

PAPER DETAILS

TITLE: 1,4-PIRAZİN-2,3-DİKARBOKSİLİK ASİTİN YENİ PROTON TRANSFER TUZU İLE GEÇİŞ
METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

AUTHORS: Nurgün BÜYÜKKIDAN,Nedime DEMİR

PAGES: 55-70

ORIGINAL PDF URL: <https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/2407165>



**1,4-PİRAZİN-2,3-DİKARBOKSİLİK ASİTİN YENİ PROTON TRANSFER TUZU İLE GEÇİŞ
METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

¹Nurgün BÜYÜKKIDAN* ve ²Nedime DEMİR

¹Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Kütahya, nurgun.buyukkidan@dpu.edu.tr,
ORCID: org/0000-0001-6879-9355

²Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Kütahya, n.demir@hotmail.com,
ORCID: org/0000-0001-9134-4500

Geliş Tarihi: 15.01.2020

Kabul Tarihi 05.05.2020

ÖZ

Bu çalışmada 1,4-pirazin-2,3-dikarboksilik asit (H₂pyzdc) ve 2-(piperazin-1-il)etanol (H₂Etppz) bileşiklerinin tepkimesinden proton transfer tuzu (H₂Etppz)(pyzdc)(1) sentezlendi. Proton transfer tuzunun (1) yapısı; elementel analiz, ¹H ve ¹³C NMR, FTIR ve UV-Vis yöntemlerinden yararlanılarak aydınlatıldı. Proton transfer tuzunun (1) Mn(II) (2), Co(II) (3), Cu(II) (4) ve Zn(II) (5) kompleksleri elde edildi. Komplekslerin yapıları; FTIR, UV-Vis, ICP-OES ve manyetik duyarlılık yöntemleri sonuçlarına göre önerildi.

Anahtar kelimeler: *Proton Transfer Tuzu; Pirazin; Piperazin; Metal Kompleksleri*

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF TRANSITION METAL COMPLEXES OF
NEW PROTON TRANSFER SALT OF 1,4-PYRAZINE-2,3-DICARBOXYLIC ACID**

ABSTRACT

In this study, the proton transfer salt (H₂Etppz)(pyzdc)(1) was synthesized from the reaction of 1,4-pyrazine-2,3-dicarboxylic acid (H₂pyzdc) with 2-(piperazine-1-yl)ethanol (H₂Etppz). The proton transfer salt (1) was characterized using elemental analysis, ¹H and ¹³C NMR, FTIR, UV-Vis techniques. The Mn(II) (2), Co(II) (3), Cu(II) (4) and Zn(II) (5) complexes of proton transfer salt (1) were synthesized. The structures of the complexes; have been suggested according to results of the FTIR, UV-Vis, ICP-OES and magnetic susceptibility methods

Keywords: *Proton Transfer Salt; Pyrazine; Piperazine; Metal Complexes*

1. GİRİŞ

Koordinasyon polimer parçacıklarında gözlenen fiziko-kimyasal özellikler, bu bileşiklere olan ilginin artmasına sebep olmaktadır [1,2]. Aromatik organik asit anyonlarını içeren kompleksler 1D, 2D ve 3D koordinasyon polimerlerinin sentezinde kullanılmaktadır [3]. Koordinasyon polimerlerinin

hazırlanmasında dikarboksilik asitler arasında en fazla kullanılanı pirazin-2,3-dikarboksilik asittir [4]. 2,3- Pirazin dikarboksilik asitler, yapısındaki karboksilat gruplarındaki dört oksijen atomu ve pirazin halkasındaki iki azot atomu ile metal iyonuna bağlanabilmekte ve köprü ligandı olarak davranabilmektedir. Örneğin, Pirazin-2,3-dikarboksilik asitin metal iyonuna tek dişli $[Cu(pyxdc)(H_2O)(en)_2]$ ($pyxdc$ =pirazin-2,3-dikarboksilat) [5], iki dişli $(Hampy)_2[Co(pyxdc)_2(H_2O)_2].6H_2O$ ($ampy$ = 2-amino-4-metilpiridin) [6], üç dişli köprü $\{(Hacr)_2[Zn(pyxdc)_2]\}_n$ (acr = akridin) $\{(H_2-apym)_2[Cu(pyxdc)_2].6H_2O\}_n$ ($2-apym$ = 2-aminopirimidin) [7-9], ve dört dişli köprü $\{[Mn(pyxdc)(H_2O)].2H_2O\}_n$ [10] ligandı olarak metal iyonuna bağlanabilmektedir. Bu ligand özelliklerinden dolayı son yıllarda pirazin halkası içeren karboksilik asitler ile ilgili olarak çok sayıda çalışma göze çarpmaktadır [11-16]. Pirazin-2,3-dikarboksilik asit ligandı, iki veya daha fazla metal atomu arasında köprü oluşturmayı tercih etmektedir. Bu nedenle bu ligandın verdiği kompleksler çoğunlukla polinükleer yapıdadır [17].

Protonun asit gibi bir vericiden baz gibi bir alıcıya transfer edilmesi sonucunda tuz meydana gelmesi proton transfer reaksiyonu olarak adlandırılır. Bu şekilde asit-baz nötralleşmesi sonucunda oluşan ürün proton transfer bileşiği [18-20], yük aktarım [21-23] veya hidrojen bağlı bileşik [24-27] olarak adlandırılabilir. Karboksilik asit türevlerinden amin türevlerine proton aktarımı sonucu meydana gelen proton transfer tuzu iki veya daha fazla molekülü çok yönlü bağlanma şekli ile birbirine bağlayabilir [28, 29]. Supramoleküler yapıların inşası, biyomoleküler yapıların stabilizasyonu gibi bir çok kimyasal ve biyolojik süreçlerde önemli rol oynayan Proton transfer reaksiyonları en çok araştırılan kimyasal reaksiyonlardan biridir [28, 29]. Böylece, proton transferi ile yapılan çalışmalar farklı farmasötik bileşiklerin geliştirilmesini sağlamıştır [30, 31]. Son yıllarda, metal iyonlarına tek dişli veya iki dişli olarak koordine olan ve iki metal merkezi arasında köprü oluşturan piperazin ve türevlerini içeren çok sayıda proton transfer tuzu ve metal kompleksleri sentezlenmiştir [32-34].

Piperazin ve türevleri ile yapılan çalışmalar bunların anti-alzheimer [35], anti-malarial [36], anti-oksidant, anti-diyabetik [37], anti-parkinson [38] ve anti-hipertansiyon [39] gibi bir çok biyolojik aktiviteye sahip olduklarını göstermiştir. Son yıllarda bazı dikarboksilik asitlerle farklı aminlerin tepkimesinden meydana gelen çeşitli proton transfer tuzları araştırma grubumuz tarafından sentezlenerek bunların özellikleri, çeşitli geçiş metal iyonlarıyla koordinasyon davranışları ve biyolojik özellikleri incelenmiştir [32-34,40,41].

Bu çalışmada, 1,4-pirazin-2,3-dikarboksilik asit (H_2pyxdc) ile 2-(piperazin-1-il)etanolün (H_2Etppz) tepkimesinden yeni bir proton transfer tuzu olan $(H_2Etppz)(pyxdc)(1)$ bileşiği ve bunun $Mn(II)$ (2), $Co(II)$ (3), $Cu(II)$ (4) ve $Zn(II)$ (5) olmak üzere dört tane de yeni geçiş metal kompleksleri sentezlenmiştir.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR ve DEĞERLENDİRME

2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

1,4-pirazin-2,3-dikarboksilik asit (H_2pyxdc), 2-(piperazin-1-il)etanol (H_2Etppz), $Mn(CH_3COO)_2.4H_2O$, $Co(CH_3COO)_2.4H_2O$, $Cu(CH_3COO)_2.2H_2O$, $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$, etanol Sigma Aldrich firmasından temin edildi.

