≡C bağları 1.127(3) ve 1.150(3)Å , C-N bağları 1.311(4) ve 1.293(3) Å'dur. Cu-N≡C açısı 171.8(3) ve N-C≡N açısı 175.1(3)° olup lineerliğe yakındır. Tüm bağ açı ve uzunlukları literatürde ki ilgili bileşikler için verilen değerlerle uyumludur [1,61-63].

5.2.3 [Fe(bpy)(dca)₂]_n (3) Kompleksinin Kristal Yapısı

Kompleks 3'ün tek kristal X-ışını analizi sonuçlarına asimetric biriminin merkezi Fe(II) iyonuna bpy ligandının ve 2 dca grubunun N atomları üzerinden koordine olduğu görülmektedir (Şekil 4.15). Beşli koordinasyona sahip Fe(II) kompleksi için $\tau=0,333$ olarak hesaplandığından kompleks geometrisinin bozulmuş kare piramit geometri olduğu söylenebilir (Şekil 4.17). Kare piramit yapının tabanında bpy ligandından gelen 2 N atomu (Fe1-N1 ve Fe1-N2 bağ uzunlukları sırasıyla 2.021(3) ve 1.991(5) Å'dur.) ve köprü yapıcı dca grubundan gelen bir N atomu (Fe1-N8 bağ uzunluğu 2.000(4)Å) ile monodentat dca grubundan gelen diğer N atomu bulunmaktadır (Fe1-N3 bağ uzunluğu 1.965(6) Å). Eksen konumunda ise komşu Cu(II) ile μ köprüsü oluşturan dca grubundan gelen N atomu bulunmaktadır (Fe1-N6 bağ uzunluğu 2.143(4)Å). Eksen bağının diğer kompleks yapılarında olduğu gibi ekvatoryal bağlardan daha uzun olduğu görülmektedir. Fe(II)'nin koordinasyon çevresindeki en kısa bağın ise monodentat bağlı dca ligandı ile olan Fe1-N3 bağı olduğu görülmektedir. Merkezi Fe(II) iyonu kare piramitinin taban düzleminde eksen konumundaki ligand atomuna doğru yönelmiş olup bu düzlemden 0,296 Å dışarıdadır. Ekvatoryal düzlem ile bpy ligandının düzlemi arasındaki dihedral açı 16,8°'dir. Molekül dca grubunun oluşturduğu μ -1,5 köprüleri üzerinden birbirine bağlanarak c eksenini boyunca büyüyen 1D polimerik bir zincir oluşturmaktadır (Şekil 4.18). Büyük dca gruplarının birbirine bağladığı komşu Fe...Fe mesafesinin en kısa 8,214 Å olduğu görülmüştür. Ayrıca Fe...Fe...Fe açısı 81,87°'dir. Polimerik yapıdaki Fe(II) merkezlerini birbirine bağlayan -NCNCN- köprüsü V-şeklindedir (C13-N7A-C14 bağ açısı 125,3(17)°'dir.) Kristal yapıda monodentat bağlı dca grubu için N≡C bağları

1,127(8) ve 1,140(6) Å , C-N bağları 1,267(7) ve 1,140(6) Å'dur. Köprü yapıcı dca grubu için ise N≡C bağları 1,143(5) ve 1,129(5) Å olup C-N bağlarının uzunlukları 1,28(2) ve 1,27 (2) Å'dur. Bağlı dca gruplarının bağ açıları incelendiğinde köprü yapıcı olarak bağlanan dca için Fe-N≡C bağ açısı 162,1(4)° ve monodentat bağlı dca için Fe-N≡C bağ açısı 164,2(5)° olup lineerlikten sapmıştır. Her iki dca grubu için N-C≡N bağ açıları ise sırasıyla 163,9(19) ve 171,5(5)°'dir. Tüm bağ açı ve uzunlukları literatürde ki ilgili bileşikler için verilen değerlerle uyumludur [1,3,61,62,64].

