



GİRESUN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

p-AMİNO SALİSİLİK ASİTİN KARIŞIK LİGANTLI Cd(II)
KOMPLEKSLERİNİN MİKRODALGA IŞINLARI YARDIMIYLA SENTEZİ,
YAPILARININ AYDINLATILMASI VE TERMİK ÖZELLİKLERİNİN
BELİRLENMESİ

SEVAL ÇAMUR

OCAK 2013

GİRESUN ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

p-AMİNO SALİSİLİK ASİTİN KARIŞIK LİGANTLI Cd(II)
KOMPLEKSLERİNİN MİKRODALGA IŞINLARI YARDIMIYLA SENTEZİ,
YAPILARININ AYDINLATILMASI VE TERMİK ÖZELLİKLERİNİN
BELİRLENMESİ

SEVAL ÇAMUR

OCAK 2013

Fen Bilimleri Enstitü Müdürünün onayı.

...../...../.....

Doç. Dr. Kültiğın ÇAVUŞOĞLU

Müdür

Bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak KİMYA Anabilim Dalı standartlarına uygun olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Murat TAŞ

Anabilim Dalı Başkanı

Bu tezi okuduğumuzu ve Yüksek Lisans tezi olarak bütün gerekliliklerini yerine getirdiğini onaylarım.

Doç. Dr. Murat TAŞ

Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Hümevra BATI

Doç. Dr. Murat TAŞ

Yrd. Doç. Dr. Zuhâl YOLCU

ÖZET

p-AMİNO SALİSİLİK ASİTİN KARIŞIK LİGANTLI Cd(II)
KOMPLEKSLERİNİN MİKRODALGA IŞINLARI YARDIMIYLA SENTEZİ,
YAPILARININ AYDINLATILMASI VE TERMİK ÖZELLİKLERİNİN
BELİRLENMESİ

ÇAMUR, Seval

Giresun Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Murat TAŞ

OCAK 2013, 73 sayfa

Bu çalışmada ikincil ligant olarak imidazol ve türevlerini içeren ligantlar kullanılarak [imidazol (imd), 2-metilimidazol (2Mimd), 2-etil-4-metilimidazol (2E4Mimd), N-metilimidazol (NMimd) ve 2-isopropilimidazol (2IPimd)] karışık ligantlı beş tane Cd(II)-p-aminosalisilat kompleksi mikrodalga sentez yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Komplekslerin yapıları, IR spektroskopisi ve X-ışınları kırınım yöntemi ile aydınlatılmış ve termik özellikleri belirlenmiştir.

Yapılan çalışmalar sonucunda p-aminosalisilat ligantının (PAS) karboksil grubundaki hidrojenin ayrılması ile monoanyonik olarak **1** kompleksinde çift dişli ve tek dişli; **2**, **4** ve **5** komplekslerinde çift dişli, **3** kompleksinde ise tek dişli olarak Cd(II) iyonuna koordine olduğu; **2** ve **5** komplekslerinin mononükleer diğerlerinin polimerik yapılı olduğu tespit edildi.

Komplekslerin kapalı formüllerinin **1** için $\{[\text{Cd}_2(\text{PAS})_4(\text{imd})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$; **2** için $[\text{Cd}(\text{PAS})_2(2\text{Mimd})_2]$; **3** için $\{[\text{Cd}(\text{PAS})_2(2\text{E4Mimd})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$; **4** için $\{[\text{Cd}(\text{PAS})_2(\text{NMimd})_2]\}_n$; **5** için $[\text{Cd}(\text{PAS})_2(2\text{IPimd})_2]$ şeklinde olduğu belirlendi.

Termik analiz çalışmaları, komplekslerin susuz hallerinin bozunmalarında ilk önce imidazol veya türevlerinin yapıdan ayrıldıklarını veya bozduklarını, daha sonra ise PAS ligantlarının ekzotermik olarak yapıdan ayrıldıklarını göstermektedir. Susuz hallerinin ilk bozunma basamaklarının DTA_{max} sıcaklıkları dikkate alındığında bileşiklerin termik kararlılık sırası;

İmidazol > 2-metilimidazol > N-metilimidazol > 2-etil-4-metilimidazol > 2-isopropilimidazol

şeklinde belirlendi.

Anahtar kelimeler: 4-aminosalisilik asit, p-aminosalisilik asit, 2-hidroksi-4-amino benzoik asit, koordinasyon polimeri, mikrodalga sentez yöntemi.

ABSTRACT

THE MICROWAVE ASSISTED SYNTHESIS OF MIXED LIGAND Cd(II) P-AMINOSALICYLIC ACID COMPLEXES, THE CHARACTERIZATION AND THERMAL BEHAVIORS

ÇAMUR, Seval

University of Giresun

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry, Master Thesis

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Murat TAŞ

JANUARY 2013, 73 pages

In this work, novel five mixed ligand Cd(II)-4-aminosalicylato complexes which are containing imidazole and its some derivatives [imidazole (imd), 2-methylimidazole (2Mimd), 2-ethyl-4-methylimidazole (2E4Mimd), N-methylimidazole (NMimd) and 2-isopropylimidazole (2IPimd)] as secondary ligand, were synthesized by using microwave radiation.

The structure of the complexes were characterized by using IR spectroscopy and X-Ray single crystal diffractions methods and also the thermal behavior of the complexes were investigated.

The p-aminosalicylic acid (PAS) acted as monoanionic ligand by separating of hydrogen in carboxyl group in all complexes. It were found; the p-aminosalicylic acid (PAS) acted as mono and bidentate in manner for complex **1**, bidentate in manner for compounds **2**, **4** and **5** and monodentate in manner for complex **3**. The compound **2** and **5** was found as in mononuclear and the others were found as in polymeric form. The formular of the compounds found as

$\{[\text{Cd}_2(\text{PAS})_4(\text{imd})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$, $[\text{Cd}(\text{PAS})_2(2\text{Mimd})_2]$, $\{[\text{Cd}(\text{PAS})_2(2\text{E4Mimd})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$, $\{[\text{Cd}(\text{PAS})_2(\text{NMimd})_2]\}_n$ and $[\text{Cd}(\text{PAS})_2(2\text{IPimd})_2]$ for **1**, **2**, **3**, **4** and **5**, respectively.

The thermal analyses works showed that in the first step, the imidazole or its derivatives was removed in the anhydrous form of the complexes and then the PAS ligands were exothermically removed from the compound.

In the consideration of the anhydrous form of the complexes, the thermal stabilities of the compounds was determined as

imidazole > 2-methylimidazole > 2-ethyl-4- methylimidazole > N-
methylimidazole > 2-isopropylimidazole

Key Words: 4-amino salicylic acid, p-amino salicylic acid, 2-hidroksi-4-amino benzoic acid, coordination polymer, microwave synthesis

TEŞEKKÜR

Lisans ve lisansüstü eğitimim süresince her zaman yanımda olup manevi desteğini hiç esirgemeyen, tez çalışmalarımnda tecrübeleri ve bilgisi ile doğruyu gösteren ve her koşulda yardımcı olan, bilimsel disiplini ve ahlakı ile örnek olup istekli, kararlı ve disiplinli olmamı sağlayan, hayatım boyunca her kararımnda yanımda olup bana destek olacağına inandığım, sonsuz güven duyduğum manevi babam, çok değerli hocam Doç. Dr. Murat TAŞ'a sonsuz sevgi ve saygılarımı sunarım.

Öğrenimim boyunca tecrübe ve bilgileriyle beni yönlendiren Giresun Üniversitesi Kimya bölümünü değerli öğretim üyelerine ve desteklerini esirgemeyen çalışma arkadaşım Sevim TOPAL'a, ev arkadaşım Yasemin SAĞKAL'a ve tüm bölüm arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

Beni bugünlere getiren, beni her zaman maddi ve manevi destekleyen çok sevgili aileme en içten duygularıyla teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	I
ABSTRACT.....	III
TEŞEKKÜR.....	V
İÇİNDEKİLER	VI
TABLolar DİZİNİ	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ	IX
SİMGELER DİZİNİ	XII
1. GİRİŞ	1
1.1. p-Amino Salisilik Asit.....	6
1.2. p-Aminosalisilik Asit' in Bazı Tuzları	7
1.3. p-Aminosalisilik Asit' in Kompleksleri	11
2. MATERYAL VE METOT	24
2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	24
2.2. Kullanılan Cihazlar ve Programlar	25
2.3. Komplekslerin Sentezi	25
3. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	27
3.1. X- Işınları Tek Kristal Çalışmaları.....	27
3.1.1. {[Cd ₂ (PAS) ₄ (imd) ₂]·4H ₂ O} _n kompleksi (1)	28
3.1.2 [Cd(PAS) ₂ (2Mimd) ₂] kompleksi (2)	33
3.1.3. {[Cd(PAS) ₂ (2E4Mimd)]·H ₂ O} _n kompleksi (3)	38
3.1.4 {[Cd(PAS) ₂ (NMimd) ₂]} _n kompleksi (4)	42
3.1.5. [Cd(PAS) ₂ (2IPimd) ₂] kompleksi (5)	46
3.2. IR Spektroskopisi Çalışmaları.....	49
3.3. Termal Analiz Çalışmaları	53
3.3.1. [Cd ₂ (PAS) ₄ (imd) ₂]·4H ₂ O kompleksi	53
3.3.2 [Cd(PAS) ₂ (2Mimd) ₂] kompleksi	54
3.3.3 [Cd(PAS) ₂ (2E4Mimd)]·H ₂ O kompleksi.....	55

3.3.4. [Cd(PAS) ₂ (NMimd) ₂] kompleksi	56
3.3.5. [Cd(PAS) ₂ (2IPimd) ₂] kompleksi	56
4. TARTIŞMA VE SONUÇ	59
KAYNAKLAR	61
ÖZGEÇMİŞ	73

TABLÖLAR DİZİNİ

TABLO

1.1 PAS'ın Bağlanma Modları.....	22
1.2 Literatürde Bulunan PAS Komplekslerine Ait Kapalı Formüller.....	23
1.3 PAS Komplekslerine Ait Diğer Çalışmalar	23
2.1 Tez Çalışmasında Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Bazı Özellikleri	24
3.1 Elde Edilen Komplekslere Ait Kristalografik ve Yapı Arıtım Verileri	27
3.1 (devam).....	28
3.2 (1) Kompleksinin Seçilmiş Bağ Uzunlukları ve Açıları	31
3.2 (devam).....	32
3.3 (1) Bileşiğinin Moleküller Arası Etkileşimleri	32
3.3 (devam).....	33
3.4 (2) Kompleksinin Seçilmiş Bağ Uzunlukları ve Açıları	36
3.4 (devam).....	37
3.5 (2) Bileşiğinin Hidrojen Bağı Geometrisi.....	37
3.6 (3) Kompleksinin Seçilmiş Bağ Uzunlukları ve Açıları	40
3.6 (devam).....	41
3.7 (3) Bileşiğinin Moleküller Arası Etkileşimleri	41
3.8 (4) Bileşiğinde Seçilmiş Bağ Uzunlukları ve Açıları.....	45
3.9 (4) Bileşiğinin Moleküller Arası Etkileşimleri	46
3.10 (5) Bileşiğinde Seçilmiş Bağ Uzunlukları ve Açıları.....	48
3.11 (5) Bileşiğinin Moleküller Arası Etkileşimleri	49
3.12 Elde Edilen Bileşiklerin ve Ligantların IR Spektrum Verileri.....	50
3.13 Elde Edilen Bileşiklerin Termik Analiz Verileri	58

ŞEKİLLER DİZİNİ

ŞEKİL

1.1 Bir, iki ve üç boyutlu koordinasyon polimerlerinin gösterimi (M: metal atomu, D: köprü ligant).....	3
1.2 Karboksilik asitlerin metale bağlanma şekilleri.....	4
1.3 Salilik asit ve p-amino salisilik asidin yapısı.....	6
1.4 4-aminosalisilik asit ve 4-aminosalisilik asit hidroklorür tuzunun kristal yapısı... 8	
1.5 4-(4-Piridil)piridinyum4,4'-bipiridin 4-aminosalisilat monohidrat' in kristal yapısı (49).....	8
1.6 4-aminosalisilik asit 1,2-bis(4-piridil) etan' in kristal yapısı (50).....	8
1.7 (4-Amino-N-(4,6-dimetil-2-pirimidinil) benzensülfanoamit) 4-aminosalisilik asit' in kristal yapısı (51).....	9
1.8 Izonikotinohidrazid 4-aminosalisilik asit' in kristal yapısı (52).....	9
1.9 Pirazin-2-karboksiamit 4-aminosalisilik asit monohidrat (52).....	9
1.10 4-aminosalisilik asit hemikis(1,4-oksan)'ın kristal yapısı (53).....	10
1.11 Morfolin-4-ium 4-aminosalisilat'ın kristal yapısı (53).....	10
1.12 Piperazindium bis(4-aminosalisilat)'ın kristal yapısı (53).....	10
1.13. Piperazin-1-ium 4-aminosalisilat'ın kristal yapısı (53).....	11
1.14 catena-((μ_3 -4-amino-2-hidroksi benzoato-N,O,O') (μ_2 -akua)akuasodyum) kristal yapısı.....	11
1.15 Tetra-akua-bis(p-aminosalisilato-O)-magnezyum'un kristal yapısı.....	12
1.16 catena-((μ_3 -Asetato-O,O,O',O')(μ_2 -p-aminosalisilato-O,O',N)akua kalsiyum monohidrat) (54-56).....	12
1.17 catena-[(μ_4 -4-Amino-2-hidroksibenzoato-N,O,O,O',O'')(μ_4 -4-amino-2- hidroksi benzoato-O,O,O',O',O'') (μ_2 -4-amino-2- hidroksibenzoato-O,O,O') akua (4-amino-2- hidroksibenzoato-O,O')-dikalsiyum(II)] (57).....	13
1.18 catena-[(μ_4 -4-Amino-2-hidroksibenzoato-N,O,O,O',O'') (μ_4 -4-amino-2-hidroksi benzoato -O,O,O',O',O'') (μ_2 -4-amino-2- hidroksi benzoato -O,O,O')-akua-(4-amino-2- hidroksi benzoato -O,O') distronsiyum(II)] (57).....	13