2.2. Deneyisel Çalışmada Kullanılan Cihazlar

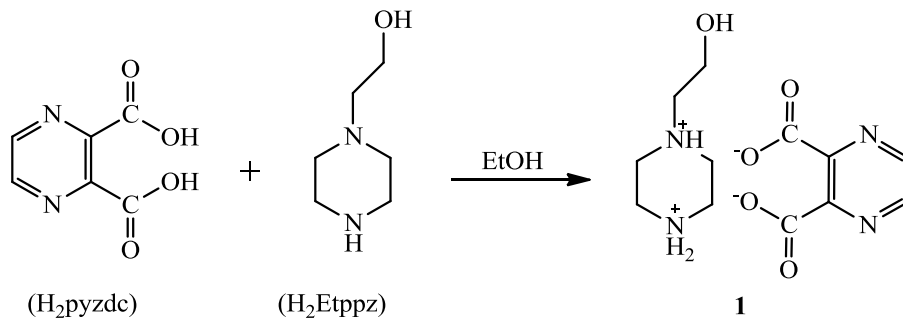
Sentezlenen bileşiklerin 1H ve ^{13}C NMR spektrumları, Anadolu Üniversitesi, Bitki İlaç ve Bilimsel Araştırma Merkezinde (AUBİBAM) 500 MHz UltraShield NMR Spektrometresi kullanılarak D_2O çözücüsünde kaydedildi. FTIR spektrumları Bruker Optics Verteks 70 cihazı ile ATR aparatı

kullanılarak, UV-Vis ölçümleri Shimadzu UV-2550 Spektrometresi ile 200-900 nm aralığında DMSO ve su/etanol (1:1) ortamında maddelerin 10^{-3} M'lık çözeltisi kullanılarak, ICP-OES çalışmaları Perkin Elmer Optima 4300 DV ICP-OES cihazı kullanılarak, molar iletkenlik ölçümleri WTW Cond 315i/SET Model cihazı ile DMSO ve su/etanol (1:1) ortamında 10^{-3} M'lık çözeltileri kullanılarak ve manyetik duyarlılık çalışmaları Sherwood Scientific Magway MSB MK1 cihazı kullanılarak Dumlupınar Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi'nde gerçekleştirildi. Elementel analizleri TÜBİTAK, Marmara Araştırma Merkezi, Kimya Enstitüsünde Thermo Finnigan flash EA 1112 model elementel analiz cihazı ile yapıldı.

2.3. Proton Transfer Tuzunun (H_2Etpz)(Pyzdc) (1) Sentezi

1,4-pirazin-2,3-dikarboksilik asitin (H_2pyzdc) (0,645 g; 2,974 mmol) etanol içerisindeki çözeltisine (10 mL) 2-(piperazin-1-i)etanolün (H_2Etpz) (0,500 g, 3,842 mmol) 10 mL etanol içerisindeki çözeltisi damla damla ilave edildi. İlave işlemi bittikten yaklaşık bir saat sonra beyaz renkli katı madde çökmeye başladı. Reaksiyonun tamamlanması için reaksiyon karışımı oda koşullarında 24 saat karıştırıldıktan sonra oluşan proton transfer tuzu (H_2Etpz)(pyzdc) (1) süzülerek soğuk etanol ile yıkandı ve havada kurutuldu (Şekil 1).

$C_{12}H_{18}N_4O_5$ (MW= 298,30), Bulunan(Teorik); C 47,77 (48,32); H 5,98 (6,08); N 18,67 (18,78). Bileşiğin bazı fiziksel özellikleri Çizelge 1'de verilmiştir.



Şekil 1. (H_2Etpz)(pyzdc) (1) proton transfer tuzunun sentezi.

2.4. Metal Komplekslerinin (2-5) Sentezi

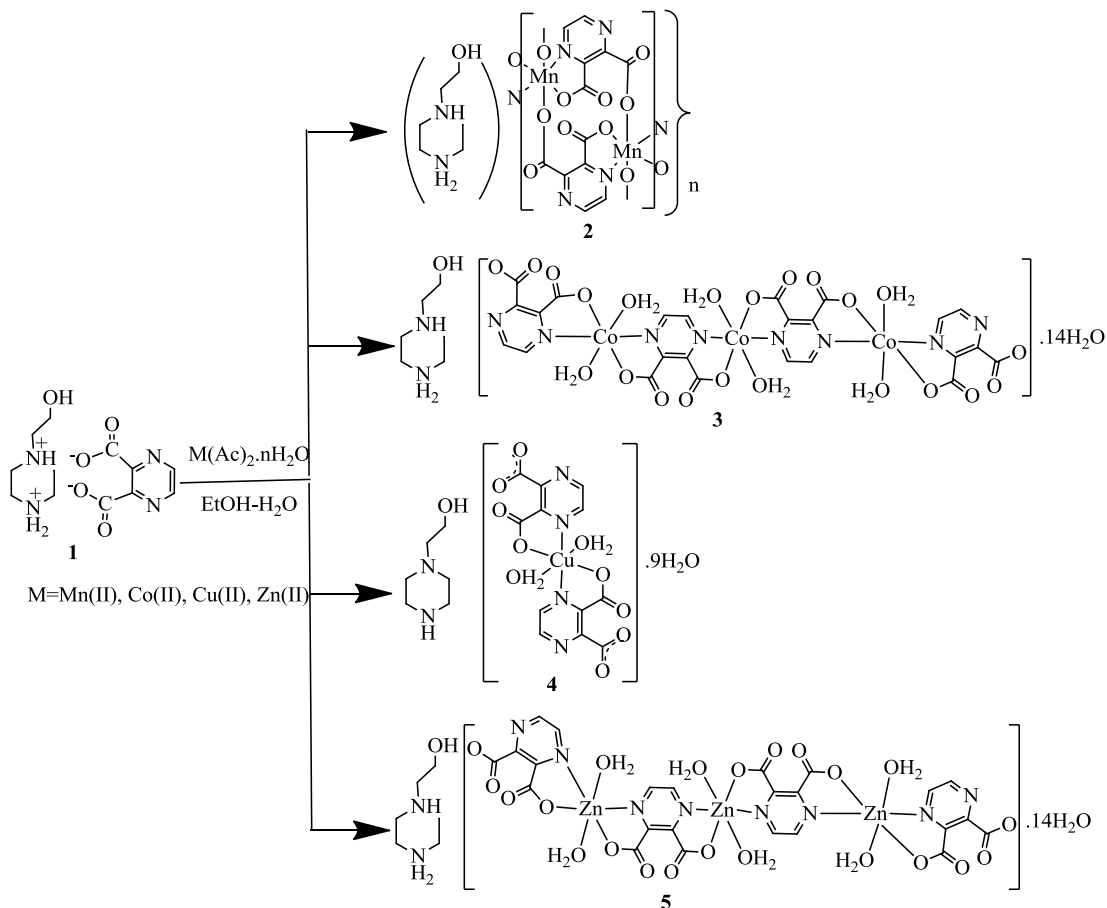
Proton transfer tuzunun (H_2Etpz)(pyzdc) (1) (0,500 g; 1,676 mmol) etanol:su (1:1) ile hazırlanan 10 mL çözeltisine metal tuzunun (kompleks 1 için $Mn(Ac)_2 \cdot 4H_2O$ (0,205 g; 0,840 mmol); kompleks 2 için $Co(Ac)_2 \cdot 4H_2O$ (0,209 g; 0,840 mmol); kompleks 3 için $Cu(Ac)_2 \cdot H_2O$ (0,167 g; 0,836 mmol) ve kompleks 4 için $Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$ (0,181 g, 0,231 mmol)) suda hazırlanan 10 mL çözeltisi damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımının oda koşullarında 24 saat karıştırılması sonucunda oluşan çökelek süzülerek çözeltiden uzaklaştırıldı. Geriye kalan çözeltinin oda koşullarında bekletilmesi ile oluşan metal komplekslerinin (2-5) tek kristal X-ışını kırınım analizi için uygun olmayan kristalleri süzülerek havada kurutuldu (Şekil 2). Komplekslere ait bazı fiziksel özellikler Çizelge 1'de verilmiştir.