5.3 Biyolojik Aktivite

Sentezlenen koordinasyon bileşiklerinin antibakteriyel aktivitelerini kalitatif ve kantitatif yöntemler kullanarak *S. aureus* ve *E. coli* bakterilerine karşı aktiviteleri incelenmiştir. Disk difüzyon yöntemi ve mikrodilüsyon yöntemi kullanılması sonucunda [Cu(bpy)(dca)₂]_n (**1**) ve [Cu₂(bpy)Cl(dca)]_n.H₂O (**2**)'nin *S. aureus* ve *E. coli* bakterilerine karşı antibakteriyel etki gösterdikleri belirlenmiştir (Tablo 4-7,4-8). [Fe(bpy)(dca)₂]_n (**3**)'ün ise her iki bakteri türüne karşı herhangi bir antibakteriyel aktivite göstermediği tespit edilmiştir. Bakır metali koordine olmuş koordinasyon bileşiklerinin bakteriler üzerine etkisinin, demir metali koordine olmuş koordinasyon bileşiklerine göre daha etkili olduğu gözlenmiştir. Literatürde NN tipi ligandlarla bakır ve demir komplekslerinin *S. aureus* ve *E. coli* bakterilerine karşı göstermiş oldukları antibakteriyel aktiviteleri disk difüzyon yöntemi ile incelenmiş ve zon çapları sırasıyla 1 mm ve 3 mm olarak bulunmuştur [65]. Bir diğer literatür çalışmasında *S. aureus* ve *E. coli* bakterilerinin MİK değerleri sırasıyla 1,2 ve 2,3 ppm olarak bulunmuştur [66]. Wang X. ve arkadaşları tarafından Cu(II) koordinasyon bileşiklerinin antibakteriyel özellikleri araştırılmıştır. Çalışma sonucunda her iki bakteri türüne karşı 6 mm'lik bir inhibisyon zonu oluşturduklarını ölçmüşlerdir [67]. Çalışmamız literatür ile kıyaslandığında, sentezlediğimiz koordinasyon bileşiklerinden Cu(II) komplekslerinin literatürle uyumlu bir şekilde antibakteriyel aktivite gösterdiği tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra, literatürde sıklıkla disk difüzyon yöntemi ya da mikrodilüsyon yöntemlerinden birisi kullanılarak sonuçlar tayin edilmektedir. Bizim çalışmamızda her iki yöntem de kullanılarak birbirlerini destekleyici veriler elde edilmiştir. Yapısında Fe(II) içeren kompleks **3**'ün her iki bakteri türüne karşı aktivite göstermediği belirlenmiştir. Ramezani S. ve arkadaşları tarafından Fe(III) metali ile

yapılan çalışmada MİK değerleri sırasıyla *S. aureus* ve *E. coli* bakterilerine karşı 40 ve 15 ppm olarak bulunmuştur [68]. Bu uyumsuz sonucun Fe(II) ve Fe(III) metallerin oluşturdukları koordinasyon bileşiklerindeki farklılıktan kaynaklandığı tahmin edilmektedir. Bu bileşiklerin koordinasyon çevresinin farklı olmasının biyolojik aktivitelerini de değiştirdiği düşünülmektedir [69].

6. KAYNAKLAR

- [1] Dasna, I., Golhen, S., Ouahab, L., Peña, O., Guilleveica, J. and Fettouhi, M., “1-D mixed stack of coordinated and uncoordinated radicals in $Mn^{II}(NITpPy)_4[N(CN)_2]_2$ (NITpPy = nitronyl nitroxide radical)”, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2, 129-132, (2000).
- [2] Martin, S., Barandika, M. G., Cortes, R., Larramendi, J. I., Urtiaga, M. K., Lezama, L., et al., “The 2D and 3D compounds $[M_2bpm(dca)_4] \cdot nH_2O$ (M = Ni, Zn; bpm = bipyridine; dca = dicyanamide; n = 0,1) – Structural analysis and magnetic properties”, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2017-2112, (2001).
- [3] Martin, S., Barandika, M. G., Ezpeleta, J. M., Cortes, R., Larramendi, J. I. R., Lezama, L., et al., “Structural analysis and magnetic properties of the 1D $[Fe(dca)_2bipy(H_2O)] \cdot 1/2H_2O$ and the 3D $[Ni(dca)_2bipy]$ (dca=dicyanamide; bipy=4,4'-bipyridine)”, *J.Chem. Soc., Dalton Trans.*, 4275-4280, (2002).
- [4] Ölmez, H. ve Yılmaz, V. T., *Anorganik kimya temel kavramlar*, 3.baskı, Samsun: Otak Form Ofset Basım, (2004).
- [5] Tunalı, N. K. ve Özkâr, S., *Anorganik kimya*, 5.baskı, Gazi Kitabevi, (2005).
- [6] Gündüz, T., *Koordinasyon kimyası*, 3.baskı, Gazi Kitabevi, (2005).
- [7] Hopa, Ç., “Bazı pirazol bileşikleri ile tek ve çok çekirdekli metal komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu”, Doktora Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir, (2007).
- [8] Cotton, A. F. and Wilkinson G., *Advanced inorganic chemistry*, Fourth Edition, A Wiley Interscience Publication, (1980).

- [9] Yılmaz İ., “Aromatik azot halkalı ligandların sentezi ve metal kompleksleri”, Doktora Tezi, *Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Zonguldak, (2010).
- [10] Ağaç, H., “Triazin tetrazin ve hidrazon substitüe 2,2’-bipiridin türevlerinin ve 6-, 7-, 8- üyeli halkalı karben ligandlarının sentezi ve geçiş metal momeksleri”, Doktora Tezi, *Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Zonguldak, (2011).
- [11] Şengül, S., “3,3’-bis(n-metil-benzimidazol-2-il)-2,2’-bipiridin ligandının metal kompleksleri”, Yüksek Lisans Tezi, *Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Zonguldak, (2010).
- [12] Kurt, S., “Benzimidazol içeren n-donör ligandların sentezi ve metal kompleksleri”, Doktora Tezi, *Bülent Ecevit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Zonguldak, (2014).
- [13] Doğan, H. Z., “Fenantrolin ve bipiridin türevlerinin sentezi ve metal kompleksleri”, *Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Zonguldak, (2016).
- [14] Kaes, C., Katz, A. and Hosseini, M. W., “Bipyridine: the most widely used ligand. A review of molecules comprising at least two 2,2’-bipyridine units”, *Chem. Rev.*, 100 (10), 3553-3590, (2000).
- [15] Kurt, Ö., “Çok dişli n-heterohalkalı bileşiklerin metal kompleksleri”, Yüksek Lisans Tezi, *Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Zonguldak, (2009).
- [16] Olay, P., “Bipiridin türevlerinin geçiş metal kompleksleri”, Bilim Uzmanlığı Tezi, *Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Zonguldak, (2006).