1.19 catena-[(μ_2 -4-Amino-2- hidroksi benzoato -O,O,O')-bis(μ_2 -akua)-(4-amino-2- hidroksi benzoato -O) akua baryum(II)] (57).....	14
1.20 Kalsiyum Alümina-p-aminosalisilat heptahidrat (58).....	14
1.21 (4-Amino-2-oksibenzoato)-bis(etan-1,2-diamin) krom(III) klorürdihidrat(59). 15	
1.22 Tetra-akua-bis(4,4'-bipiridin)-kobalt(II) klorür 4-aminosalisilat trihidrat (60) . 16	
1.23 catena-((μ_2 -trans-1,2-bis(4-Piridil) etan) tetraakua-kobalt(II) 4-aminosalisilat tetrahidrat) (61).....	16
1.24 Bis(4-aminosalisilatato-O) bis(N,N-dimetiletildiamin)Ni(II) (62)	17
1.25 Bis(4-aminosalisilatato-O) bis(N,N-dimetiletildiamin) Ni(II) kompleksinin paketlenmesi (62).....	17
1.26 Bis(etilendiamin)-Cu(II) bis(p-aminosalisilat) dihidrat (63)	18
1.27 Tetra- μ -(4-aminosalisilatato-O,O')-bis[(akua) Cu(II)] (64)	18
1.28 Bis(4-aminosalisilatato-O) bis(etilendiamin ve türevleri) Cu(II) (64).....	19
1.29 catena-((μ_2 -nitratato)-bis(4-aminosalisilik asit)-gümüş(I)) (65).....	19
1.30 Bis(μ_2 -akua)-bis(nitratato)-tetrakis(4-aminosalisilik asit)-digümüş(I) (65)	20
1.31 catena-((μ_3 -4-Aminosalisilatato-N,O,O')-gümüş(I) monohidrat) (66)	20
1.32 catena-((μ_3 -4-Aminosalisilatato)-talyum(I)) (67)	21
1.33 Sodyum tris(p-aminosalisilatato)-diokso-uranyum(VI) hidrat (68).....	21
3.1 {[Cd ₂ (PAS) ₄ (imd) ₂]·4H ₂ O} _n (1) Kompleksinin moleküler yapısı.....	29
3.2 [Cd ₂ (PAS) ₄ (imd) ₂]·4H ₂ O (1) Kompleksinde polimerik yapının oluşumu.....	29
3.3 [Cd ₂ (PAS) ₄ (imd) ₂]·4H ₂ O (1) Kompleksinde iki boyutlu polimerik zincirlerin oluşumu.....	30
3.4 [Cd ₂ (PAS) ₄ (imd) ₂]·4H ₂ O (1) Kompleksinin birim hücre istiflenmesi	31
3.5 [Cd(PAS) ₂ (2Mimd) ₂] (2) Kompleksinin moleküler yapısı	34
3.6 [Cd(PAS) ₂ (2Mimd) ₂] (2) Kompleksinin hidrojen bağları.....	35
3.7 [Cd(PAS) ₂ (2Mimd) ₂] (2) Kompleksinin b eksenine yönündeki molekül zinciri	
3.8 [Cd(PAS) ₂ (2Mimd) ₂] (2) Kompleksinin birim hücre paketlenmesi	36
3.9 {[Cd(PAS) ₂ (2E4Mimd)]·H ₂ O} _n (3) Kompleksinin asimetric birimi	38
3.10 {[Cd(PAS) ₂ (2E4Mimd)]·H ₂ O} _n (3) Kompleksinin pas ligantları arasındaki $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri.....	39
3.11 {[Cd(PAS) ₂ (2E4Mimd)]·H ₂ O} _n (3) Kompleksinin $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri.....	40
3.12 {[Cd(PAS) ₂ (NMimd) ₂]} _n (4) Kompleksinin asimetric birimi	42
3.13 {[Cd(PAS) ₂ (NMimd) ₂]} _n (4) Kompleksinde polimerik zincirlerin oluşumu. ...	44

3.14	{[Cd(PAS) ₂ (NMimd) ₂]} _n (4) Kompleksinde $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri	44
3.15	{[Cd(PAS) ₂ (NMimd) ₂]} _n (4) Kompleksinin hidrojen bağları	44
3.16	{[Cd(PAS) ₂ (NMimd) ₂]} _n (4) Kompleksinin birim hücre istiflenmesi.....	45
3.17	[Cd(PAS) ₂ (2IPimd) ₂] (5) Kompleksinin moleküler yapısı	47
3.18	[Cd(PAS) ₂ (2IPimd) ₂] (5) Kompleksinin C–H $\cdots\pi$ etkileşimi	47
3.19	[Cd(PAS) ₂ (2IPimd) ₂] (5) Kompleksinin birim hücre istiflenmesi.....	48
3.20	[Cd ₂ (PAS) ₄ (imd) ₂] \cdot 4H ₂ O (1) Kompleksinin IR Spektrumu	51
3.21	[Cd(PAS) ₂ (2Mimd) ₂] (2) Kompleksinin IR Spektrumu	51
3.22	{[Cd(PAS) ₂ (2E4Mimd)] \cdot H ₂ O} _n (3) Kompleksinin IR Spektrumu	52
3.23	{[Cd(PAS) ₂ (NMimd) ₂]} _n (4) Kompleksinin IR Spektrumu	52
3.24	[Cd(PAS) ₂ (2IPimd) ₂] (5) Kompleksinin IR Spektrumu.	53
3.25	[Cd ₂ (PAS) ₄ (imd) ₂] \cdot 4H ₂ O (1) Kompleksinin termik analiz eğrileri	54
3.26	[Cd(PAS) ₂ (2Mimd) ₂] (2) Kompleksinin termik analiz eğrileri	54
3.27	[Cd(PAS) ₂ (2E4Mimd)] \cdot H ₂ O (3) Kompleksinin termik analiz eğrileri.....	55
3.28	[Cd(PAS) ₂ (NMimd) ₂] (4) Kompleksinin termik analiz eğrileri.....	56
3.29	[Cd(PAS) ₂ (2IPimd) ₂] (5) Kompleksinin termik analiz eğrileri	57

SİMGELER DİZİNİ

Simgeler

d	yoğunluk
°C	santigrat derece

Açıklama

Kısaltmalar

PAS	Sodyum p-amino salisilat
Imd	imidazol
2Mimd	2-metilimidazol
2E4Mimd	2-etil-4-metilimidazol
2IPimd	2-isopropilimidazol
NMimd	N-metilimidazol
TG	Termogravimetri
DTG	Türevsel termogravimetri
DTA	Diferansiyel termik analiz
IR	Kızılötesi spektroskopisi
g	gram
ml	mililitre
MA	Molekül ağırlığı

1. GİRİŞ

Ligant adı verilen nötral molekül, anyon ya da katyonların metal atomuna (ya da iyonuna) koordine kovalent bağlarla bağlanması sonucu elde edilen, yapısını hem katı hem de çözelti fazında koruyan bileşiklere koordinasyon bileşiği veya kompleks bileşikler denir. Metal ile koordine kovalent bağ oluşturmak üzere, ligantlar metal atom veya iyonlarına bir çift elektron sunarlar, bu nedenle de ligantlar birer Lewis bazı olarak, metal iyonlarının ise ligantın sunduğu elektron çiftini alarak Lewis asidi olarak davrandıkları kabul edilir. Bu bakımdan kompleks bileşik oluşum tepkimesi bir Lewis asit-baz tepkimesi olarak kabul edilebilir (1).

Koordinasyon bileşiklerinin yapısı konusundaki en önemli sistematik çalışmalar S. M. Jorgensen ve Alfred Werner (1893) tarafından 19. Yüzyılın sonlarında gerçekleştirilmiştir. Koordinasyon kimyası üzerine çalışmalarından dolayı Werner'e 1913 yılında Nobel ödülü verilmiştir. 1927 yılında Sidgwick, geçiş metallere kararlı soygaz elektron sayısına ulaşmak amacıyla koordinasyon bileşiklerini oluşturduklarını kabul etmiş ve etkin atom numarası (EAN) kuralını önermiştir. Ardından 1931 yılında Linus Pauling, Lewis bazı rolü oynayan farklı sayıdaki ligantın merkez atomun boş ve uygun enerjili orbitallerine elektron sunması sonucu koordine kovalent bağ oluştuğunu varsayarak Değerlik Bağ Teorisi'ni (DBT) önermiştir. Böylece koordinasyon bileşiklerinin yapıları aydınlatılmaya çalışılmıştır. 1929 yılında H. Bethe ve 1932 yılında J. H. Van Vleck tarafından önerilen metal-ligant arasındaki elektrostatik etkileşimi temel alan Kristal Alan Teorisinin (KAT) kompleks bileşiklerin yapı ve özelliklerini açıklamak üzere 1950 yılından sonra kullanılmaya başlamasıyla koordinasyon kimyasının gelişimi hız kazanmıştır. Günümüzde metal veya ligantların tamamının yüksüz olduğu kararlı komplekslerin oluşumu gibi kompleks bileşiklerin özelliklerini açıklamak üzere EAN, DBT ve KAT'dan daha kapsamlı olan Molekül Orbital Teorisi (MOT) kullanılmaktadır (2,3).

Koordinasyon bileşiklerinin yapısında bulunan ligantlar tek atomlu nötral veya iyonik türler olabileceği gibi birden fazla atom içeren nötral veya iyonik gruplar da olabilirler.

Bitkilerin yapısında bulunan klorofil, kan boyar maddesi olan ve hücrelere oksijen taşıyıp karbondioksitin uzaklaştırılmasından sorumlu olan hemoglobin yaygın olarak bilinen koordinasyon bileşikleridir (4).

Koordinasyon bileşiklerinin biyokimya, ilaç kimyası, boya sanayi gibi alanlarda kullanılabilmesi yanında, metallerin sulardan uzaklaştırılmasına dayanan kalitatif veya kantitatif tayinlerinde çeşitli ligantlarla oluşturdukları komplekslerden yararlanılabilmesi bu bileşiklerin önemini gün geçtikçe artırmaktadır. Bu nedenle ligant olarak kullanılacak yeni maddelerin ve yeni komplekslerin sentezlenerek yapılarının aydınlatılması günümüzde büyük önem taşımaktadır (5).

Sentezlenen koordinasyon bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında Elementel analiz ile bileşiğin içerdiği elementlerin yüzde bileşimi belirlenirken, ligantların ve komplekslerin Kızılötesi spektroskopisi (IR) spektrumları birbirleri ile ve sentezlenmiş birçok kompleksin spektrumları ile karşılaştırılarak ligantların metal atom veya iyonuna bağlanma modları belirlenmeye çalışılmaktadır. Morötesi-görünür bölge spektroskopisi (UV-Vis) ile kompleks bileşikte meydana gelen elektronik geçişlerin tanımlanmasında kullanılmaktadır. Manyetik Duyarlık ölçümleri ile kompleks bileşiğin paramanyetik ve diamanyetik olup olmadığı, paramanyetik ise kaç tane eşleşmemiş elektron içerdiği belirlenmeye çalışılmaktadır.