Kompleks (2): $C_{20}H_{26}Mn_2N_8O_{13}$ (MW= 696,34), Bulunan(Teorik); C 34,72 (34,50); H 3,88 (3,76); N 16,33 (16,09).

Kompleks (3): $C_{30}H_{64}Co_3N_{10}O_{37}$ (MW= 1333,67), Bulunan(Teorik); C 27,11 (27,02); H 4,86 (4,84); N 10,61 (10,50).

Kompleks (4): $C_{18}H_{42}CuN_6O_{20}$ (MW= 726,10), Bulunan(Teorik); C 29,84 (29,77); H 5,86 (5,83); N 11,62 (11,57).

Kompleks (5): $C_{30}H_{64}N_{10}O_{37}Zn_3$ (MW= 1353,01), Bulunan(Teorik); C 27,03 (26,63); H 4,81 (4,77); N 10,43 (10,35).



Şekil 2. Metal komplekslerinin (2-5) sentezi

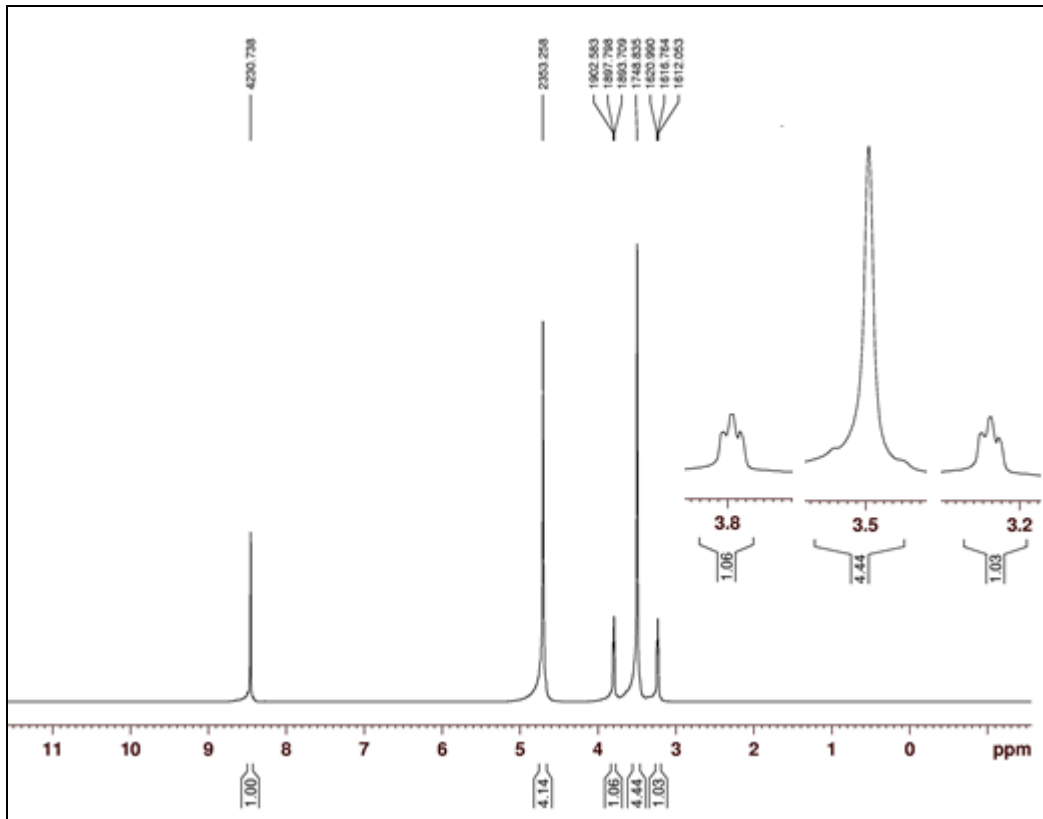
Çizelge 1. Sentezlenen bileşiklerin (1-5) bazı fiziksel özellikleri.

Bil. No	MW (g/mol)	Verim (%)	Renk	e.n/*b.n (°C)	ICP-OES (M) [%] Bulunan (Teorik)
1	298,30	82	Beyaz	219	-
2	696,34 ^a	62	Sarı	315*	15,26 (15,78)
3	1333,67 ^a	65	Turuncu	295*	13,27 (13,26)
4	728,12 ^a	60	Turkuaz	231*	8,75 (8,75)
5	1353,01 ^a	56	Renksiz	268*	14,51 (14,50)

* Kısaltmalar: b.n. Bozunma sıcaklığı, ^aTahmini molekül kütlesi

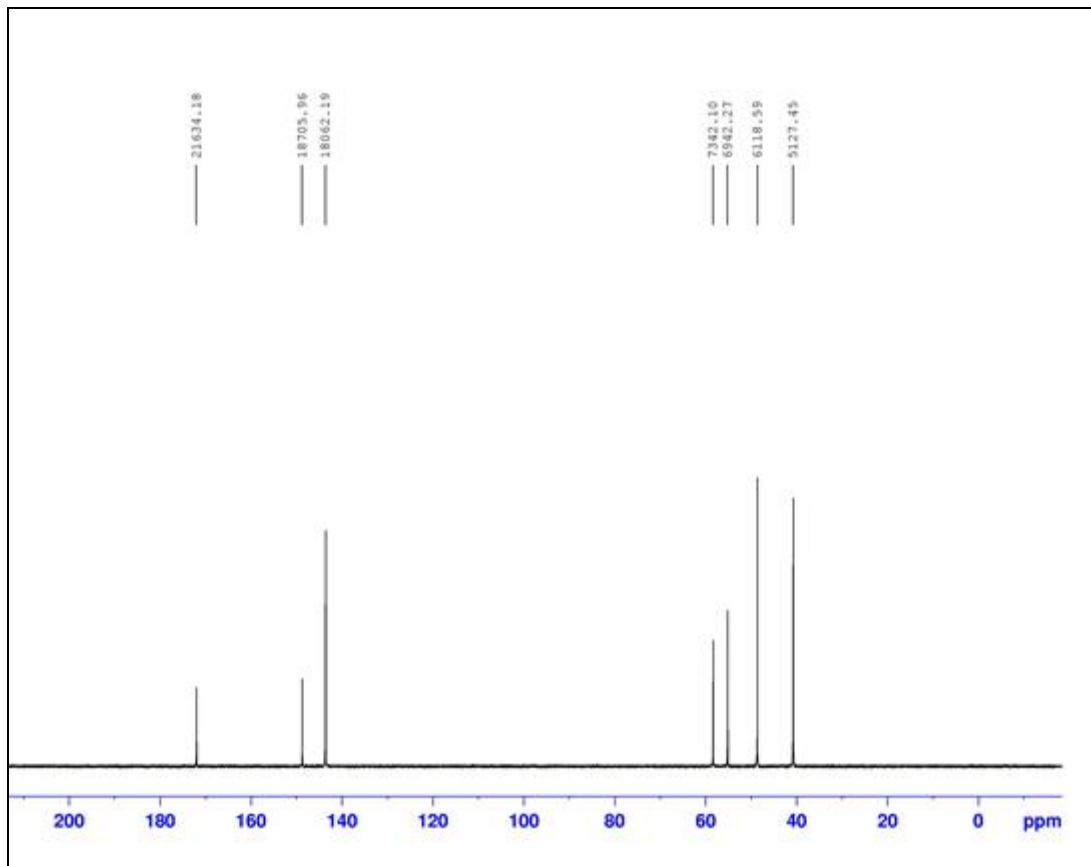
2.5. (H₂Etppz)(Pyzdc) (1) Ligandının ¹H Ve ¹³C- NMR Spektrumları