- [17] Zhu, Q. Y. and Dai, J., “Main group metal chalcogenidometalates with transition metal complexes of 1,10-phenanthroline and 2,2'-bipyridine”, *Coordination Chemistry Reviews*, 330, 95-109, (2016).
- [18] Schubert, U.S., Eschbaumer, C. and Heller, M., “Stille-type cross-coupling an efficient way to various symmetrically and unsymmetrically substituted methyl-bipyridines: toward new ATRP catalysts”, *Organic Letters*, 2 (21), 3373-3376, (2000).
- [19] Wang, Q., Wu, W., Ho, C. L., Xue, L., Lin, Z., Li, H., et al., “Ruthenium(II) photosensitizers with electron-rich diarylamino-functionalized 2,2'-bipyridines and their application in dye-sensitized solar cells”, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2014 (31), 5322-5330, (2014).
- [20] Balzani, V., Bergamini, G., Marchioni, F. and Ceroni, P., “Ru(II)-bipyridine complexes in supramolecular systems, devices and machines”, *Coordination Chemistry Reviews*, 250 (11-12), 1254-1266, (2016).
- [21] Creutz, C. and Sutin, N., “Reaction of tris(bipyridine)ruthenium(III) with hydroxide and its application in a solar energy storage system”, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 72 (8), 2858-2862, (1975).
- [22] Tadesse, S., Bhandari, A. and Gallop, M. A., “Solid-phase synthesis of highly functionalized 2,2'-bipyridines”, *J. Comb. Chem.*, 1 (3), 184-187, (1999).
- [23] Henry, M. S. and Hoffman, M. Z., “Photophysics and photochemistry of aromatic nitrogen heterocycles. fluorescence from 2,2'-bipyridine and 1,10-phenanthroline”, *J. Phys. Chem.*, 83 (5), 618-625, (1979).
- [24] Dong, Y., Liu, T., Wan, X., Pei, H., Wu, L. and Yao, Y., “Facile one-pot synthesis of bipyridine-based dual-channel chemosensor for the highly selective and sensitive detection of aluminum ion”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 241, 1139-1144, (2017).

- [25] Mishra, L. and Sinha, R., "Tris-(benzimidazol-2-yl-methyl)-amine as a versatile building block in Ru(II) polypyridyl chemistry", *Monatshfte für Chemie*, 133, 59-69, (2002).
- [26] Clark, G. R., Gray, E. J., Neidle, S., Li, Y. H. and Leupin, W., "Isohelicity and phasing in drug-DNA sequence recognition: crystal structure of a tris(benzimidazole)-oligonucleotide complex", *Biochemistry*, 35, 13745-13752, (1996).
- [27] Li, X. W., Zhao, X. H., Li, Y. T. and Wu, Z. Y., "Synthesis and crystal structure of bicopper(II) complexes: the influence of bridging ligands on DNA/BSA binding behaviors and in vitro antitumor activity", *Inorganica Chimica Acta*, 488, 219-228, (2019).
- [28] Pich, C. T., Santos, P. R., Fortunato, T. V. O., Chiarello, M., Oliveira, I. M., Soares, B. Q., et al., "Mixed ternary mononuclear copper(II) complexes based on valproic acid with 1,10-phenanthroline and 2,2'-bipyridine ligands: DNA interaction and cytotoxicity in V79 cells", *J. Braz. Chem. Soc.*, 30 (3), 597-613, (2019).
- [29] Hollebhone, B. R. and Nyholm, R. S., "Pseudo-halide complexes of transition metals. Part I. Synthesis and properties of Cobalt(II), Nickel(II), Copper(II), and Zinc(II) derivatives", *J. Chem. Soc. (A)*, 332-337, (1971).
- [30] Milenković, M. R., Čobeljić, B., Anđelković, K. and Turel, I., "Molecular structures and spin-states of pseudohalide metal complexes with hydrazones of girard's t reagent", *Eur. J. Inorg. Chem.*, 7, 838-846, (2018).
- [31] Váhovská, L., Potocnák, I., Vitushkina, S., Dušek, M., Titiš, J. and Boca, R., "Low-dimensional compounds containing cyanido groups. XXVI. Crystal structure, spectroscopic and magnetic properties of Co(II) complexes with non-linear pseudohalide ligands", *Polyhedron*, 81, 396-408. (2014).