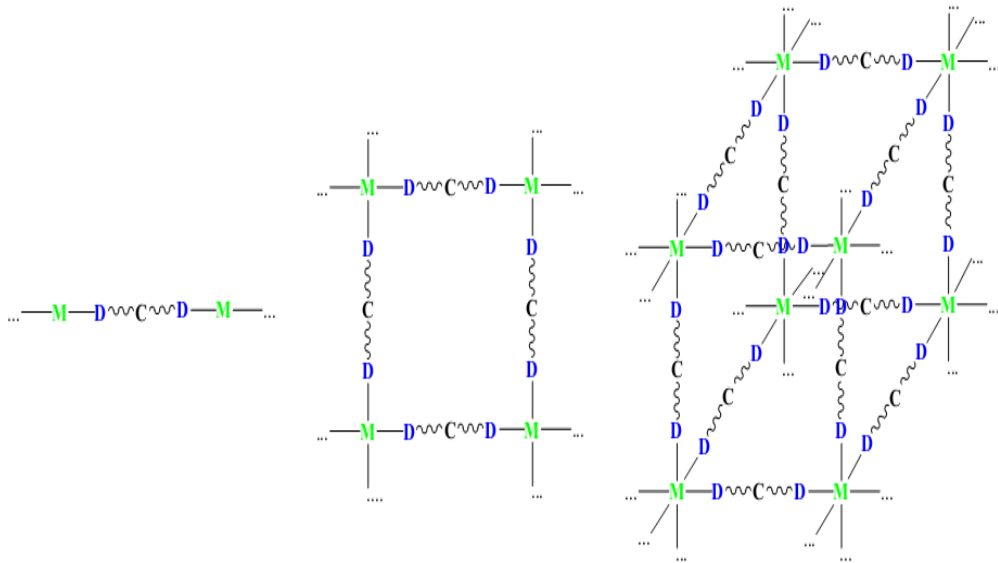
Termik analiz metotları (TG, DTA, DTG, DSC...) ile bileşiklerin ısı davranışları belirlenmektedir.

Herhangi bir bileşikte olduğu gibi kompleks bileşiklerin mutlak yapısı da X-ışını tek kristal yöntemi ile detaylı olarak aydınlatılabilmektedir. X-ışını tek kristal yöntemi ile kristali oluşturan bileşikteki atomlar arası bağ uzunlukları, bağ ve torsiyon açıları, stereo kimyası, ligantların metale hangi atomlar üzerinden koordine oldukları, kompleksin geometrisi, birim hücrenin türü ve moleküler paketlenmesi, moleküller arası etkileşimlerin cinsi ve kuvveti ayrıntılı olarak belirlenebilmektedir (6).

Ligantlar tek bir metal atomuna bağlanarak tek çekirdekli (mononükleer) kompleksler oluşturabilecekleri gibi birden fazla metal atomuna aynı veya farklı atomları ile bağlanarak çok çekirdekli (polinükleer) kompleksler de oluşturabilirler. Ligantların çok sayıdaki metal merkezlerini birbirine bağlamasıyla oluşan polimerik yapılara Koordinasyon Polimerleri adı verilmektedir (7).

Koordinasyon polimerleri, kullanılan metal atomuna ve liganta bağlı olarak bir, iki veya üç boyutta ilerleyen polimerik yapılı olabilecekleri gibi, polimer zincirleri arasında, H-bağları, C-H $\cdots\pi$ ve $\pi\cdots\pi$ etkileşimleri sayesinde bir, iki, üç boyutlu düzenleme gösteren supramoleküler yapılar oluşturabilmektedir (Şekil 1.1) (8-12).

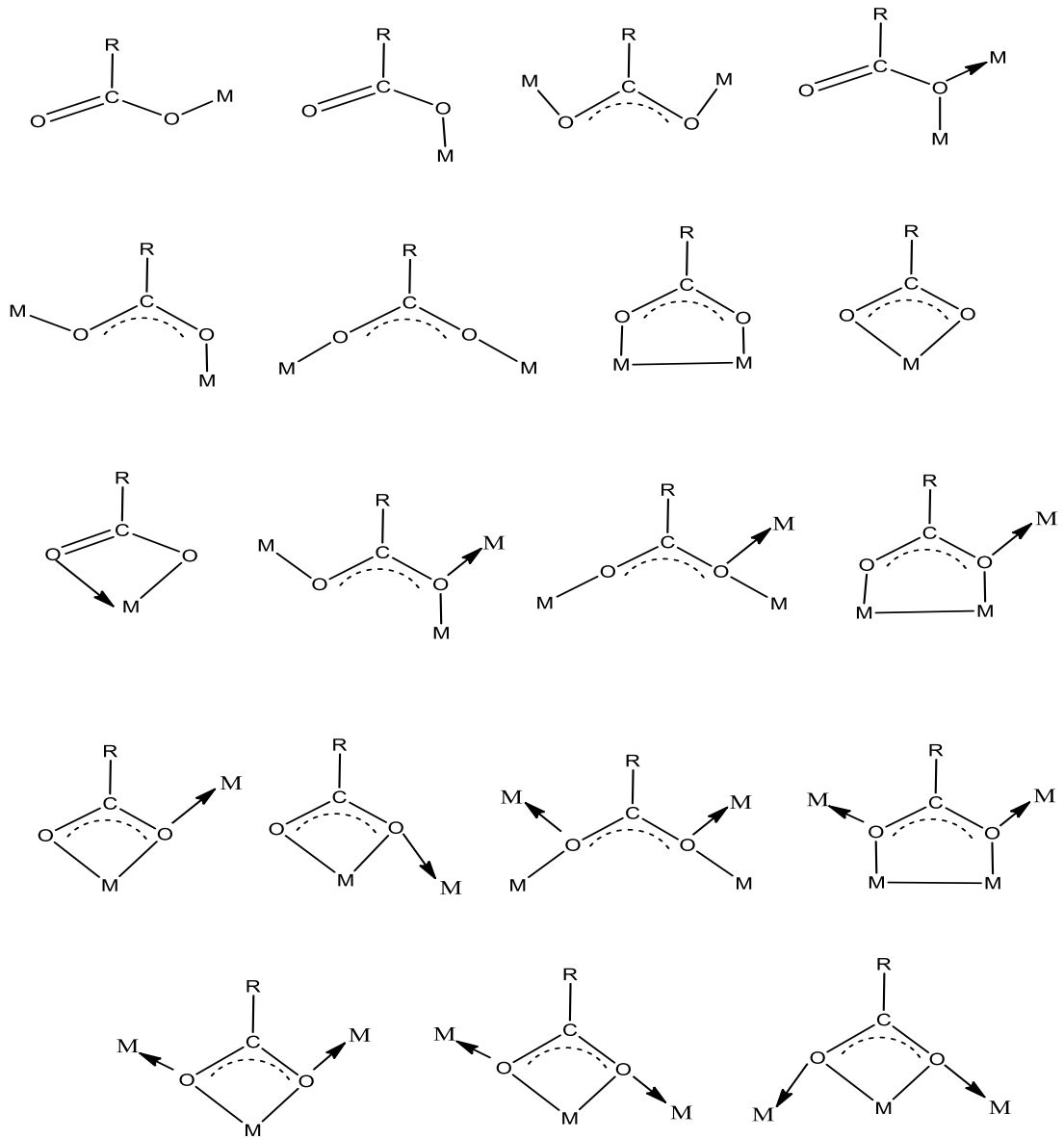
Geçiş metalleri ve organik ligantları içeren 1, 2 ve 3 boyutlu koordinasyon polimerleri ile kristal yapı mühendisliğine olan ilgi gün geçtikçe artmaktadır. Farklı fonksiyonel gruplar içeren ligantların oluşturmuş olduğu koordinasyon polimerleri ilginç özelliklere sahip olabilmeleri nedeniyle, günümüzde, optik madde, gaz depolama, moleküler adsorpsiyon, katalizör ve moleküler mıknatıs gibi birçok uygulama alanlarına sahiptir. Ayrıca, ilaç sanayi, cevher zenginleştirme, tekstil boyaları, antioksidan, dezenfektan, su sertliğinin giderilmesi gibi endüstriyel alanlarda da birçok uygulama alanları bulunmaktadır (13,14).



Şekil 1.1 Bir, iki ve üç boyutlu koordinasyon polimerlerinin gösterimi (M: metal atomu, D: köprü ligant)

Koordinasyon polimerlerinin sentezinde, iki metal atomu arasında köprü olarak koordine olabilen çok dişli ligant olarak davranabilen R-COOH genel formülüne sahip karboksilik asit grubu içeren ligantlar çok fazla kullanılmaktadır (15,16).

Karboksilik asit grubu metal ile etkileşiminde çok çeşitli bağlanma modları gösterebilmektedir (17). Bu çeşitlilik sayesinde metal-karboksilat komplekslerinde karboksilat grubunun tek bir metale çift dişli, iki metal arasında köprü şeklinde tek dişli veya çift dişli olarak metale bağlanması ile çok çeşitli bileşikler sentezlenebilmektedir (Şekil 1.2) (18).



Şekil 1.2 Karboksilik asitlerin metale bağlanma şekilleri

Karboksilik asit grubunun yanı sıra $-N-$, $-O-$, $-S-$, $-OH$, $-SH$, $-NH_2$ gibi grupları içeren karboksilik asitler de, daha fazla sayıda donör atom içermelerinden dolayı çok çeşitli yapısal özellik gösteren bileşikler sentezlenmesinde kullanılabilir görünmektedir (19).

Bunun yanı sıra ana ligant yanında başka ligantları da içeren karışık ligantlı koordinasyon bileşikleri diğer ligantların yapısına bağlı olarak yeni koordinasyon polimerleri veya yeni supramoleküler yapıları bileşiklerin elde edilmesine imkân vermektedir.

Bunlar içerisinde imidazol ligantları ve türevleri yeni koordinasyon bileşiklerinin sentezlenmesinde sıklıkla kullanılmaktadır. Bu imidazol ve türevi ligantlar kullanılarak elde edilen bileşikler, ilaç sanayi ve biyoloji alanlarındaki çeşitli uygulamalarıyla oldukça ilgi çekicidir. İmidazol tek dişli, çift dişli veya anyonik ligant olarak davranabilmektedir. İmidazol halkasındaki azot atomu metal iyonuna koordine olurken; diğer azot atomu hidrojen bağı donörü olarak davranabilmekte böylece; hidrojen bağı etkileşimleri yoluyla çok boyutlu supramoleküler yapılar elde edilebilmektedir (20,21).

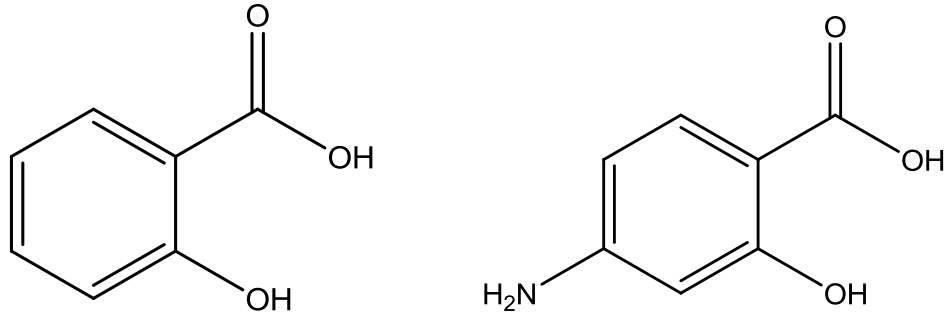
Koordinasyon bileşiklerinin sentezlenmesinde, geleneksel sentez yöntemi, difüzyon yöntemi, hidrotermal sentez yöntemi ve mikrodalga sentez yöntemi gibi farklı teknikler kullanılmaktadır. Son zamanlarda, hidrotermal veya solvotermal teknikler ile yüksek sıcaklık ve basınç altında koordinasyon bileşiği sentezi çalışmalarında artış görülmektedir. Bunun yanı sıra mikrodalga yöntemi ile sentezler de gün geçtikçe önem kazanmaktadır. Mikrodalga yardımcı sentezler, geleneksel metotlardan daha ekonomik, hızlı, temiz ve enerji etkilidir. Mikrodalga sentez yöntemi moleküler filtre hazırlanmasında, komplekslerin ve oksitlerin sentezinde, organik reaksiyonların gerçekleştirilmesinde, plazma kimyası, analitik kimya ve kataliz gibi farklı alanlarda kullanılmaktadır. Kısa reaksiyon süresi, küçük tanecik boyutu ve yüksek saflık gibi avantajlarından dolayı nano-boyutlu materyal sentezinde de yaygın olarak kullanılmaktadır. Geleneksel ısıtma sistemlerinin aksine mikrodalga ışın, kabın duvarlarından geçer ve reaksiyon kabını değil, sadece reaktifleri ve çözücüyü ısıtır. Mikrodalga ısıtmada, mikrodalga ışıması ile madde

arasında doğrudan bir etkileşme gerçekleşir. Mikrodalga ışın önce madde ile etkileşir, daha sonra madde tarafından soğurulur. Böylece elektriksel enerji termal enerjiye dönüşür. Isının dışarıdan içeriye doğru transfer edildiği yaygın ısıtma yöntemlerinin aksine, bu teknikte ısı maddenin içerisinde üretilir. Bu içsel ısınma reaksiyon sürelerinin kısalması ve yeni maddelerin sentezini mümkün kılmaktadır (22-31).

Bu çalışma kapsamında, mikrodalga solvotermal sentez yöntemi kullanılarak, imidazol ve türevi nötral ligantlar içeren karışık ligantlı p-aminosalisilik asit (PAS) kompleksleri sentezi, yapılarının X-ışını tek kristal yöntemi ile aydınlatılması, kızılötesi (IR) spektrumlarının incelenmesi, TG, DTA ve DTG teknikleri kullanılarak ısıl davranışlarının belirlenmesi amaçlanmıştır.