Ligandın (1) ¹H ve ¹³C NMR spektrumları, ligandın yapısında bulunan (H₂ppz)²⁺ ve (pyzdc)²⁻ iyonlarının 1:1 oranında olduğunu gösterdi (Şekil 3 ve 4). ¹H ve ¹³C NMR kimyasal kayma değerleri Çizelge 2’de verilmiştir. ¹H NMR spektrumunda (H₂ppz)²⁺ grubundaki H-2 ve H-3 protonlarına ait iki adet üçlü pik her biri 2H şiddetinde olmak üzere sırası ile 3,80 ve 3,20 ppm’de gözlenirken H-5, H-5’ ve H-6, H-6’ protonları 8H şiddetinde 3.50 ppm’de tekli pik olarak gözlemlendi. 8.50 ppm’de 2H şiddetinde gözlenen tekli pik ise (pyzdc)²⁻ halka protonlarına (H-8 ve H-8’) aittir. Buna karşılık, spektrumun D₂O içerisinde alınmasından dolayı oynak proton içeren O-H (H-1) ve N-H (H-4 ve H-7) protonları döteryum (D) ile yer değiştirdiğinden dolayı gözlenmemiştir.



Şekil 3. Proton transfer tuzunun (H₂Etppz)(pyzdc) (1) ¹H NMR spektrumu.

Proton transfer tuzunun (1) ¹³C NMR spektrumunda yedi farklı karbon piki görülmektedir (Şekil 4). ¹³C NMR spektrumunda gözlenen yedi pikten dördü 42,0 (C-3, C-3’); 49,0 (C-4, C-4’); 56,0 (C-2) ve 58,0 (C-1) ppm (H₂ppz)²⁺ grubuna aittir. Diğer üç pik ise sırasıyla 144,0 (C-6, C-6’); 148,0 (C-7, C-7’) ve 172,0 (C-5, C-5’) ppm (pyzdc)²⁻ karbonlarından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4. Proton transfer tuzunun (H₂Etppz)(pyzdc) (**1**) ¹³C NMR spektrumu.

Çizelge 2. Proton transfer tuzu (H₂Etppz)(pyzdc) (**1**) için ¹H ve ¹³C NMR (500 MHz, D₂O, 25 °C) spektrum verileri, pik analizleri ve kimyasal kayma değerleri (ppm).

¹ H-NMR	¹³ C-NMR
3,20 (t, ³ J _{H3-H2} = 4,47 Hz, 2H, H-3)	42,0 (C-3, C-3')

3,50 (s, 8H, H-5, H-5', H-6, H-6')	49,0 (C-4, C-4')
3,80 (t, $^3J_{H2-H3}$ = Hz, 4,47 Hz, 2H, H-2)	56,0 (C-2)
8,50 (s, 2H, H-8, H-8')	58,0 (C-1)
	144,0 (C-6, C-6')
	148,0 (C-7, C-7')
	172,0 (C-5, C-5')

2.6. Proton Transfer Tuzu (H₂Etppz)(Pyzdc) (1) ile Mn(II) (2), Co(II) (3), Cu(II) (4) Ve Zn(II) (5) Komplekslerinin FTIR Spektrumu

Bileşiklerin (1-5) IR spektrumu 4000-400 cm⁻¹ frekans aralığında kaydedildi (EK A-E) ve bileşiklere ait IR spektral verileri Çizelge 3'de sunuldu. $\nu(\text{OH})$ gerilme titreşimi proton transfer tuzu (1) için 3367 cm⁻¹ de Mn(II) kompleksi (2) için 3258 cm⁻¹ de, Co(II) kompleksi (3) için 3336 cm⁻¹ de, Cu(II) kompleksi (4) için 3247 cm⁻¹ de ve Zn(II) kompleksi (5) için 3250 cm⁻¹ de yayvan band şeklinde gözlemlendi. Proton transfer tuzu 1 ve komplekslerine (2-5) ait aromatik $\nu(\text{CH})$ gerilme titreşimi sırası ile 3030, 3094, 3061, 3011 ve 3008 cm⁻¹ de görüldü.

Alifatik $\nu(\text{CH})$ gerilme titreşimi 1, 3 ve 4 bileşikler için sırası ile 2994, 2863 ve 2973 cm⁻¹ de gözlenirken kompleksler (2 ve 5) için OH bandının çok yayvan olmasından dolayı gözlenemedi. IR spektrumunda protonlanmış amin gruplarının titreşim frekansları proton transfer tuzu 1 için 2776 ve 2561 cm⁻¹ de kompleks 3 için 2768 ve 2696 cm⁻¹, kompleks 4 için ise 2668 ve 2504 cm⁻¹ de gözlemlendi. Bileşik 1 için asimetrik $\nu(\text{COO}^-)$ ve simetrik $\nu(\text{COO}^-)$ gerilme titreşimleri 1616 ve 1582 cm⁻¹ de gözlenirken bu bandlar kompleksler için (2, 3, 4 ve 5) sırası ile 1634 ve 1588 cm⁻¹, 1644 ve 1572 cm⁻¹, 1654 ve 1599 cm⁻¹ ve 1639 ve 1571 cm⁻¹ de görüldü. Zayıf M-O ve M-N titreşim bantları kompleks 2 için 544 ve 432 cm⁻¹ de, kompleks 3 için 543 ve 448 cm⁻¹ de, kompleks 4 için 551 ve 446 cm⁻¹ de ve kompleks 5 için 542 ve 444 cm⁻¹ de gözlemlendi.

Çizelge 3. Proton transfer tuzu (H₂Etppz)(pyzdc) (1) ve komplekslerinin (2-5) FT-IR spektral verileri (cm⁻¹)*.

Fonks. grup	1	2	3	4	5
$\nu(\text{OH})$	3367 (y)	3258 (y)	3336 (y)	3247 (y)	3250 (y)
$\nu(\text{CH})_{\text{ar.}}$	3030 (z)	3094 (z)	3061 (z)	3011 (z)	3008 (z)
$\nu(\text{CH})_{\text{alif.}}$	2994 (z)	-	2863 (z)	2973 (z)	-
$\nu(\text{NH})$	2776	ve -	2768	ve 2668	ve -
$\nu(\text{COO})_{\text{as}}$	2561(z)	1634 (k)	2696(z)	2504(z)	1639 (k)
$\nu(\text{COO})_{\text{sim}}$	1616 (k)	1588 (k)	1644 (k)	1654 (k)	1571 (k)
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1582 (k)	1461 (o)	1572 (k)	1599 (k)	1462 (o)
$\nu(\text{M}-\text{O})$	1554 (o)	544 (o)	1458 (o)	1449 (o)	542 (o)
$\nu(\text{M}-\text{N})$	-	432 (o)	543 (o)	551 (o)	444 (o)
			448 (o)	446 (o)	

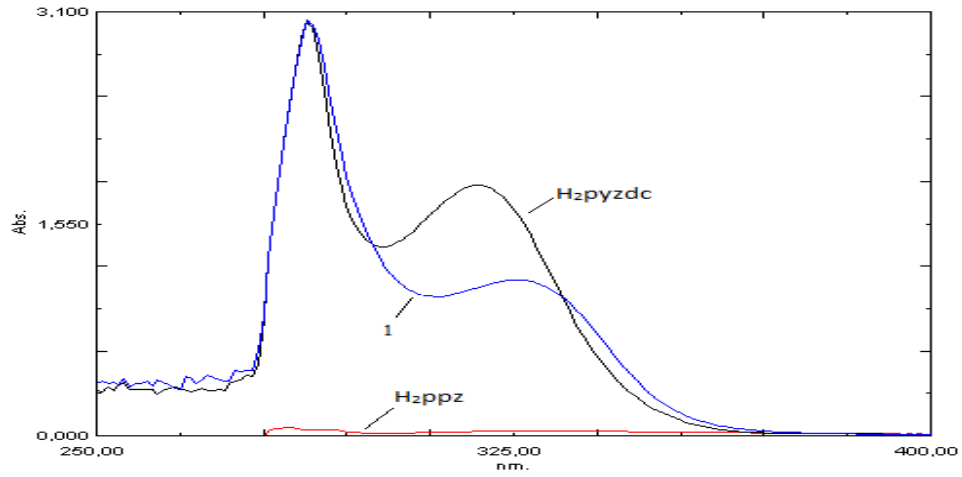
*Kısaltmalar: z: zayıf, k: keskin, y: yayvan, o: orta