- [32] Batten, S. R. and Murray, K. S., "Structure and magnetism of coordination polymers containing dicyanamide and tricyanomethanide", *Coordination Chemistry Reviews*, 246, 103-130, (2003).
- [33] Massoud, S. S., Lemieux, M. M., Quan, L. L., Vicente, R., Albering, J. H. and Mautner, F. A., "Dicyanamido-metal(II) complexes. Part 6: 1D polymeric copper(II) complexes bridging by dicyanamide. Effect of copper(II) salt on the nature of the polymeric product", *Inorganica Chimica Acta*, 388, 71-77, (2012).
- [34] Bhar, K., Choubey, S., Mitra, P., Rosair, G., Ribas, J. and Ghosh, B. K., "Synthesis, structures, luminescence and magnetic properties of two dinuclear $\mu_{1,5}$ dicyanamide bridged copper(II) complexes containing a tetradentate N-donor schiff base", *Journal of Molecular Structure*, 988, 128-135, (2011).
- [35] Hnatejko, Z., Kwiatek, D., Dutkiewicz, G., Kubicki, M., Jastrzab, R. and Lis, S., "Pyridine N-oxide complexes of Cu(II) ions with pseudohalides: Synthesis, structural and spectroscopic characterization", *Polyhedron*, 81, 728-734, (2014).
- [36] Bhattacharyya, A., Ghosh, B. N., Rissanen, K. and Chattopadhyay, S., "Synthesis, characterization and self-assembly of three dicyanamide bridged polynuclear copper(II) complexes with N_2O donor tridentate schiff bases as blocking ligands", *Polyhedron*, 117, 138-147, (2016).
- [37] Wang, H. T., "Two different anionic manganese(II) coordination polymers constructed through dicyanamide coordination bridges", *Acta Cryst.*, 71 (10), 850-855, (2015).
- [38] Das, K., Mandal, T. N., Roy, S., Jana, A., Konar, S., Liu, C. M., et al., "Syntheses, crystal structures and magnetic properties of two dicopper(II) complexes and a zigzag 1-D Cu(II) complex of a bidentate pyridyl-pyrazole ligand", *Polyhedron*, 30, 715-724, (2011).

- [39] Batten, S. R., Neville, S. M. and Turner, D. R., *Coordination polymers: design, analysis and application*, Royal Society of Chemistry, (2009).
- [40] Kitagawa, S., Kitaura, R. and Noro, S., “Functional porous coordination polymers”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43, 2334-2375, (2004).
- [41] Tuna, M., “Poli hidroksi schiff bazı metal komplekslerinin hazırlanması, karakterizasyonu ve polimerleşebilme özelliklerinin araştırılması”, Doktora Tezi, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Sakarya, (2011).
- [42] Yang, L., Liu, L., Lian, C., Liu, M., Xu, Z., Wang, L., et al., “Zero-, one-, two- and three-dimensional coordination polymers based on tetracarboxylic acid: Syntheses, structures, magnetic and luminescent properties”, *Dyes and Pigments*, 122, 246-256, (2015).
- [43] Kitagawa, S. and Uemura, K., “Dynamic porous properties of coordination polymers inspired by hydrogen bonds”, *Chem. Soc. Rev.*, 34 (2), 109-119, (2005).
- [44] Zhao, Y., Li, K. and Li, J., “Solvothermal synthesis of multifunctional coordination polymers”, *Z. Naturforsch.*, 65b, 976-998, (2010).
- [45] Mutlu, A., “Karışık ligantlı bakır(II) pirazin-2,3-dikarboksilat komplekslerinin sentezi, spektroskopik, termik ve yapısal özelliklerinin araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Eskişehir, (2009).
- [46] Robin, A. Y. and Fromm, K. M., “Coordination polymer networks with O- and N-donors: What they are, why and how they are made”, *Coordination Chemistry Reviews*, 250, 2127-2157, (2006).
- [47] Zhang, J. P., Huang, X. C. and Chen, X. M., “Supramolecular isomerism in coordination polymers”, *Chemical Society Reviews*, 38 (8), 2385-2396, (2009).