1.1. p-Amino Salisilik Asit

Salisilik asit, benzen halkasına bağlı –OH ve –COOH gruplarını bulunduran aromatik yapılu bir karboksilik asittir. Salisilik asit ve türevleri birçok hastalığın tedavisinde yaygın olarak kullanılmaktadır.



Şekil 1.3 Salisilik asit ve p-amino salisilik asidin yapısı

Salisilik asidin karboksil grubuna göre *para* pozisyonunda NH₂ grubu içeren türevi 4-aminosalisilik asit, 4-amino-2-hidroksi benzoik asit veya p-amino salisilik asit olarak adlandırılabilir. p-amino salisilik asit PAS, PASER, PARAMISIN veya PARASAL olarak da bilinmektedir (32).

PAS, İsveçli kimyager Jörger Lehmann tarafından tüberküloz (TB) bakterisinin istekli bir şekilde salisilik asit metabolizmasını kullanması üzerine keşfedildi. Lehmann ilk olarak 1944 sonlarında TB tedavisinin ağız yoluyla yapılmasında PAS ile çalışmıştır (33,34).

PAS; tüberküloz tedavisinde streptomisinden sonra etkili ikinci antibiyotik olarak bulunmuştur. Tüberküloz tedavisinde kullanılan beş ilaçtan (*pirazinamid, etambutol, rifampisin, izoniyazid ve streptomisin*) daha az etkili bir ilaç olmasına rağmen PAS hala tüberküloz tedavisinde sadece *M. Tuberculosis* bakterisine etkili, çok dar spektrumlu bir ilaç olarak sıklıkla kullanılan bir bileşiktir. Bunun yanısıra PAS 1940' lardan beri inflamatuvar bağırsak hastalıkları (IBDs) tedavisinde kullanılmıştır (35-37).

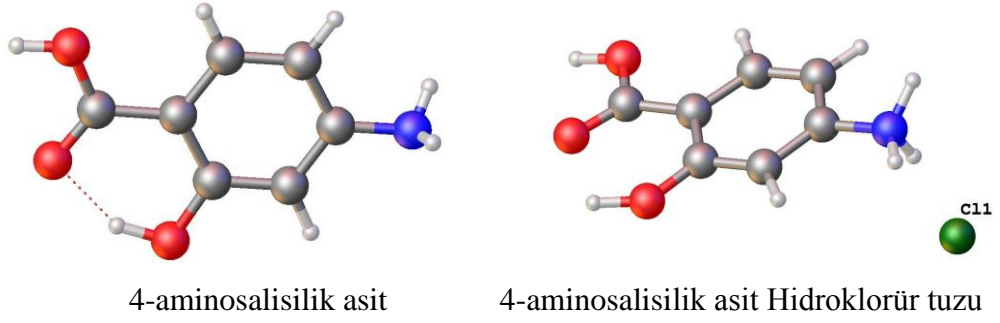
Tüberküloz tedavisinde kullanılmasının yanında PAS' ın; karbonikahidraz (CA) izoenzimlerinin inhibisyonu, ülseratif kolit ve iltihaplı bağırsak hastalıklarının tedavisinde, manganizm de vücuttaki Mn azaltmada, ateş düşürücü ve güçlü ağrı kesici olarak kullanılabildiğine dair literatürde birçok bilgi bulunmaktadır (38-44).

Organik sentezlerde çıkış maddesi olarak kullanılabilen 4-aminosalisilik asit, NH₂, OH ve COOH gruplarını bulundurması nedeni ile salisilik asit ve diğer birçok karboksilik aside göre kimyasal açıdan daha geniş bir kullanım alanına sahip olarak görünmektedir (45).

1.2. p-Aminosalisilik Asit' in Bazı Tuzları

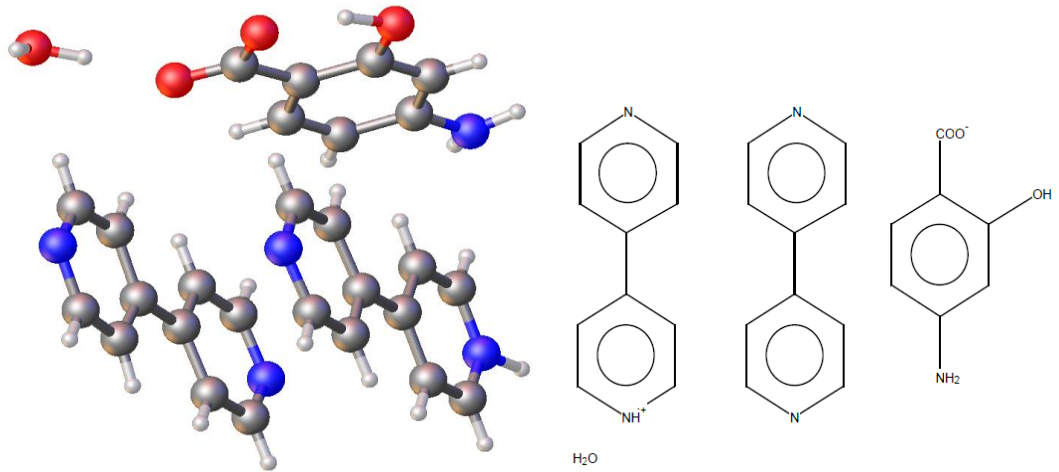
4-aminosalisilik asitin kristal yapısı ilk olarak Bertinotti ve arkadaşları tarafından 1954'de ve daha sonra 1978 yılında Lin ve arkadaşları tarafından aydınlatılmıştır. Yapıda hidroksil oksijeni ve karboksilik asit grubu arasında molekül içi hidrojen bağı olduğu belirlenmiştir (Şekil 1.4) (46,47).

Yine Lin ve arkadaşları tarafından PAS'ın HCl tuzu elde edilmiş ve yapısı aydınlatılmıştır (Şekil 1.4) (48).

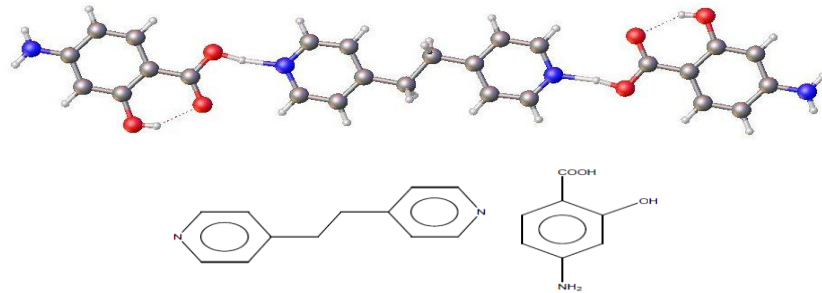


Şekil 1.4 4-aminosalisilik asit ve 4-aminosalisilik asit hidroklorür tuzunun kristal yapısı

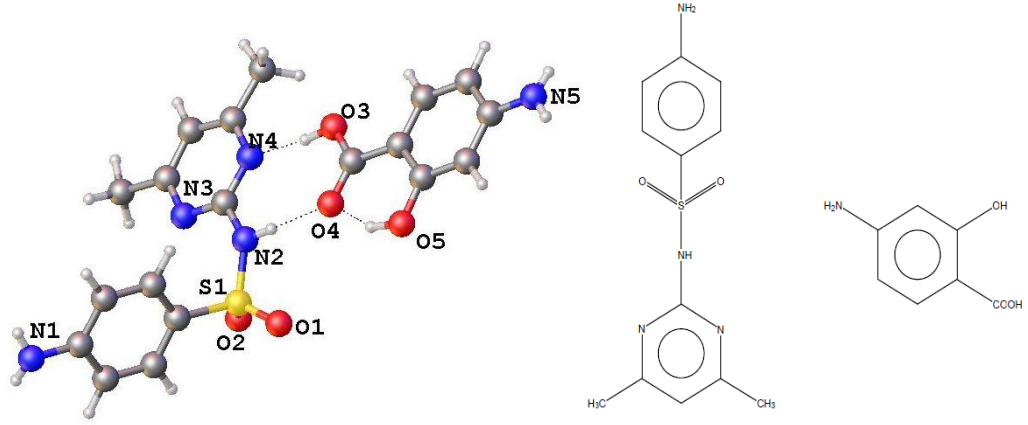
Bunun yanı sıra PAS ve başka organik molekülleri içeren bir grup ikili kristalin yapısı X-ışınları kırınım yöntemi ile aydınlatılmıştır (Şekil.1.5- Şekil.12).



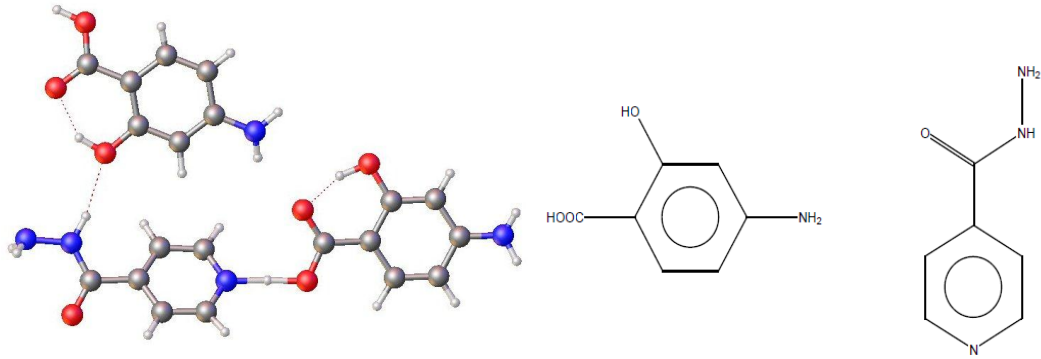
Şekil 1.5 4-(4-Piridil)piridinyum 4,4'-bipiridin 4-aminosalisilat monohidrat' ın kristal yapısı (49)



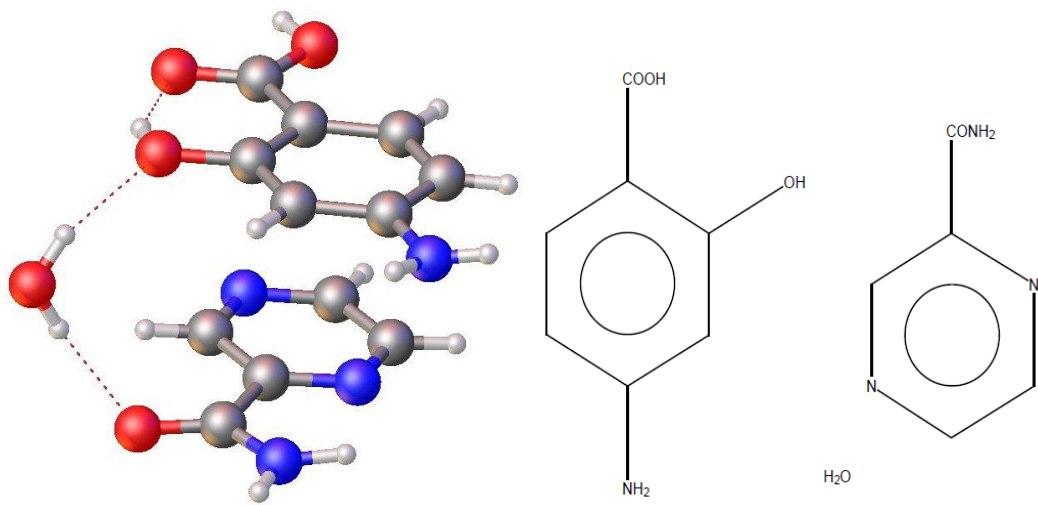
Şekil 1.6 4-aminosalisilik asit 1,2-bis(4-piridil) etan' ın kristal yapısı (50)



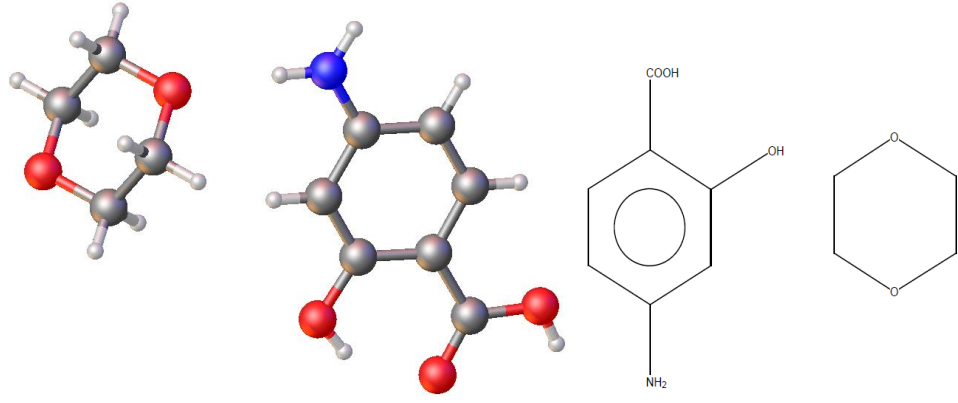
Şekil 1.7 (4-Amino-N-(4,6-dimetil-2-pirimidinil) benzen Sülfanoamit) 4-aminosalisilik asit' in kristal yapısı (51)