2.7. Proton Transfer Tuzu (H_2ppz)(H_2pyzdc) (1) Ve Mn(II) (2), Co(II) (3), Cu(II) (4) Ve Zn(II) (5) Komplekslerinin UV–Vis Spektrumu Ve Kompleksler (2-5) İçin Manyetik Duyarlılık Değerleri

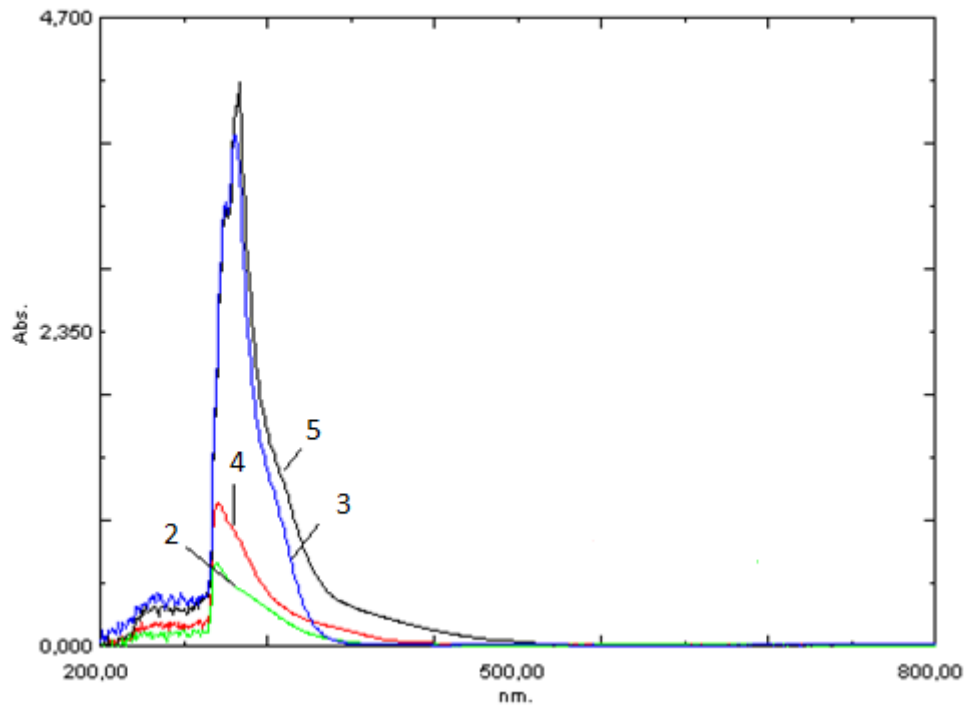
Başlangıç maddeleri (H_2Etpz ve H_2pyzdc), proton transfer tuzu (1) ve sentezlenen komplekslerin (2, 3, 4 ve 5) 10^{-3} M'lık çözeltilerinin UV spektrumları (Şekil 5 ve 6) DMSO içerisinde alındı. (Çizelge 4). Molekül içi $\pi - \pi^*$ geçişlerinden kaynaklanan kuvvetli soğurma bandları H_2pyzdc için 319 ve 288 nm'de, H_2Etpz için 284 nm'de, proton transfer tuzu 1 için 325 ve 288 nm'de, kompleks 2 için 300 ve 290 nm'de, kompleks 3 için 284 ve 276 nm'de, kompleks 4 için 284 ve 254 nm'de ve kompleks 5 için 296 ve 290 nm'de gözlemlendi. Ayrıca, görünür bölgede kompleks 3 için 748 nm'de ve kompleks 4 için 765 nm'de d-d geçişlerinden kaynaklanan bandlar görüldü. Beklenildiği gibi sırası ile d^5 ve d^{10} elektronik yapısına sahip olan kompleksler (2 ve 5)'deki Mn(II) ve Zn(II) için d-d geçişleri gözlemlenmedi. Bu sonuçlar, manyetik duyarlılık değerleri ile de desteklendi. Manyetik moment kompleks 2 için 4,90 B.M., kompleks 3 için 3,55 B.M. ve kompleks 4 için 1,07 B.M. olarak belirlendi. Bu veriler Mn(II) d^5 , Co(II) d^7 ve Cu(II) d^9 spin sistemleriyle uyumludur [42]. Beklenildiği gibi diyamanyetik ve d^{10} spin sistemine sahip Zn(II) kompleksi (5) için manyetik moment gözlemlenmedi. Bu sonuçlar kompleksler için önerilen yapıları desteklemektedir (Şekil 2).

Çizelge 4. Başlangıç maddeleri (H_2pyzdc , H_2Etpz), proton transfer tuzu (1) ve komplekslerinin (2-5) UV–Vis spektrum verileri.

Bileşik	λ_{max} (nm)($\epsilon(Lmol^{-1}cm^{-1})$)
	DMSO
H_2pyzdc	319 (18400) ve 288 (30380)
H_2Etpz	284 (6200)
1	325(11390) ve 288 (30380)
2	300 (42150) ve 290 (32610)
3	284 (10670), 276 (1960) ve 748 (150)
4	284 (6140), 254 (1050) ve 765 (135)
5	296(38180) ve 290 (33260)



Şekil 5. H₂Etppz, H₂pyzdc ve proton transfer tautomer (1) DMSO çözeltisinde alınmış UV–Vis spektrumları.



Şekil 6. Metal komplekslerinin (2-5) DMSO çözeltisinde alınmış UV–Vis spektrumları.

3. SONUÇLAR

Bu çalışmada sentezlenen proton transfer tuzunun (H₂Etppz)(pyzdc) (**1**) IR spektrumu, azot atomlarının protonlanması sonucu ortaya çıkan $\nu(\text{N}^+\text{H})$ piklerinin varlığını gösterdi. Sentezlenen tüm bileşikler DMSO, DMF, su-etanol, su-metanol gibi polar çözücülerde çözünmektedir. Proton transfer tuzu (**1**) ve metal komplekslerinin (**2-5**) DMSO'daki UV-Visible spektrumları ile $\pi-\pi^*$ elektronik geçişleri ve metal komplekslerindeki metal iyonlarının d-d geçişlerinin dalga boyları belirlenmiş ve bu geçişler ϵ_0 değerleri ile desteklenmiştir. Metal komplekslerinin manyetik moment ölçümlerinin değerlendirilmesi sonucu Co(II) (**3**) iyonlarının d⁷ ve Cu(II) (**4**) iyonlarının d⁹ yapısında olduğu ve sırası ile komplekslerin üç ve bir tane eşleşmemiş elektron içerdiği tespit edilmiştir. Kompleksler **2** ve **5** için sırası ile Mn(II) iyonunun yarı dolu d⁵ ve Zn(II) iyonunun tam dolu d¹⁰ yapısında olması nedeniyle d-d geçişleri gözlenmemiştir. Bu sonuçların diğer spektroskopik analiz sonuçları ile de uyum içerisinde olduğu gözlenmiştir.