- [48] Chen, J., Li, M. Z., Sun, N. and Guo, J. H., "Influence of pseudohalide anions on the structural assembly of Cd(II) coordination polymers with 3,4-bis(3-pyridyl)-5-(4-pyridyl)-1,2,4-triazole", *Journal of Molecular Structure*, 1105, 273-278, (2016).
- [49] Janiak, C., "Engineering coordination polymers towards applications", *Dalton Trans.*, 14, 2781-2804, (2003).
- [50] Hassanein, K., Conesa-Egea, J., Delgado, S., Castillo, O., Benmansour, S., Martinez, J. I, et al., "Electrical conductivity and strong luminescence in copper iodide double chains with isonicotinato derivatives", *Chem. Eur. J.*, 21, 17282-17292, (2015).
- [51] You, L., Zong, W., Xiong, G., Ding, F., Wang, S., Ren, B., et al., "Cooperative effects of lanthanides when associated with palladium innovel, 3D Pd/Ln coordination polymers. Sustainable applications as water-stable, heterogeneous catalysts in carbon-carbon cross-coupling reactions", *Applied Catalysis A: General*, 511, 1-10, (2016)
- [52] Rana, A., Jana, S. K., Pal, T., Puschmann, H., Zangrando, E., and Dalai, S., "Electrical conductivity and luminescence properties of two silver (I) coordination polymers with heterocyclic nitrogen ligands", *Journal of Solid State Chemistry*, 216, 49-55, (2014).
- [53] Zhou, H., Yu, M. and Liu, G. X., "Two cadmium(II) coordination polymers constructed from dicarboxylate and bis(imidazole) ligands: Syntheses, crystal structures, luminescence and photocatalytic properties", *Inorganica Chimica Acta*, 439, 130-137, (2016).
- [54] Batten, S. R., Jensen, P., Moubaraki, B., Murray, K. S. and Robson, R., "Structure and molecular magnetism of the rutile-related compounds $M(\text{dca})_2$, $M = \text{Co}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Cu}^{\text{II}}$, $\text{dca} = \text{dicyanamide}, \text{N}(\text{CN})_2^-$ ", *Chem. Commun.*, 3, 439-440, (1998).
- [55] SHELXTL program system version 6.14, Bruker AXS Inc., Madison, WI, (2000-2003).

- [56] Sheldrick, G.M., SADABS version 2.05, University of Göttingen, Germany, (2003).
- [57] Farrugia, L. J. "ORTEP-III. Program for molecular drawing", *Journal Applied Crystallographica*, 30, 565, (1997).
- [58] Arıcı, C., Ülkü, D., Kurtaran, R., Emregül, K. C. and Atakol, O., "Synthesis, crystal structure and electrochemical behaviour of [2,6-bis(3,5-dimethylpyrazolyl)pyridine] (dithiocyanato)cobalt(II)", *Z Kristallogr*, 218, 497, (2003).
- [59] Ali, M. A., Mirza, A. H., Nazimudin, M., Ahmed, R., Gahan, L.R. and Bernhardt, P. V., "Synthesis and characterization of mono- and bis-ligand zinc(II) and cadmium(II) complexes of the di-2-pyridylketone Schiff base of *S*-benzyl dithiocarbazate (Hdpksbz) and the X-ray crystal structures of the [Zn(dpksbz)₂] and [Cd(dpksbz)NCS]₂ complexes", *Polyhedron*, 22, 1471, (2003).
- [60] Biswas, S., Diaz, C. and Ghosh, G., "The first triple phenoxido-bridged triangular Ni^{II}Cu^{II}₂ complexes with a N₂O₂ donor di-Schiff base and pseudohalide (N(CN)₂⁻ or NCS⁻) ligands: Structural analyses and magnetic properties", *Polyhedron*, 51, 96-101, (2013).
- [61] Potocnak, I., Burcak, M., Wagner, C. and Jager, L., "Low-dimensional compounds containing cyano groups. II. Catena Poly[[2,2'-bipyridine-κ²N:N']-(dicyanamido-κN)copper(II)]-μ-dicyanamidoκ²N:N']", *Acta Cryst.*, 58 (6), m327-m329, (2002).
- [62] Vangdal, B., Carranza, J., Lloret, F., Julve, M. and Sletten, J., "Syntheses, crystal structures and magnetic properties of copper(II) dicyanamide complexes; dinuclear, chain and ladder compounds", *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 4, 566-574- (2002).
- [63] Jianmin, L., Jianbin, Z., Yanxiong, K. and Xintao, W., "A novel structure of bipyridine coordinated with copper(II): [Cu(bipy)(H₂O)₃](NO₃)₂", *Cryst. Res. Technol.*, 31(5), 589-593, (1995).

- [64] Mal, D., Sen, R., Brandão, P., and Lin, Z., “Crystallization of five new supramolecular networks with both bipyridyl and dicyanamide ligands” *Polyhedron*, 53, 249–257, (2013).
- [65] Dağlı, Ö., Köse, D. A., İçten, O., Avcı, G. A. and Onur, Ş., “The mixed ligand complexes of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) with coumarilic acid/1,10-phenanthroline synthesis, crystal characterization and biological applications”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 136 (4), 1467-1480, (2019).
- [66] Wang, L. H., Qiu, X. Y. and Liu, S. J., “Synthesis, characterization and crystal structures of copper(II), zinc(II) and vanadium(V) complexes, derived from 3-methyl-N'-(1-(pyridin-2-yl)ethylidene)benzohydrazide, with antibacterial activity”, *Journal of Coordination Chemistry*, 72 (5-7), 962-971, (2019).
- [67] Wang, X., Li, R., Liu, A., Yue, C., Wang, S., Cheng, J., et al., “Syntheses, crystal structures, antibacterial activities of Cu(II) and Ni(II) complexes based on terpyridine polycarboxylic acid ligand”, *Journal of Molecular Structure*, 1184, 503-511, (2019).
- [68] Ramezani, S., Pordel, M. and Davoodnia, A., “Synthesis, spectral, DFT calculations and antibacterial studies of Fe(III) complexes of new fluorescent Schiff bases derived from imidazo[4',5':3,4]benzo[1,2-c]isoxazole”, *Appl Organometal Chem.*, 32 (3), e4178, (2018).
- [69] Kasuga, N. C., Sekino, K., Ishikawa, M., Honda, A., Yokoyama, M., Nakano, S., et al., “Synthesis, structural characterization and antimicrobial activities of 12 zinc(II) complexes with four thiosemicarbazone and two semicarbazone ligands”, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 96, 298-310, (2003).