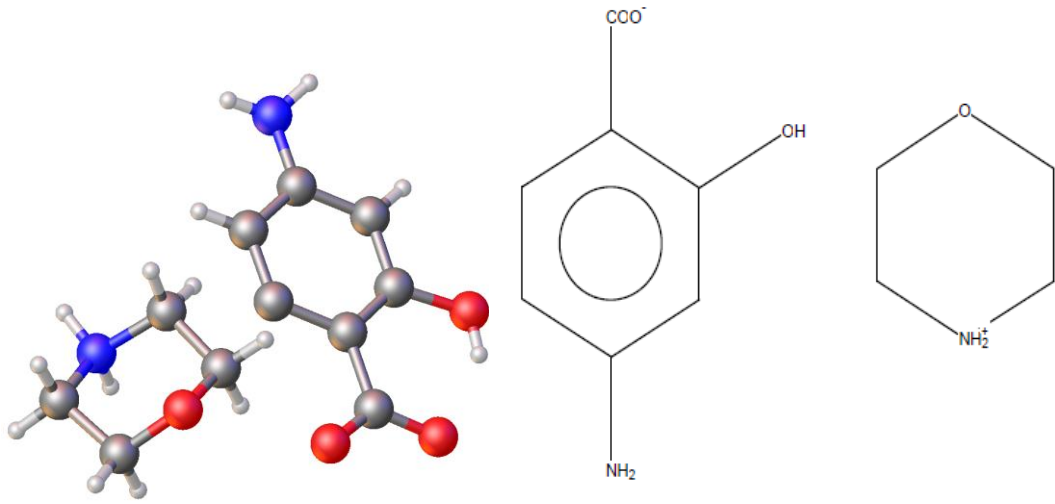
Şekil 1.8 Izonikotinohidrazid 4-aminosalisilik asit' in kristal yapısı (52)



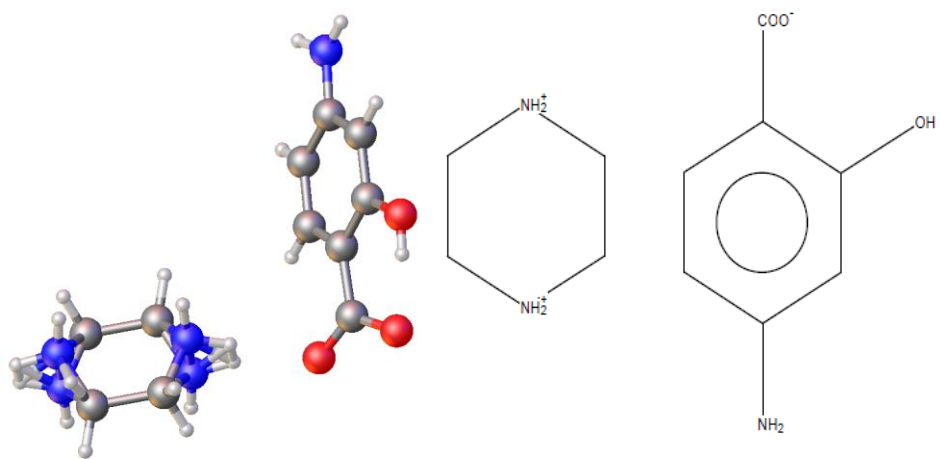
Şekil 1.9 Pirazin-2-karboksiamit 4-aminosalisilik asit monohidrat (52)



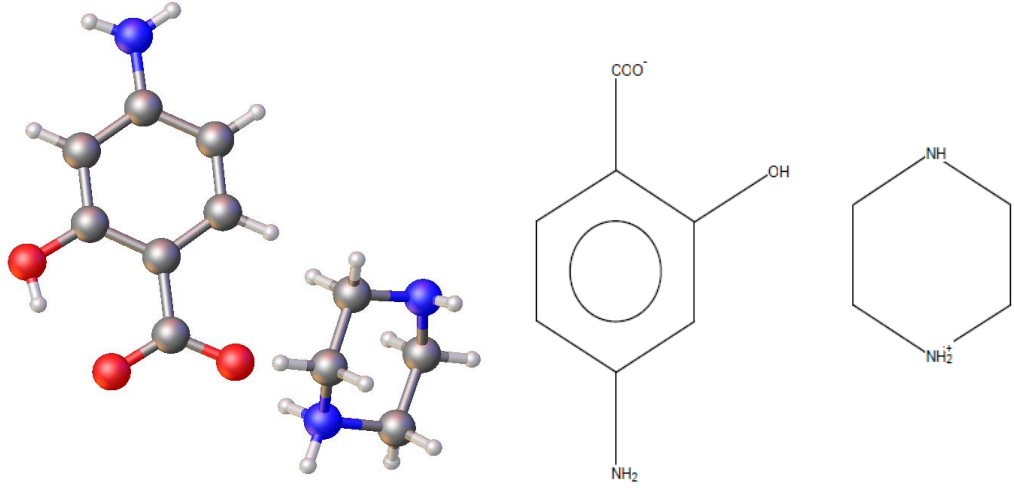
Şekil 1.10 4-aminosalisilik asit hemikis(1,4-oksana) kristal yapısı (53)



Şekil 1.11 Morfolin-4-ium 4-aminosalisilat kristal yapısı (53)



Şekil 1.12 Piperazindium bis(4-aminosalisilat) kristal yapısı (53)

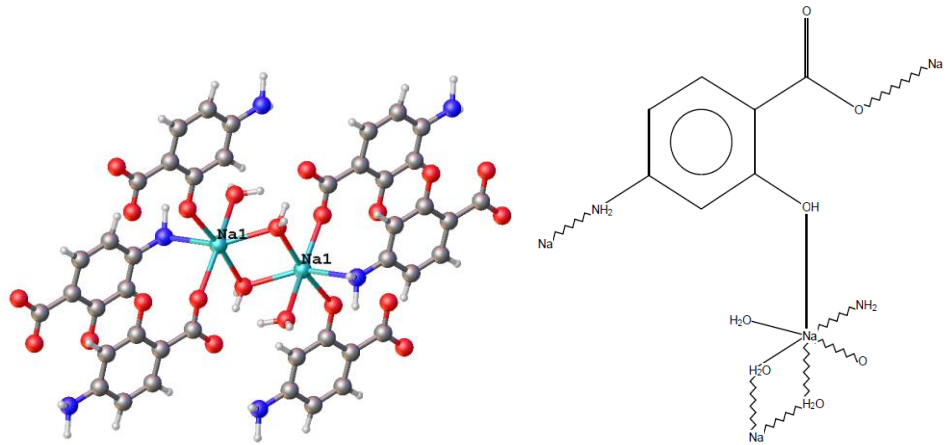


Şekil 1.13. Piperazin-1-ium 4-aminosalisilat'ın kristal yapısı (53)

1.3. p-Aminosalisilik Asit' in Kompleksleri

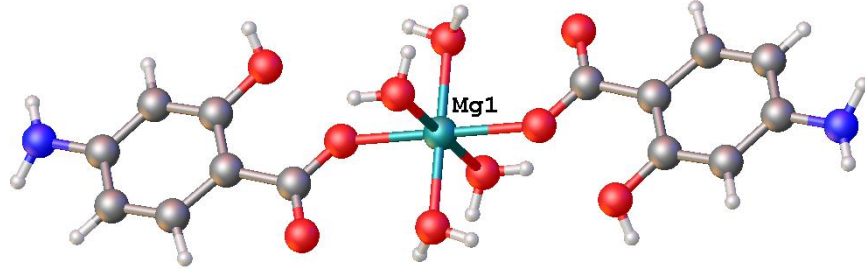
Literatür araştırmalarımızda PAS' ın metal komplekslerine ait çok fazla çalışmaya rastlanılmamıştır.

PAS'ın sodyum tuzunun kristal yapısı ilk olarak 1989 yılında Cole ve arkadaşları tarafından, daha sonra ise Rzaczyńska ve arkadaşları tarafından 2004 yılında aydınlatılmıştır. PAS ligantının karboksilik grubundan hidrojen ayrılması ile anyonik formda karboksilik asit oksijeni, hidroksil oksijeni ve amin azotundan Na^+ iyonuna koordine olduğu, sodyumlara ayrıca bir akua ligantının bağlı olduğu ve bu şekilde oluşan birimlerin iki akua köprü ligandı ile birbirlerine bağlanarak 3 boyutlu polimerik yapı oluşturduğu belirlenmiştir (Şekil 1.14) (54,55).



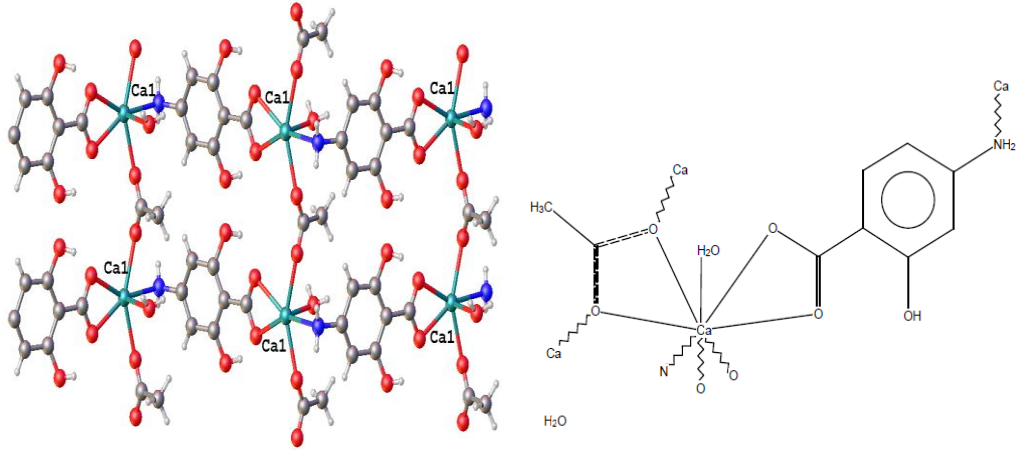
Şekil 1.14 catena-((μ_3 -4-amino-2-hidroksibenzoato-N,O,O')-(μ_2 -akua)-akuasodyum) kristal yapısı

PAS' ın Mg^{2+} ile oluşturduğu komplekste PAS ligantının karboksil grubundan hidrojen ayrılması ile anyonik formda karboksilik asit oksijeninin Mg^{2+} iyonuna bağlandığı ve ilave olarak kompleksin dört akua ligantı içerdiği belirlenmiştir (54).



Şekil 1.15 Tetra-akua-bis(p-aminosalisilato-O)-magnezyum'un kristal yapısı

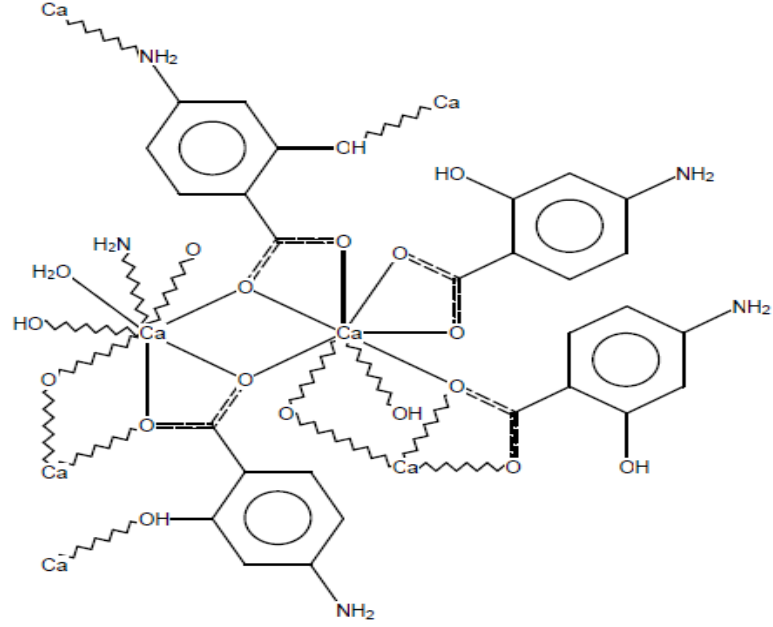
PAS' ın Ca^{2+} ve asetato ligantı ile oluşturduğu kompleksin üç boyutlu polimerik yapıda olduğu, PAS' ın karboksilat asit oksijenleri ve amin azotunu kullanarak [akuaCa(II)] birimlerine bağlandığı ve polimerik zincir oluştuğu, polimerik zincirlerin ise Ca^{2+} iyonuna oksijenleri üzerinden koordine olan asetatato ligantı ile birbirlerine bağlandığı belirlenmiştir (Şekil 1.16) (54-56).