4. TARTIŞMA

Bu çalışmada, 1,4-pirazin-2,3-dikarboksilik asitin (H₂pyzdc) amin bileşiği olan 2-(piperazin-1-il)etanol (Etppz) ile reaksiyonu sonucu yeni proton transfer tuzu ((H₂Etppz)(pyzdc) (**1**) elde edilmiştir. Proton transfer tuzu (H₂Etppz)(pyzdc) (**1**) ile bazı geçiş metal tuzlarının reaksiyonundan sırası ile {(H₂Etppz)[Mn(pydc)₂]}_n (**2**), (H₂Etppz)[Co₃(pyzdc)₄(H₂O)₆].14H₂O (**3**), (H₂Etppz)[Cu(pydc)₂(H₂O)₂].9H₂O (**4**) ve (H₂Etppz)[Zn₃(pyzdc)₄(H₂O)₆].14H₂O (**5**) kompleksleri sentezlenmiştir. Proton transfer tuzunun (**1**) yapısı elemental analizi, ¹H ve ¹³C NMR, FTIR, UV-Vis spektroskopisi ile aydınlatıldı. Tek kristali elde edilemeyen komplekslerin (**2-5**) yapısı ICP-OES, FTIR, UV-Vis ve manyetik duyarlılık teknikleri ile aydınlatılmaya çalışılmıştır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Dumlupınar Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Laboratuvarında yapılmıştır.

KAYNAKÇA

- [1] Mirzaei, M Aghabozorg, H., Eshtiagh-Hosseini, H., (2011), Determination of the salt tolerance of some barley genotypes and the characteristics affecting tolerance. Journal of Iranian Chemical Society, 8, 580-607.
- [2] Ockwig, N.W., Delgado-Friedrichs, O., O'Keeffe, M., Yaghi, O.M., (2005), Reticular Chemistry: Occurrence and Taxonomy of Nets and Grammar for the Design of Frameworks, Accounts of Chemical Research, 38, 176-182.
- [3] Spokoyny, A.M., Kim, D., Sumrein, A., Mirkin, C.A., (2009), Infinite coordination polymer nano- and microparticle structures, Chemical Society Reviews, 38, 1218-1227.
- [4] Lampeka, Ya.D., Tsymbal, L.V., (2004), Framework materials based on azamacrocyclic complexes of transition metals and carboxylates, Theoretical and Experimental Chemistry, 40, 345-371.

- [5] Yesilel, O.Z., Mutlu, A., Buyukgungor, O.,(2008), A new coordination mode of pyrazine-2,3-dicarboxylic acid and its first monodentate complexes: Syntheses, spectral, thermal and structural characterization of $[\text{Cu}(\text{pzdca})(\text{H}_2\text{O})(\text{en})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Cu}(\text{pzdca})(\text{H}_2\text{O})(\text{dmpen})_2]$, Polyhedron, 2471-2477.
- [6] Mirzaei, M., Eshtiagh-Hosseini, H., Alfi, N., Aghabozorg, H., Attar Gharamaleki, J., Beyramabadi, S.A., Khavasi, H.R., Salimi, A.R., Shokrollahi, A., Aghaei, R., Karami, E., (2011), Syntheses, crystal, molecular structures, and solution studies of Cu(II), Co(II), and Zn(II) coordination compounds containing pyridine-2,6-dicarboxylic acid and 1,4-pyrazine-2,3-dicarboxylic acid: comparative computational studies of Cu(II) and Zn(II) complexes, Structural Chemistry, 22, 1365-1377.
- [7] Eshtiagh-Hosseini, H., Aghabozorg, H., Mirzaei, M., (2010), *catena*-Poly[diacridinium [zinc(II)-di- μ -pyrazine-2,3-dicarboxylato- $\kappa^3\text{N}^1, \text{O}^2: \text{O}^3; \text{O}^3: \text{N}^1, \text{O}^2$]]. Acta Crystallographica, Section E66, m882.
- [8] Eshtiagh-Hosseini, H., Aghabozorg, H., Shamsipur, M., Mirzaei, M., Ghanbari, M., (2011), Hydrothermal synthesis, X-Ray crystallography, TGA and SEM analyses and solution studies of a novel Nano-sized 1D zinc(II) coordination Polymer. Journal of Iranian Chemical Society, 8, 762-774.
- [9] Mirzaei, M., Eshtiagh-Hosseini, H., Hassanpoor, A., Barba, V., (2012), X-Ray structure of a 1D-coordination polymer of copper(II) bearing pyrazine-2,3-dicarboxylic acid and 2-aminopyrimidine, Journal of Serbian Chemistry Society, 77, 67-73.
- [10] Eshtiagh-Hosseini, H., Hassanpoor, A., Alfi, N., Mirzaei, M., Fromm, K.M., Shokrollahi, A., Gschwind, F., Karami, E., (2010), Synthesis, X-ray crystal structure, thermal and solution studies of a centrosymmetric metal-organic polymer based on proton transfer methodology, Journal of Coordination Chemistry, 63, 3175-3186.
- [11] Yeşilel, O. Z., Mutlu, A., Büyükgüngör, O., (2008), A new coordination mode of pyrazine-2,3-dicarboxylic acid and its first monodentate complexes: Syntheses, spectral, thermal and structural characterization of $[\text{Cu}(\text{pzdca})(\text{H}_2\text{O})(\text{en})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Cu}(\text{pzdca})(\text{H}_2\text{O})(\text{dmpen})_2]$, Polyhedron, 27(11), 2471-2477.
- [12] Okubo, T., Kondo, M., Kitagawa, S., (1997), Synthesis, structure, and magnetic properties of one-dimensional copper(II) coordination polymer, $[\text{Cu}(\text{pyrazine-2,3-dicarboxylate})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *Synthetic Metals*, 85, 1661-1662.
- [13] Ptasiewicz-Bąk, H., Leciejewicz, J., (1999), Crystal and molecular structures of nickel(II) complexes with azine-2,3-dicarboxylic and 3-aminopyrazine-2-carboxylic acids, Polish Journal of Chemistry, 73, 717-725.
- [14] Tang, Q., Zhang, C-J., Zhang, C-H., Wang, H-Y., Chen, Y-G., Liu, S-X., (2012), Two sandwich-type compounds from Keggin polyoxometalate, d^{10} metals and the product of *in situ* catalyzed decarboxylation of pyrazine-2,3- dicarboxylic acid, Inorganic Chemistry, Communications, 15, 238-242.