EKLER

7. EKLER

EK A. Kristallerin Atomlarının Kesirsel Koordinatları ve Isısal Titreşim Parametrelerine Ait Bilgiler

Tablo A.1: Kompleks 1'in yapısındaki atomların koordinatları ve izotropik yer değiştirme parametreleri (\AA^2)

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{izo}}^*/U(\text{eq})$
C1	0.0807(5)	0.6249(2)	0.3221(4)	0.0288(10)
C2	0.9050(6)	0.6320(3)	0.2623(5)	0.0322(11)
C3	0.8332(6)	0.7043(3)	0.2475(5)	0.0324(12)
C4	0.9362(5)	0.7693(3)	0.2908(5)	0.0322(11)
C5	0.1101(5)	0.7593(2)	0.3484(4)	0.0222(9)
C6	0.2349(5)	0.8238(2)	0.3917(4)	0.0226(9)
C7	0.1909(6)	0.9015(2)	0.3883(4)	0.0308(10)
C8	0.3198(7)	0.9569(3)	0.4301(5)	0.0361(12)
C9	0.4864(6)	0.9335(3)	0.4723(5)	0.0388(14)
C10	0.5213(6)	0.8542(3)	0.4747(5)	0.0340(11)
C11	0.4624(6)	0.5147(3)	0.5621(5)	0.0350(10)
C12	0.4585(5)	0.4020(2)	0.6797(4)	0.0243(9)
C13	0.8264(6)	0.6797(2)	0.5829(5)	0.0301(11)
C14	0.0766(6)	0.6120(2)	0.6791(5)	0.0308(10)
Cu1	0.43447(5)	0.68384(2)	0.44526(5)	0.02283(15)
N1	0.1792(6)	0.68678(19)	0.3651(5)	0.0232(12)
N2	0.3998(4)	0.80031(19)	0.4364(5)	0.0256(10)
N3	0.4405(4)	0.5781(2)	0.5264(4)	0.0368(10)
N4	0.5006(7)	0.4417(3)	0.5933(6)	0.0652(15)
N5	0.4342(5)	0.3593(2)	0.7515(4)	0.0330(8)
N6	0.6819(7)	0.6921(2)	0.5426(7)	0.0368(14)
N7	0.9895(6)	0.6748(2)	0.6234(6)	0.0434(14)
N8	0.1698(5)	0.5619(2)	0.7309(5)	0.0492(12)

Tablo A.2: Kompleks 1’de ki atomların anizotropik ısısal titreşim parametrelerinin elemanları (\AA^2).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C1	0.028(2)	0.025(2)	0.033(2)	-0.0027(19)	0.0120(19)	-0.0023(18)
C2	0.021(2)	0.036(3)	0.035(3)	0.001(2)	0.0069(19)	-0.008(2)
C3	0.017(2)	0.044(3)	0.033(3)	0.007(2)	0.007(2)	-0.002(2)
C4	0.026(3)	0.031(2)	0.041(3)	0.007(2)	0.015(2)	0.0085(19)
C5	0.026(2)	0.024(2)	0.018(2)	0.0017(16)	0.0105(16)	0.0025(17)
C6	0.024(2)	0.024(2)	0.019(2)	0.0002(16)	0.0083(18)	0.0015(16)
C7	0.038(2)	0.030(2)	0.025(2)	0.000(2)	0.0139(19)	0.0046(19)
C8	0.049(3)	0.020(2)	0.037(3)	-0.002(2)	0.016(2)	0.000(2)
C9	0.050(4)	0.027(2)	0.042(4)	-0.008(2)	0.021(3)	-0.017(2)
C10	0.031(3)	0.039(3)	0.031(2)	-0.007(2)	0.011(2)	-0.012(2)
C11	0.029(2)	0.043(3)	0.038(3)	0.013(2)	0.0193(19)	0.006(2)
C12	0.021(2)	0.024(2)	0.027(2)	0.0014(19)	0.0079(17)	0.0074(17)
C13	0.030(3)	0.029(3)	0.030(3)	-0.0014(19)	0.011(2)	-0.0043(18)
C14	0.026(2)	0.030(2)	0.034(2)	-0.008(2)	0.0112(19)	-0.010(2)
Cu1	0.0184(2)	0.0225(2)	0.0263(2)	-0.0006(3)	0.00797(17)	-0.0005(3)
N1	0.022(3)	0.021(2)	0.028(3)	-0.0007(15)	0.011(2)	0.0009(15)
N2	0.025(3)	0.0284(18)	0.0236(19)	-0.0029(18)	0.010(2)	0.0000(15)
N3	0.031(2)	0.034(2)	0.042(2)	0.0141(18)	0.0116(18)	0.0028(16)
N4	0.088(4)	0.049(3)	0.093(4)	0.044(3)	0.073(3)	0.035(3)
N5	0.036(2)	0.0284(19)	0.039(2)	0.0060(17)	0.0199(17)	0.0029(15)
N6	0.020(3)	0.040(3)	0.044(3)	0.001(2)	0.007(2)	0.0019(18)
N7	0.020(3)	0.035(2)	0.070(4)	0.011(2)	0.013(2)	0.0005(18)
N8	0.034(2)	0.035(2)	0.069(3)	0.001(2)	0.012(2)	-0.0002(19)