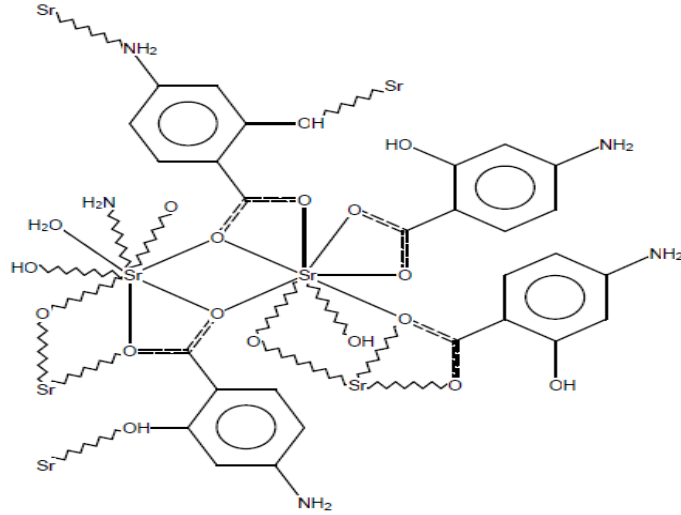
Şekil 1.16 catena-((μ_3 -Asetato-O,O,O',O')-(μ_2 -p-aminosalisilato-O,O',N)-akuakalsiyum monohidrat) (54-56)

PAS'ın Ca^{2+} ve Sr^{2+} ile oluşturduğu kompleksler 2011 yılında Arlin ve arkadaşları tarafından sentezlenmiş ve yapısı X-ışınları kırınım yöntemi ile

aydınlatılmıştır. Kompleksin üç boyutlu polimerik yapılı olduğu PAS'ın karboksilat ve hidroksil oksijenleri ve amin azotunu kullanarak metal iyonuna bağlandığı belirlenmiştir (Şekil 1.17, 1.18).

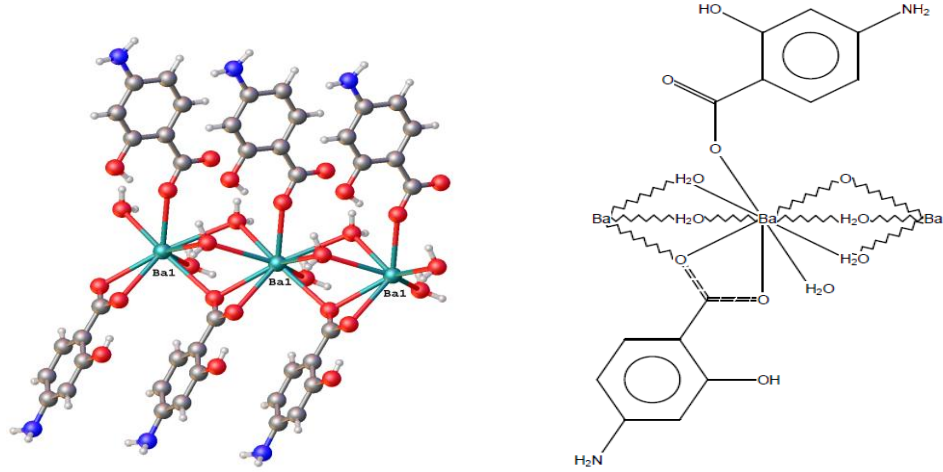


Şekil 1.17 catena-[(μ_4 -4-Amino-2-hidroksibenzoato-N,O,O',O'')-(μ_4 -4-amino-2-hidroksibenzoato-O,O,O',O',O'')-(μ_2 -4-amino-2- hidroksibenzoato-O,O,O')-akua-(4-amino-2- hidroksibenzoato-O,O')-dikalsiyum(II)] (57)

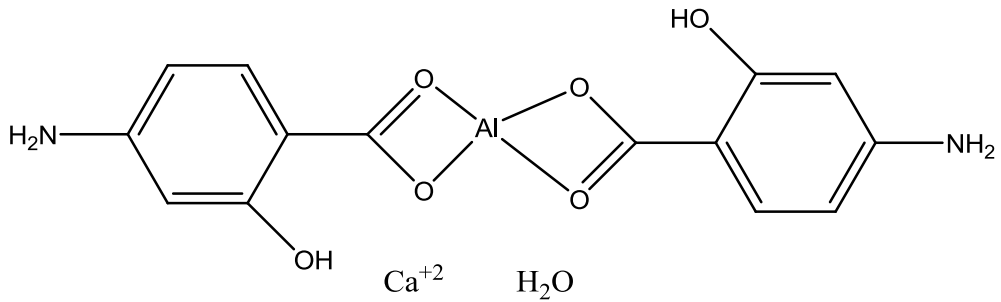


Şekil 1.18 catena-[(μ_4 -4-Amino-2- hidroksibenzoato -N,O,O,O',O'')-(μ_4 -4-amino-2-hidroksibenzoato -O,O,O',O',O'')-(μ_2 -4-amino-2- hidroksibenzoato -O,O,O')-akua-(4-amino-2- hidroksibenzoato -O,O')-distronsiyum(II)] (57)

Yine PAS'ın Ba^{2+} kompleksi 2011 yılında Arlin ve arkadaşları tarafından hazırlanmış ve yapısı aydınlatılmıştır. Komplekste iki farklı davranışa sahip PAS ligandı bulunmaktadır. Bunlardan bir tanesi karboksilat oksijeni üzerinden tek dişli olarak [akuaBa(II)] kompleksine bağlanarak [akuaPASBa(II)] kompleks birimlerini oluşturmaktadır. Diğer PAS ligandı da çift dişli olarak bu birime bağlanmıştır. Çift dişli bağ kuran PAS'ın karboksilat oksijenlerinden biri ile bu birimler koordine olarak polimerik yapı oluşturmaktadır (Şekil 1.19).



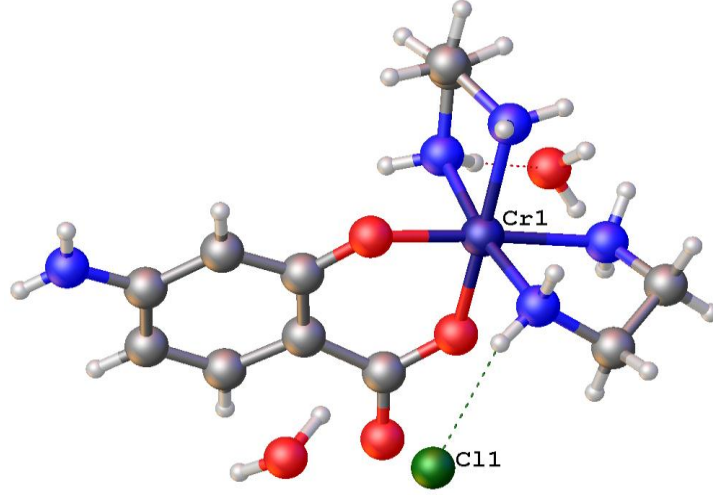
Şekil 1.19 catena-[(μ_2 -4-Amino-2- hidroksibenzoato -O,O,O')-bis(μ_2 -akua)-(4-amino-2- hidroksibenzoato -O)-akuabaryum(II)] (57)



Şekil 1.20 Kalsiyum Alümina-p-aminosalisilato heptahidrat (58)

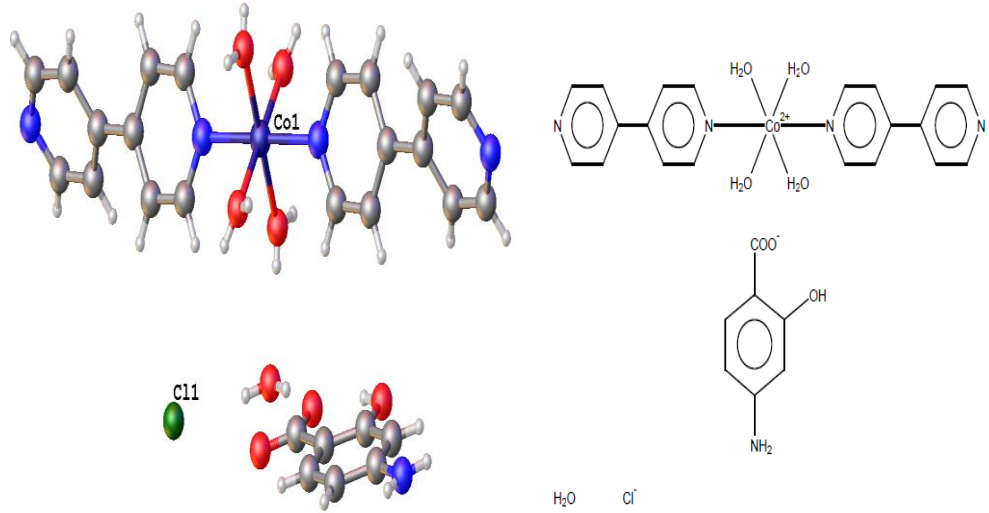
Imado tarafından 1959 yılında sentezlenen Al^{3+} kompleksinde PAS ligantları monoanyonik olarak Al^{3+} e koordine olmaktadır. Yapıda hidrate su ve tamamlayıcı iyon olarak Ca^{2+} un yer aldığı rapor edilmiştir (Şekil 1.20) (58).

Liu ve arkadaşları tarafından elde edilen karışık ligantlı Cr^{3+} kompleksinde PAS ligantı hidroksil ve karboksil grubundaki hidrojenlerin ayrılması ile -2 yüklü olmuştur ve iki dişli olarak metal iyonun hidroksil ve karboksil oksijenlerinden bağlanmıştır. Yapıda tamamlayıcı iyon olarak klor iyonu bulunmakta, iki etilendiamin ligantı azot atomları metale koordine olarak Cr^{3+} etrafında oktahedral geometri oluşturmaktadır (Şekil 1.21) (59).



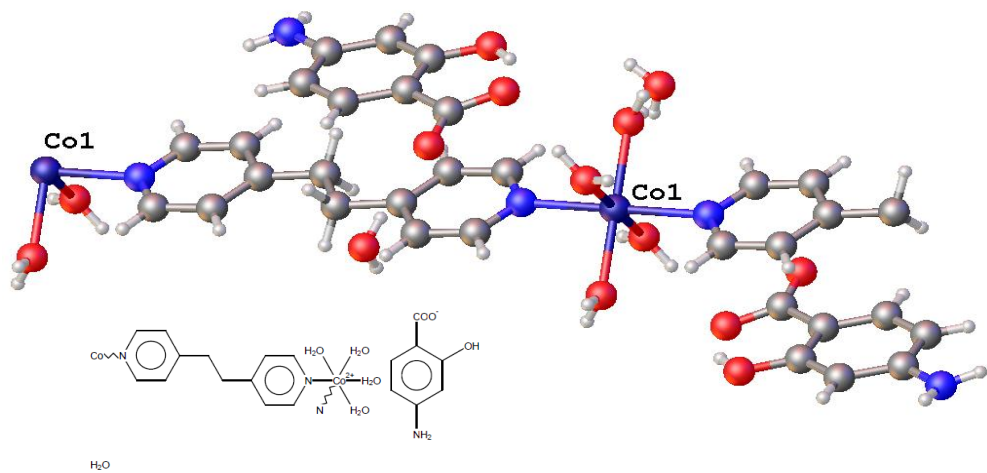
Şekil 1.21 (4-Amino-2-oksibenzoato)-bis(etan-1,2-diamin)-krom(III) klorür dihidrat (59)

Garcia ve ark. tarafından 2011 yılında yayımlanan $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{PAS Cl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin yapısı tek kristal X-ışını kırınım tekniği ile aydınlatılmıştır. Komplekste PAS ligantı tamamlayıcı iyon olarak davranırken mononükleer komplekste bipiridin (bpy) ligantları piridin azotlarından metale koordine olmaktadır. Dört akua ligantı ile metal etrafında oktahedral geometri oluşmaktadır. Kompleks bipiridin halkaları arasındaki $\pi\cdots\pi$ etkileşimlerinin yanı sıra $\text{C-H}\cdots\pi$ etkileşimleriyle 3 boyutlu supramoleküler yapı düzenlenme göstermektedir (Şekil 1.22) (61).