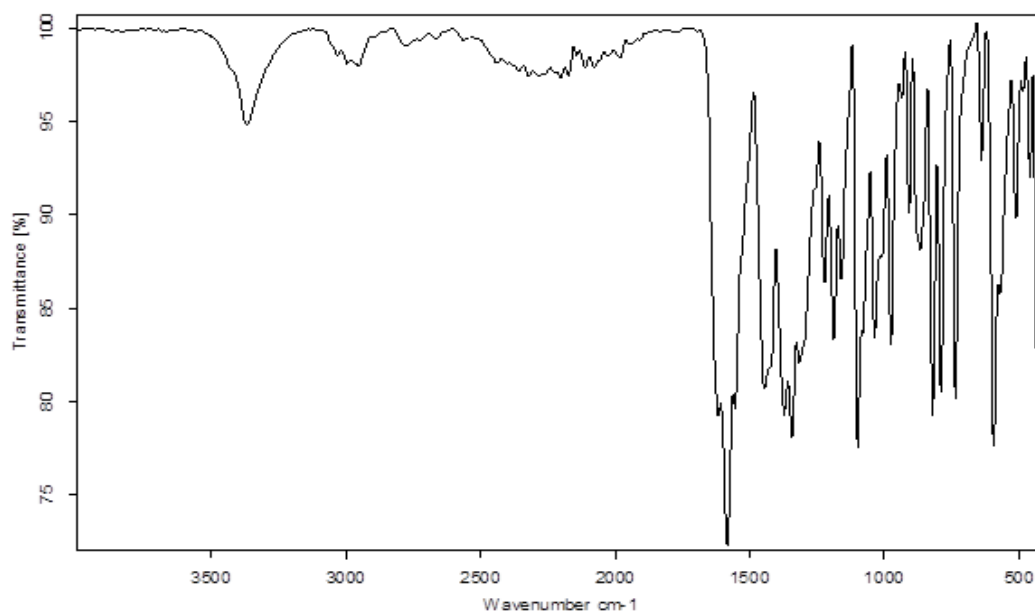
- [15] Gryz, M., Starosta, W., Leciejewicz, J., (2007), Doubly bridged molecular ribbons in the structure of an ionic complex, hydronium zinc(II) pyrazine-2,3-dicarboxylate, Journal of Coordination Chemistry, 58, (11), 931-935.
- [16] Günay, G., Yeşilel, O. Z., Soylu, M. S., Keskin, S., Dal, H., (2011), Two novel 2D and 3D coordination polymers constructed from pyrazine-2,3-dicarboxylic acid and chloride bridged secondary building units, Synthetic Metals, 161(21-22), 2471-2480.
- [17] Mirzaei, M., Eshtiagh-Hosseini, H., Hassanpoor, A., Szymańska-Buzar, T., Mague, J.T., Korabik, M., Kochel, A., (2012), Two new Cu^{II} 1D-coordination polymers containing 1,4-pyrazine-2,3-dicarboxylic acid, 2-aminopyridine, and 5-bromo-6-methyl-2-(4-methylpiperazine-1-yl)pyrimidine-4-amine: X-ray crystal structure, spectroscopic and magnetic studies, Inorganica Chimica Acta, 391, 232-238.
- [18] Fazil, S., Ravindran, R., Devi, A.S. and Bijili, B.K., (2012), Structural studies of 1- phenyl-2,3-dimethyl-5-oxo-1,2-dihydro-1H-pyrazol-4-ammonium-2[(2- carboxyphenyl)- disulfanyl]-benzoate, Journal of Molecular Structure, 1021, 147–152.
- [19] Majerz, I. and Olovsson, I., (2010), Influence of proton transfer on the geometry of the donor and acceptor in NHN⁺ hydrogen bonds, Journal of Molecular Structure, 976, 11–18.
- [20] Özdemir, N., (2012), Structural and spectroscopic characterization of 2-mesityl-1Hbenzo[d]imidazol-3-ium chloride: A combined experimental and theoretical analysis, Spectrochimica Acta, Part A, 91, 51-60.
- [21] Shehab, O.R. and Mansour, A.M., (2015), Sparfloxacin charge transfer complexes with 2,3-dichloro-5,6- dicyano-1,4-benzoquinone and tetracyanoquinodimethane: Molecular structures, spectral, and DFT studies. Journal of Molecular Structure, 1093, 186-194.
- [22] Rzokee, A.A. and Ahmad, A., (2014), Synthesis, spectroscopic studies and thermal analysis of charge- transfer complex of 2,20-bipyridine with 4-hydroxybenzoic acid in different polar solvents, Journal of Molecular Structure, 1076, 453– 460.
- [23] Refat, M.S., Adam, A.M.A. and Saad, H.A., (2015), Utility of charge-transfer complexation for the assessment of macrocyclic polyethers: Spectroscopic, thermal and surface morphology characteristics of two highly crown ethers complexed with acido acceptors, J. Mol. Struct., 1085, 178-190.
- [24] Gopi, R., Ramanathan, N. and Sundararajan, K., (2015), Hydrogen-bonded complexes of acetylene and acetonitrile: A matrix isolation infrared and computational study, Journal of Molecular Structure, 1083, 364–373.
- [25] Weiss, N.M., Waller, A.W. and Phillips, J.A., (2016), Infrared spectrum of CH₃CN– HCl in solid neon, and modeling matrix effects in CH₃CN–HCl and H₃N–HCl, Journal of Molecular Structure, 1105, 341–349.

- [26] Perpetuo, G.J. and Janczak, J., (2016), Structural and spectroscopic characterization of 1--(diaminomethylene) thiourea-1-ium benzoate and bis(1-(diaminomethylene)- thiourea-1-ium) phthalate trihydrate, Journal of Molecular Structure, 1105, 434–443.
- [27] Dimitrova, Y. and Daskalova, L.I., (2007), Solvent effects on vibrational spectra of hydrogen-bonded complexes of propanedinitrile (malononitrile) and dimethyl sulfoxide (DMSO): Ab initio and DFT studies, Journal of Molecular Structure Theochem, 823, 65–73.
- [28] Al-Ahmary, K.M., Habeeb, M. and Al-Solmy, E.A., (2011), Spectroscopic studies of the hydrogen bonded charge transfer complex of 2-aminopyridine with π -acceptor chloranilic acid in different polar solvents, Journal of Molecular Liquids, 162, 129–134.
- [29] Alexeev, Y.E., Kharisov, B.I., Hernandez, T.C. and Garnovski, A.D., (2010), Coordination motifs in modern supramolecular chemistry, Coordination Chemistry Review, 254, 794–831.
- [30] Stepanovs, D., Jure, M. and Mishnev, A., (2015), Preparation and crystal structure of sildenafil salicylate, Mendeleev Communication, 25, 49–50.
- [31] Vepuri, S.B., Devarajegowda, H.C. and Soliman, M.E., (2016), Synthesis, characterization and molecular modelling of a novel dipyrromethane supramolecule e X-ray structure, quantum mechanics and molecular dynamics study to comprehend the hydrogen bond structure reactivity relationship, Journal of Molecular Structure, 1105, 194–204.
- [32] Büyükkıdan, N., Yenikaya, C., İlkinen, H., Karahan, C., Darcan, C., and Şahin, E., (2013), Synthesis, characterization and antimicrobial activity of a novel proton salt and its Cu(II) complex. Russian Journal of Coordination Chemistry, 39, 96-103.
- [33] Büyükkıdan, N., Büyükkıdan, B., Demir, N., Karahan, C., (2018), Piridin-2,6-dikarboksilik asitin proton transfer tuzu ve bunun Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu, Dpü Fen Bil. Enst. Dergisi, 41, 1-12.
- [34] Büyükkıdan, N., Demir, N., Büyükkıdan, B., (2017), Bazı karboksilik asitlerden elde edilen proton transfer tuzlarının ve Cu (II) komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu, BAUN Fen Bil. Enst. Dergisi 19(2), 137-152.
- [35] Singh, K., Siddiqui, H.H., Shakya, P., Bagga, P., Kumar, A., Khalid, M., Arif, M., Alok, S., (2015) Piperazine-A Biologically Active Scaffold. International Journal of Pharmaceutical Science and Research, 6(10), 4145-58.
- [36] Cunica, W., Claudia, R. B., (2009). Structure of (2R,3S) - 4-(aryl methyl)-1-(4- hydroxy butyl) piperazine, potential anti malarial agents. Zeitschrift für Kristallographie, 224(9), 461-470.
- [37] Bihan, G.L., Rondou, F., Tounian, A.P., (1999). Design and Synthesis of Imidazoline Derivatives Active on Glucose Homeostasis in a Rat Model of Type II Diabetes. 2. Syntheses and Biological Activities of 1,4-Dialkyl-, 1,4-Dibenzyl, and 1-Benzyl-4-alkyl-2-(4'5'-dihydro-1' H imidazol-2'-yl) piperazines and Isosteric Analogues of Imidazoline. Journal of Medicinal Chemistry, 42(9), 1587-1603.