Tablo A.3: Kompleks 2'nin yapısındaki atomların koordinatları ve izotropik yer değiştirme parametreleri (\AA^2).

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{izo}}^*/U(\text{eq})$
C1	0.2201(4)	0.2043(3)	0.49802(15)	0.0212(6)
C2	0.1112(4)	0.1752(3)	0.42395(15)	0.0228(7)
C3	0.0459(4)	0.2723(3)	0.37161(14)	0.0231(7)
C4	0.0902(4)	0.3943(3)	0.39448(15)	0.0204(6)
C5	0.2005(4)	0.4172(2)	0.46984(14)	0.0152(6)
C6	0.2528(3)	0.5439(2)	0.50112(13)	0.0156(6)
C7	0.1981(4)	0.6544(3)	0.46009(16)	0.0226(7)
C8	0.2521(4)	0.7676(3)	0.49646(16)	0.0258(7)
C9	0.3595(4)	0.7688(3)	0.57346(17)	0.0270(7)
C10	0.4101(4)	0.6558(3)	0.61121(16)	0.0229(7)
C11	0.5769(4)	0.1105(3)	0.66756(15)	0.0212(6)
C12	0.7692(4)	0.9709(3)	0.73953(16)	0.0207(6)
Cl1	0.19478(10)	0.37441(7)	0.71697(4)	0.02552(19)
Cu1	0.41698(4)	0.37493(3)	0.62723(2)	0.01735(13)
N1	0.3598(3)	0.5453(2)	0.57647(12)	0.0173(5)
N2	0.2649(3)	0.3223(2)	0.52060(12)	0.0166(5)
N3	0.5064(3)	0.2026(2)	0.65161(13)	0.0279(6)
N4	0.6459(3)	0.9978(2)	0.67735(13)	0.0270(6)
N5	0.8787(3)	0.9384(2)	0.79269(13)	0.0256(6)
O1	0.0791(4)	0.0890(2)	0.65953(15)	0.0593(8)

Tablo A.4: Kompleks 2’de ki atomların anizotropik ısısal titreşim parametrelerinin elemanları (\AA^2).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C1	0.0225(17)	0.0179(15)	0.0216(13)	-0.0006(11)	0.0006(12)	0.0013(13)
C2	0.0220(18)	0.0223(16)	0.0244(14)	-0.0085(12)	0.0053(13)	-0.0044(13)
C3	0.0214(17)	0.0319(18)	0.0144(12)	-0.0043(12)	-0.0003(12)	-0.0030(14)
C4	0.0201(16)	0.0255(17)	0.0145(12)	0.0020(11)	0.0009(12)	0.0017(13)
C5	0.0124(14)	0.0201(14)	0.0134(11)	-0.0009(11)	0.0030(11)	-0.0001(12)
C6	0.0164(15)	0.0165(14)	0.0151(12)	0.0011(10)	0.0057(11)	0.0017(12)
C7	0.0266(18)	0.0239(16)	0.0176(13)	0.0037(11)	0.0055(12)	0.0027(14)
C8	0.0322(19)	0.0166(16)	0.0326(15)	0.0053(12)	0.0162(14)	0.0025(14)
C9	0.0278(18)	0.0199(16)	0.0349(15)	-0.0052(13)	0.0097(14)	-0.0038(14)
C10	0.0249(18)	0.0187(16)	0.0243(13)	-0.0042(11)	0.0027(13)	-0.0037(13)
C11	0.0190(17)	0.0290(18)	0.0140(12)	-0.0047(12)	-0.0006(12)	-0.0031(14)
C12	0.0214(17)	0.0167(15)	0.0231(14)	-0.0040(11)	0.0024(13)	0.0025(13)
Cl1	0.0239(4)	0.0301(4)	0.0228(3)	0.0083(3)	0.0050(3)	0.0046(3)
Cu1	0.0190(2)	0.0157(2)	0.01512(17)	-0.00116(12)	-0.00234(14)	-0.00029(15)
N1	0.0170(13)	0.0181(12)	0.0163(10)	-0.0018(9)	0.0024(9)	0.0000(10)
N2	0.0164(13)	0.0164(12)	0.0164(10)	-0.0017(9)	0.0014(9)	0.0009(10)
N3	0.0293(16)	0.0264(15)	0.0225(12)	-0.0019(11)	-0.0082(11)	0.0040(13)
N4	0.0267(15)	0.0196(14)	0.0284(12)	-0.0031(10)	-0.0104(11)	0.0063(12)
N5	0.0258(15)	0.0256(14)	0.0229(11)	0.0001(10)	-0.0014(11)	0.0062(12)
O1	0.078(2)	0.0382(15)	0.0494(15)	0.0156(13)	-0.0171(14)	-0.0316(16)