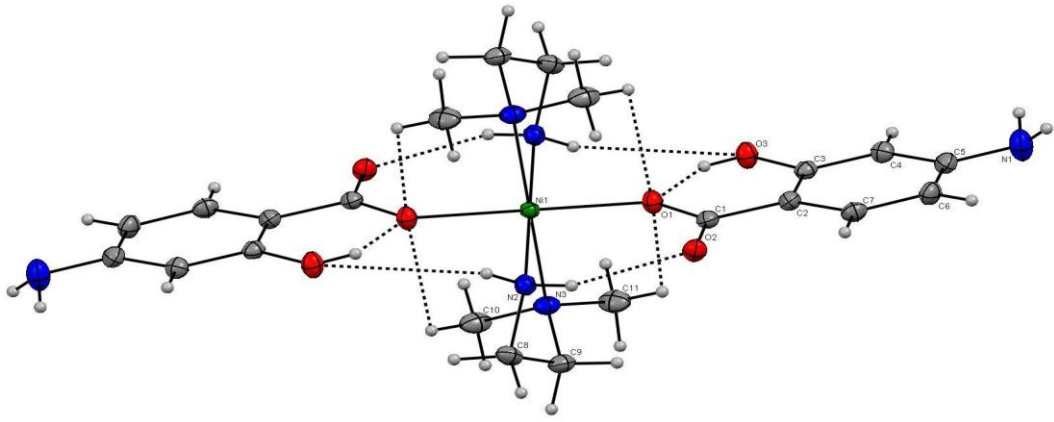
Şekil 1.22 Tetra-akua-bis(4,4'-bipiridin)-kobalt(II) klorür 4-aminosalisilat trihidrat
(60)

Yine Garcia ve ark. tarafından 2012 yılında yayımlanan $[\text{Co}(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{PAS}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kompleksinde PAS ligandı tamamlayıcı iyon olarak davranmaktadır. Kompleks bpa (1,2-bis-4piridiletan) ligantlarının tetraakua-Co(II) birimlerine piridin azotlarından koordine olmasıyla tek boyutlu polimerik bir yapı göstermektedir. Kompleksin 3 boyutlu supramoleküler yapısı hidrojen bağları ve C-H \cdots π etkileşimleriyle oluşmaktadır (Şekil 1.23) (61).

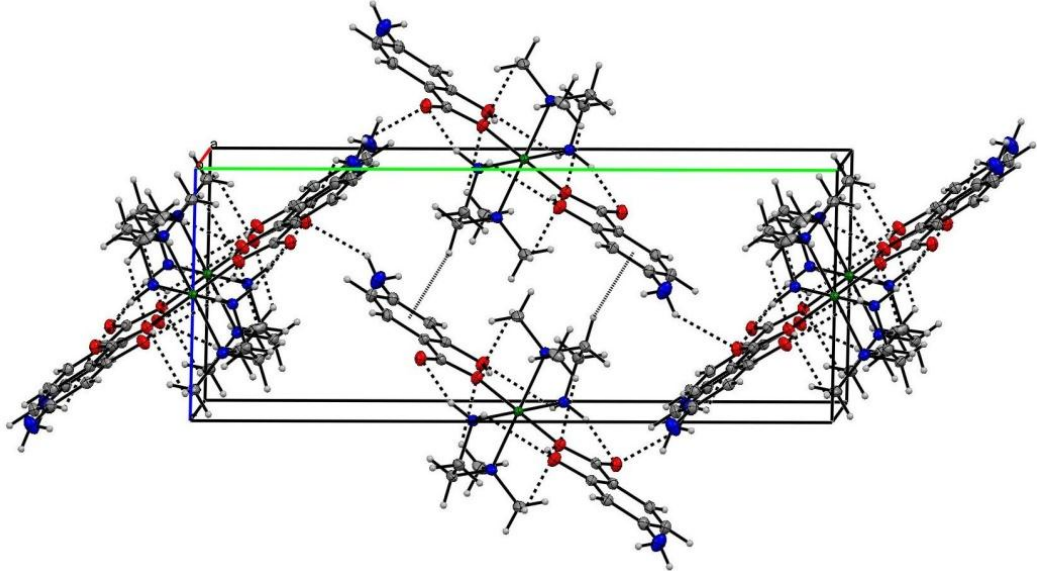


Şekil 1.23 catena-((μ_2 -trans-1,2-bis(4-Piridil)etan)-tetra-akua-kobalt(II) 4-aminosalisilat tetrahidrat) (61)

Taş ve arkadaşları tarafından PAS' in mavi ve yeşil renkte olmak üzere aynı bağlanma şekline sahip iki farklı nikel kompleksi sentezlenmiştir. Tek kristal X-ışını kırınım tekniği ile yapısı aydınlatılan mavi ve yeşil renkli her iki komplekste Ni(II) iyonunun bozulmuş oktahedral geometrisi, ekvator düzleminde iki N,N-dimetiletildiamin ligantının azot atomlarıyla oluşurken, eksen konumlarındaki iki p-aminosalisilat ligantı oksijen atomları ile metale koordine olmaktadır (Şekil 2.7). Komplekslerin renklerindeki farklılığın koordine bağ uzunlukları ve bağ açılarındaki %1' lik fark nedeni ile olduğu, komplekslerin N–H···O, C–H···O ve C–H··· π etkileşimleriyle 3 boyutlu supramoleküler düzenlenme gösterdiği rapor edilmiştir (Şekil 1.24, 1.25) (62).

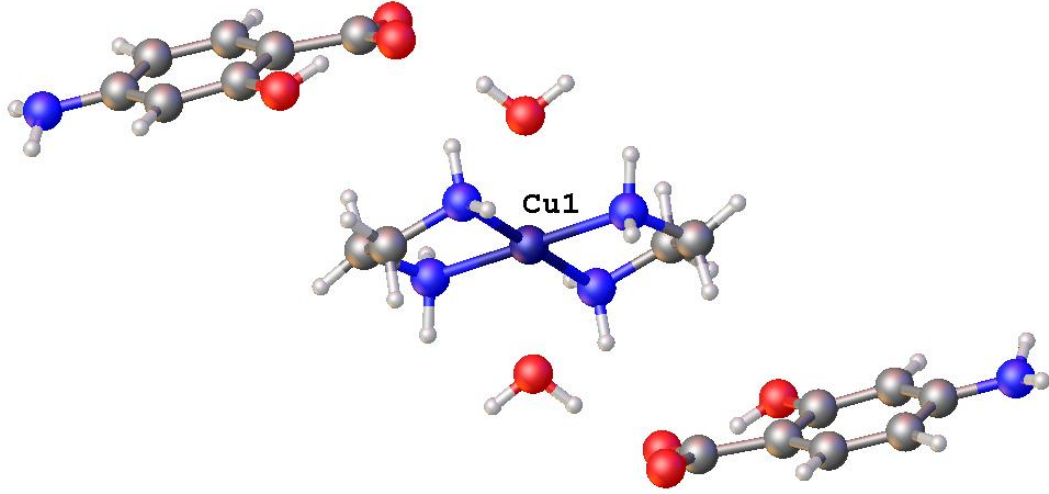


Şekil 1.24 Bis(4-aminosalisilato-O) bis(N,N-dimetiletildiamin)Ni(II) (62)



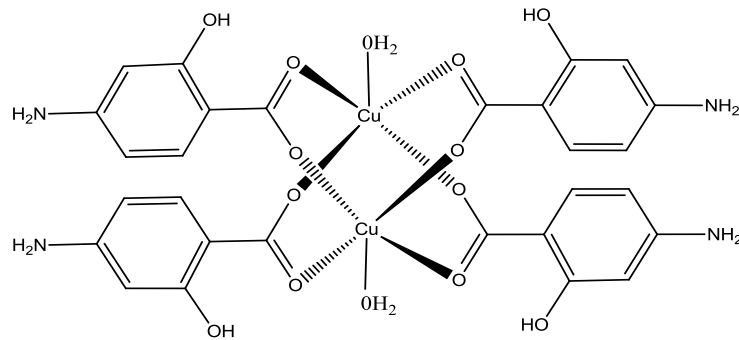
Şekil 1.25 Bis(4-aminosalisilato-O) bis(N,N-dimetiletildiamin)Ni(II)
kompleksinin paketlenmesi (62)

Sabirov ve arkadaşları tarafından 1982 yılında yapılan çalışmada $[\text{Cu}(\text{en})_2](\text{PAS})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinde PAS ligantının tamamlayıcı iyon olarak davrandığı belirlenmiştir (Şekil 1.26).

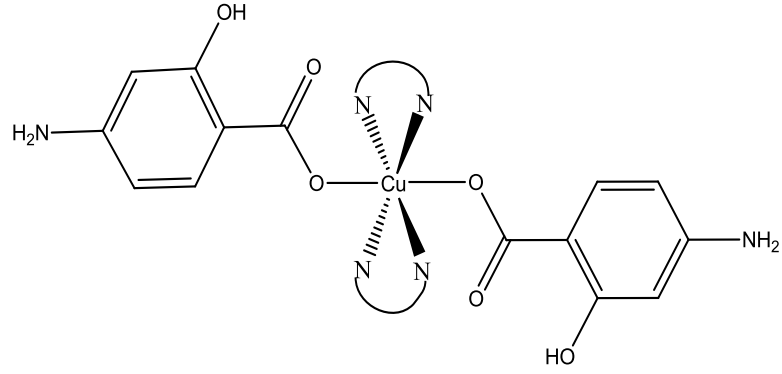


Şekil 1.26 Bis(etilendiamin)-Cu(II) bis(p-aminosalisilat) dihidrat (63)

Taş ve arkadaşları tarafından PAS ligantının, geleneksel sentez yöntemleriyle sentezlenen bakır kompleksinin (Şekil 1.27) yanı sıra, etilendiamin ve türevleri (N,N-dimetiletilediamin), (NN'-dimetiletilediamin), (NNN'N'-tetrametiletilediamin), (1,3-propandiamin) kullanılarak sentezlenen karışık ligantlı PAS komplekslerinin yapıları (Şekil 1.28), IR spektroskopisi, UV-Vis spektroskopisi, manyetik moment ölçümleri, termal analiz çalışmaları ve elementel analiz ile aydınlatılmıştır (64).



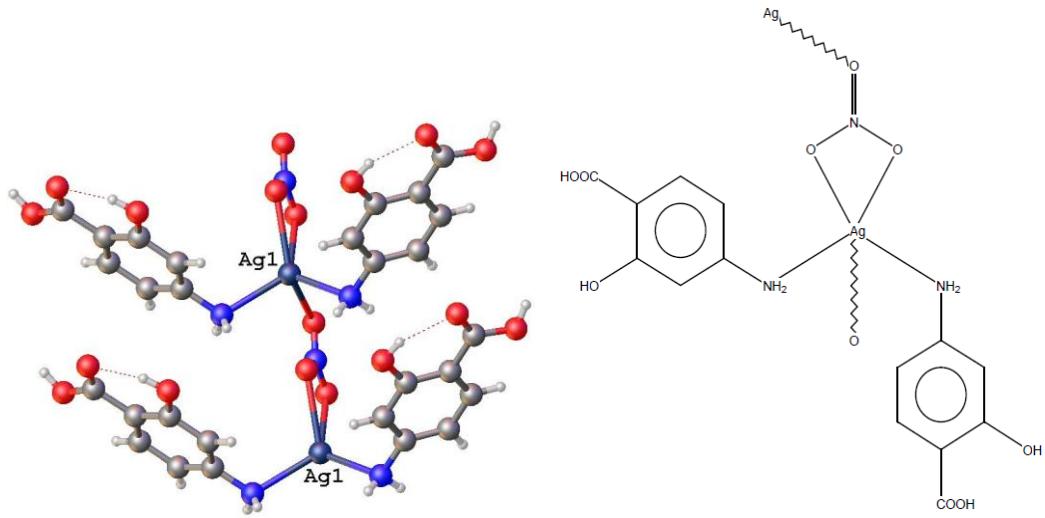
Şekil 1.27 Tetra- μ -(4-aminosalisilato-O,O')-bis[(akua) Cu(II)] (64)



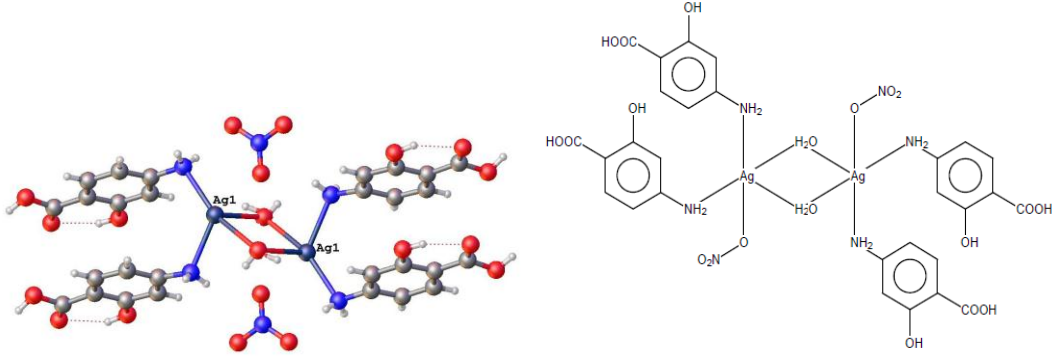
Şekil 1.28 Bis(4-aminosalisilato-O) bis(etilendiamin ve türevleri) Cu(II) (64)

$[\text{Cu}_2(\text{PAS})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin karepiramit geometri ve çift çekirdekli yapıda olduğu; diğer komplekslerin ise $[\text{Cu}(\text{PAS})_2(\text{L})_2]$ oktahedral geometri ve tek çekirdekli olduğu önerilmiştir (64).