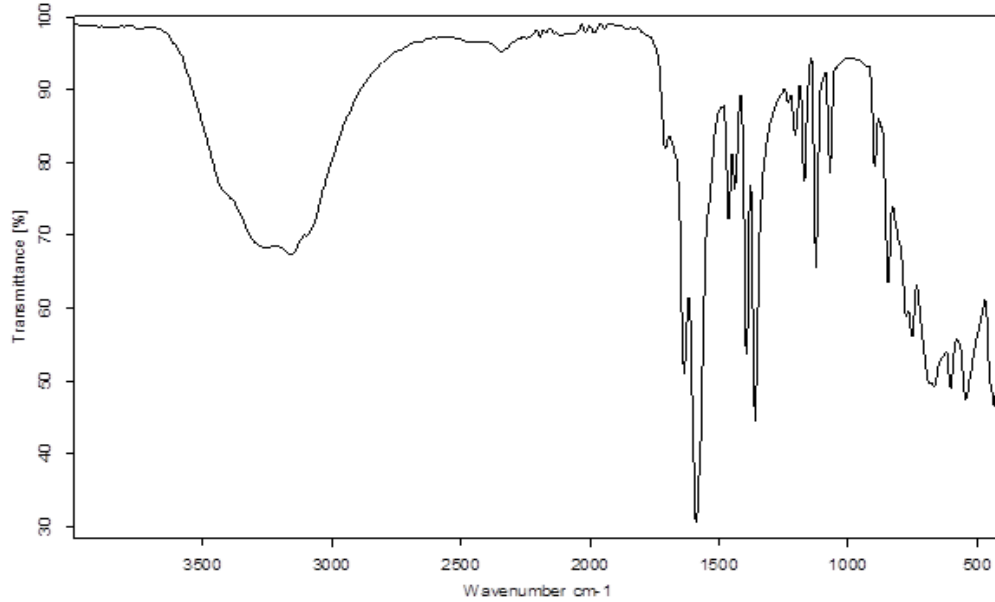
- [38] Acri, J.B., Siedleck, B.K., Witkin, J.M., (1996). Effects of benztropine on behavioral and toxic effects of cocaine: comparison with atropine and the selective dopamine uptake inhibitor 1-[2-(diphenylmethoxy) ethyl]-4-(3-phenyl-propyl)-piperazine. *Journal of Pharmacology Experimental Therapeutics*, 277(1), 198-206.
- [39] Cecchetti, V., Schiaffella, F., (2000). 1,4-Benzothiazinyloxy alkylpiperazine derivatives as potential antihypertensive agents, *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, 10, 465-468.
- [40] Yenikaya, C., Büyükkıdan, N., Sarı, M., Keşli, R., İlkimen, H., Bülbül, M., and Büyükgüngör, O., (2011), Synthesis, characterization, and biological evaluation of Cu(II) complexes with the proton transfer salt of 2,6-pyridinedicarboxylic acid and 2-amino-4-methylpyridine, *Journal of Coordination Chemistry*, 64,19, 3353–3365.
- [41] Büyükkıdan, N., Yenikaya, C., İlkimen, H., Karahan, C., Darcan, C., Korkmaz, T. and Süzen, Y., (2015), Synthesis, characterization and biological activities of metal(II)dipicolinate complexes derived from pyridine-2,6-dicarboxylic acid and 2-(piperazin-1-yl)ethanol, *Journal of Molecular Structure*, 1101, 139-146.
- [42] Sallomi, I.J., Shaheen, A.J., (1998), Complexes of cobalt (II), nickel (II) and copper (II) with ortho-and para-phenylenediamine derivatives, *Polyhedron*, 17, 1429– 1433.

EKLER

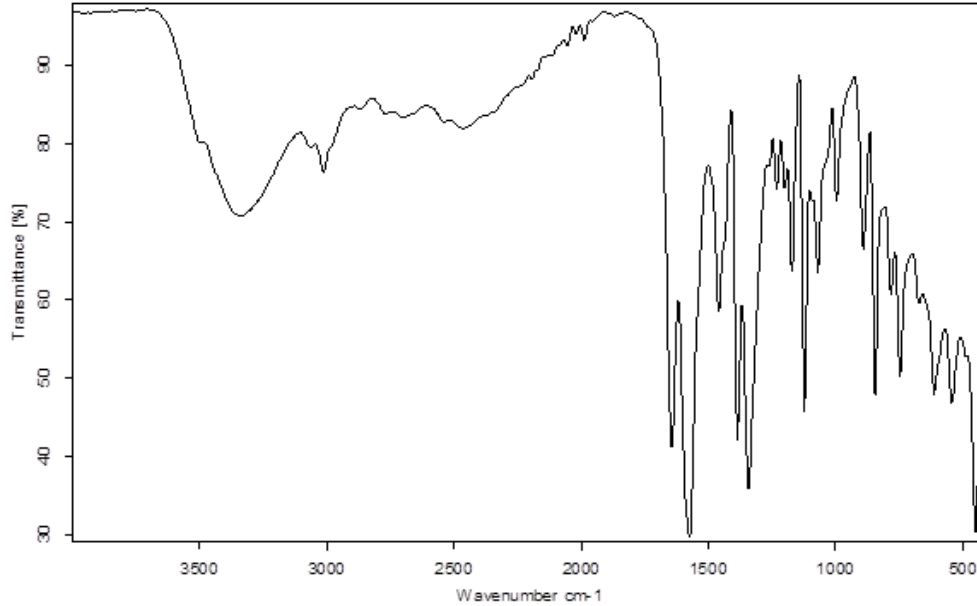
EK A. Proton transfer tuzu (H₂ppz)(H₂pyzdc) (1)'in IR spektrumu



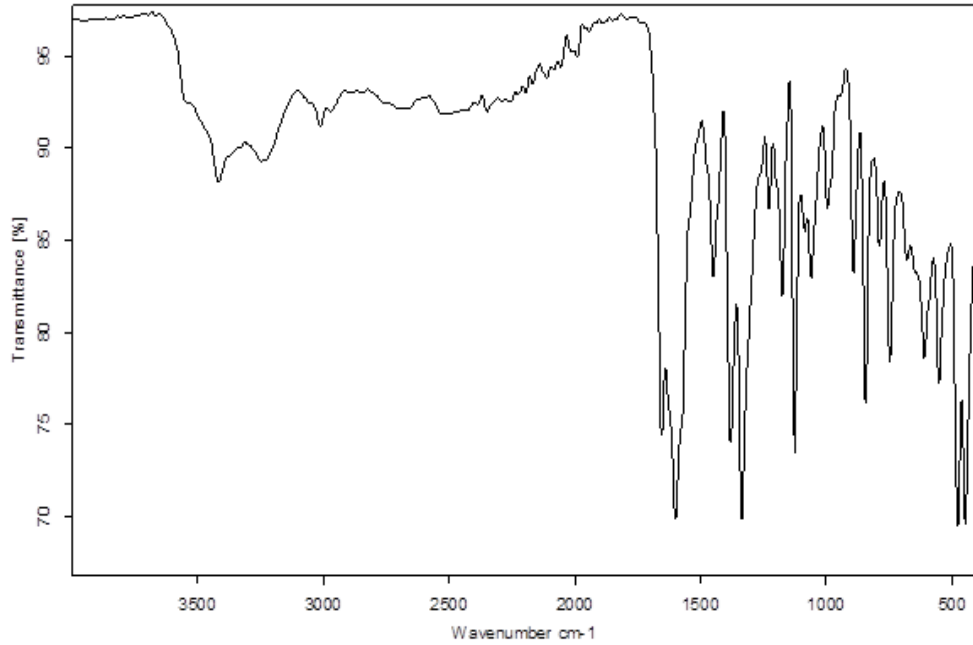
EK B. $\{(H_2Etpz)[Mn(pyxdc)_2]\}_n$ (2) kompleksinin IR spektrumu



EK C. $(H_2Etpz)[Co_3(pyxdc)_4(H_2O)_6].14H_2O$ (3) kompleksinin IR spektrumu



EK D. $(\text{H}_2\text{Etpz})[\text{Cu}(\text{pyzdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (4) kompleksinin IR spektrumu



EK E. $(\text{H}_2\text{Etpz})[\text{Zn}_3(\text{pyzdc})_4(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (5) kompleksinin IR spektrumu