Tablo A.5: Kompleks **3**'nin yapısındaki atomların koordinatları ve izotropik yer değiştirme parametreleri (\AA^2).

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{izo}}^*/U(\text{eq})$
Fe1	2575.1(6)	6829.6(2)	2458.9(5)	38.79(12)
N1	2187(4)	8007.5(16)	2379(4)	50.5(8)
N2	46(6)	6858.8(17)	1664(5)	48.7(10)
N3	5054(8)	6912(2)	3422(8)	74.0(16)
N4	8067(7)	6765(3)	4230(9)	100(2)
N5	9914(7)	5646(2)	5309(6)	96.9(16)
N6	2621(5)	6375(2)	616(4)	66.5(9)
N8	2624(5)	4233(2)	-1718(5)	74.7(11)
C1	3399(6)	8560(3)	2770(5)	67.8(11)
C2	3041(8)	9346(3)	2777(6)	80.4(16)
C3	1341(9)	9578(2)	2340(6)	80.2(15)
C4	88(6)	9016(2)	1911(5)	62.0(10)
C5	557(5)	8224.5(18)	1941(4)	46.9(8)
C6	-675(5)	7573.3(19)	1490(4)	45.6(7)
C7	-2418(5)	7666(3)	910(5)	64.0(11)
C8	-3449(7)	7013(3)	478(6)	68.9(12)
C9	-2704(6)	6288(3)	640(5)	67.4(11)
C10	-956(6)	6224(2)	1226(5)	59.1(9)
C11	6465(6)	6802(2)	3823(5)	58.8(10)
C12	8966(6)	6138(2)	4807(5)	63.5(10)
C13	2800(5)	5963(2)	-159(4)	51.3(8)
C14	2798(6)	4866(3)	-1367(5)	68.4(11)
N7A	3430(40)	5520(20)	-810(60)	78(10)
N7	2820(70)	5660(13)	-1260(30)	92(7)

Tablo A.6: Kompleks 3’de ki atomların anizotropik ısısal titreşim parametrelerinin elemanları (\AA^2).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Fe1	30.34(19)	38.88(17)	45.9(2)	-2.1(2)	13.80(15)	0.1(2)
N1	52(2)	47.4(13)	54.6(18)	-4.8(14)	24(2)	-4.5(12)
N2	40(2)	49.1(18)	57(2)	-2.5(13)	18.5(19)	-3.2(12)
N3	45(3)	73(3)	91(4)	-5(2)	14(3)	-0.8(19)
N4	41(3)	79(3)	160(6)	28(3)	18(3)	-1(2)
N5	65(3)	68(2)	137(5)	5(3)	18(3)	1(2)
N6	69(2)	65.1(19)	76(2)	-16.5(17)	40(2)	-8.8(16)
N8	60(2)	71(2)	87(3)	-26.6(19)	24(2)	-2.9(17)
C1	62(3)	61(2)	79(3)	-13(2)	27(2)	-17.3(19)
C2	84(4)	52(2)	96(5)	-11(2)	26(3)	-21(2)
C3	104(4)	46(2)	90(4)	-6(2)	39(3)	-3(2)
C4	72(3)	51.9(18)	64(2)	0.1(17)	29(2)	6.1(17)
C5	50(2)	47.0(16)	46.0(19)	0.4(13)	21.7(16)	1.6(13)
C6	44.7(18)	49.6(16)	46.0(18)	2.8(13)	21.7(14)	1.9(13)
C7	46(2)	66(2)	79(3)	13(2)	24(2)	11.1(17)
C8	38(2)	91(3)	76(3)	13(3)	20(2)	-1(2)
C9	48(2)	66(2)	80(3)	5(2)	17(2)	-17(2)
C10	49(2)	51.4(18)	74(3)	-3.3(17)	21.3(19)	-4.9(16)
C11	46(2)	56(2)	68(3)	-3.6(16)	16.6(19)	-3.8(15)
C12	47(2)	58.5(19)	79(3)	-8.0(19)	18.3(19)	-7.5(18)
C13	42.9(18)	53.8(17)	58(2)	-10.1(16)	20.4(15)	-6.7(14)
C14	59(2)	77(2)	78(3)	-31(2)	36(2)	-16(2)
N7A	65(12)	73(11)	120(20)	-44(12)	58(11)	-27(7)
N7	150(20)	72(6)	73(10)	-18(6)	64(11)	-19(10)