Braga ve arkadaşları tarafından elde edilen iki adet Ag(I) PAS kompleksinde PAS ligantları amin azotundan metale koordine olmaktadır. Bunlardan birinde nitrat iyonu iki oksijeni ile ligant olarak davranmakta ve diğer oksijeni ile $[\text{Ag}(\text{PAS})_2]$ birimlerine bağlanarak polimerik yapı oluşturmaktadır. Böylece nitrato ligantı $[\text{Ag}(\text{PAS})_2]$ birimleri arasında köprü ligantı olarak davranmaktadır (Şekil 1.29). Diğer komplekste ise iki $[\text{Ag}(\text{PAS})_2]$ birimi arasında iki aqua ligantı köprü ligantı olarak davranarak dinükleer yapı oluştururken nitrat iyonu tek oksijeni ile Ag(I) iyonuna bağlanarak ligant olarak yer almaktadır (Şekil 1.30) (65).

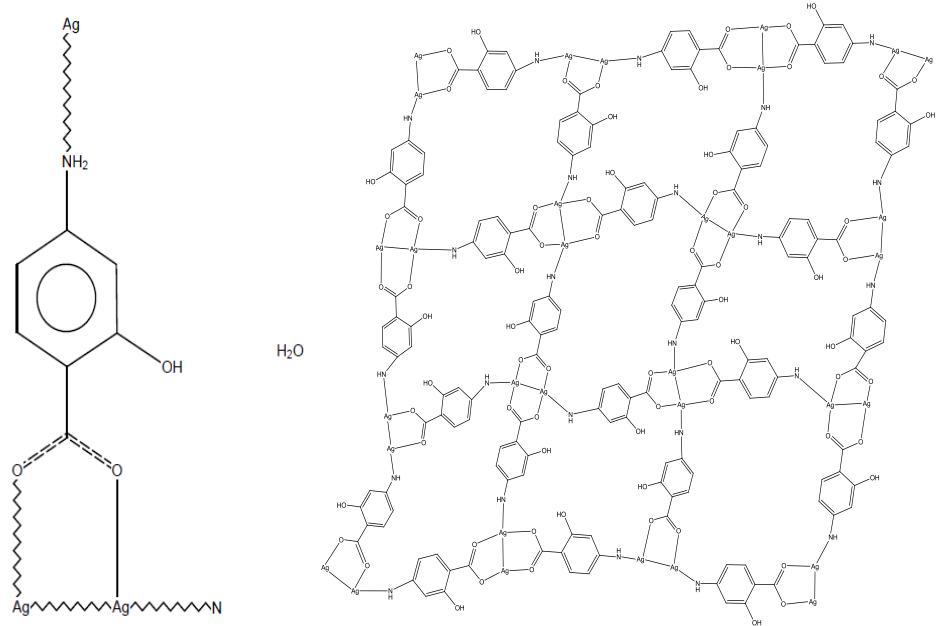


Şekil 1.29 catena-((μ_2 -nitrato)-bis(4-aminosalisilik asit)-gümüş(I)) (65)



Şekil 1.30 Bis(μ_2 -akua)-bis(nitrato)-tetrakis(4-aminosalisilik asit)-digümüş(I) (65)

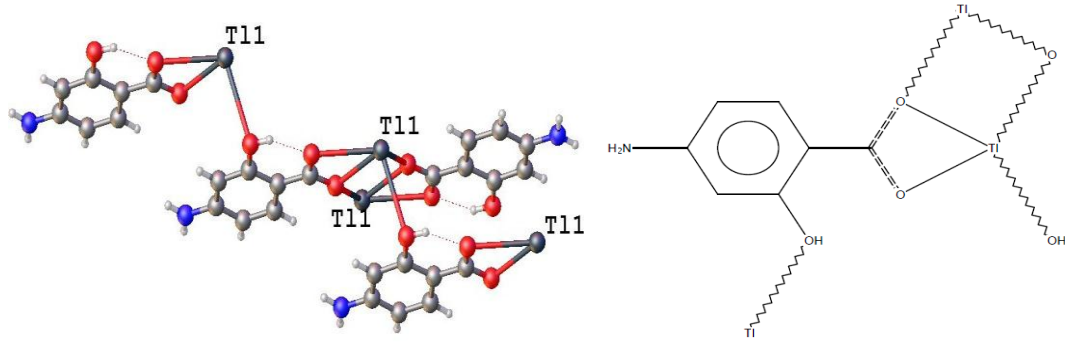
Wang ve arkadaşları tarafından sentezlenen gümüş kompleksinde ise PAS ligantlarının üç gümüş iyonu arasında köprü durumunda oldukları ve iki boyutlu polimerik yapı oluşturdukları rapor edilmiştir. İki PAS ligantı iki Ag(I) iyonunu arasında koordine olurken amin azotları da bir başka Ag(I) iyonuna koordine olmaktadır (Şekil 1.31) (66).



Şekil 1.31 catena-((μ_3 -4-Aminosalisilato-N,O,O')-gümüş(I) monohidrat) (66)

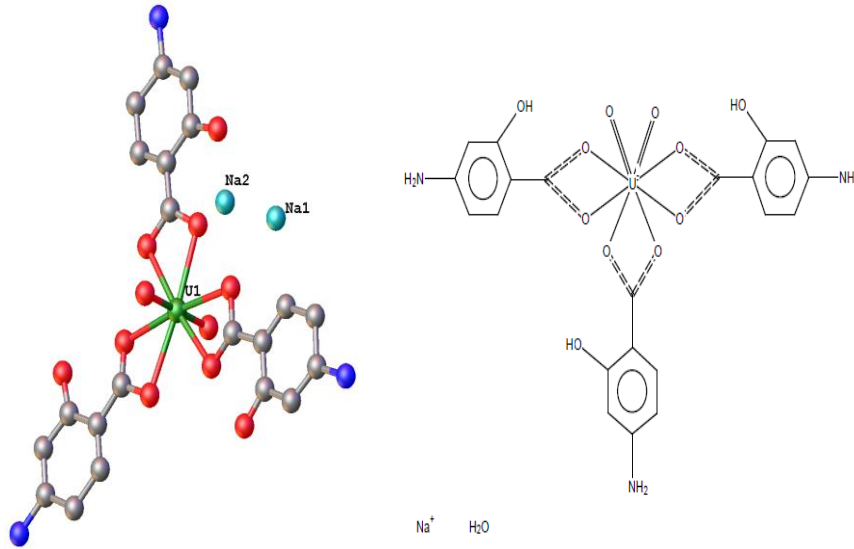
Kristiansson tarafından rapor edilen talyum kompleksinde iki PAS ligantı iki talyum arasında karboksilat oksijenlerinden tek dişli koordine olurken, hidroksil

oksijenleri ile komşu birimlerdeki talyum atomlarına bağlanarak üç boyutlu polimerik yapı oluşturmaktadır (Şekil 1.32) (67).



Şekil 1.32 catena-((μ_3 -4-Aminosalisilato)-talyum(I)) (67)

1981 yılında Bandoli ve Clemente tarafından yayımlanan mononükleer yapılı uranyl kompleksinde üç PAS ligandı metale karboksilat oksijenlerinden çift dişli olarak koordine olmuştur (Şekil 1.33) (68).

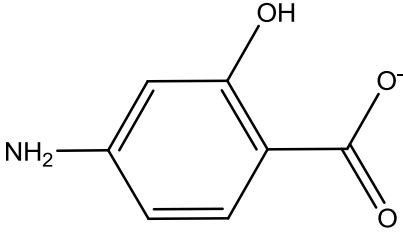
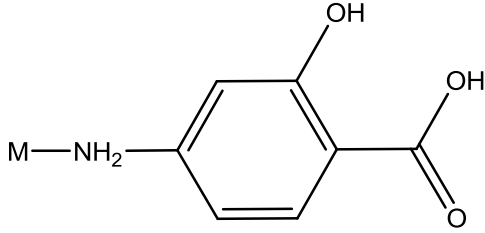
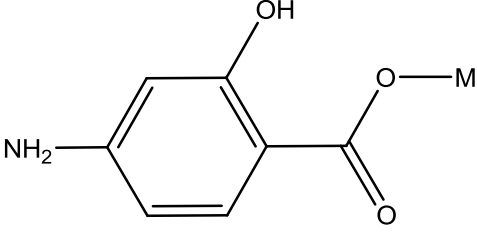
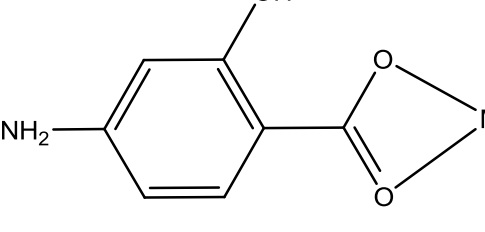
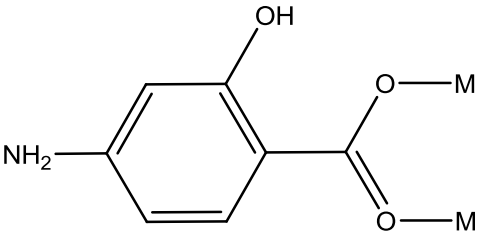
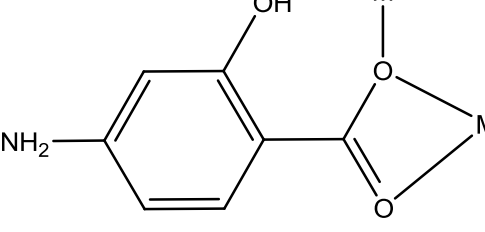
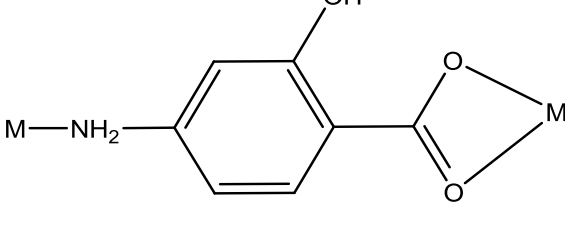
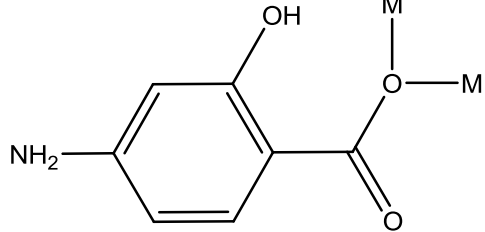
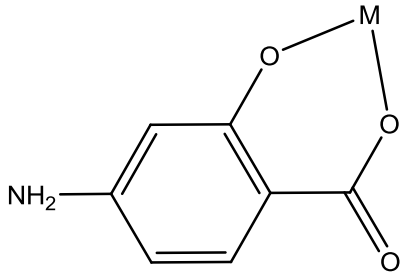
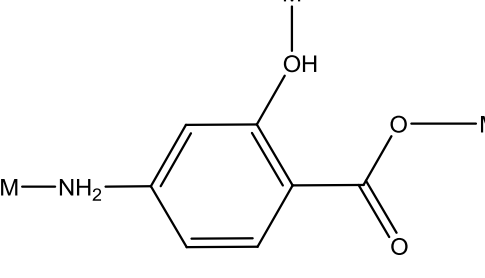
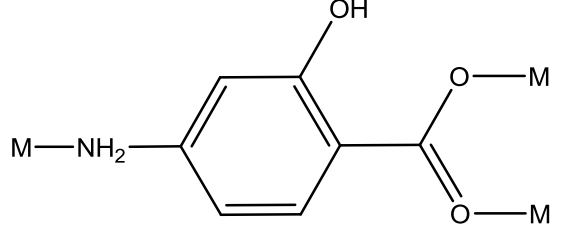
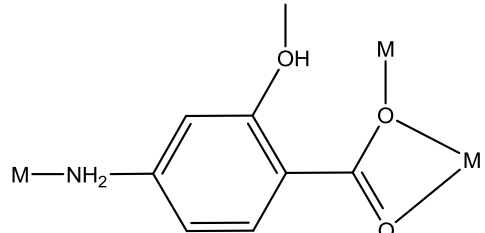


Şekil 1.33 Sodyum tris(p-aminosalisilato)-diokso-uranyum(VI) hidrat (68)

Khan ve ark. p-aminosalisilik asitin 1B grubu metalleriyle (Cu ve Ag) şelat yapmış oldukları komplekslerin termal analiz çalışmalarını yapmışlardır (Şekil 2.11). Bakır kompleksinin beş aşamada, gümüş kompleksinin ise dört aşamada bozunduğu saptanmıştır. Bakır kompleksinin 100 °C' ye gümüş kompleksinin ise 165 °C' ye kadar kararlı olduğu görülmüştür. Sentezlenen komplekslerin yapılarının aydınlatılması ile ilgili yeterli bilgiye rastlanmadığı için şekilleri çizilememiştir (69).

Literatür bilgileri ışığında belirlenen PAS'ın metal atomuna bağlanma modları Tablo 1.1' de özetlenmiştir.

Tablo 1.1 PAS'ın Bağlanma Modları

Literatür araştırmalarımız sırasında rastlamış olduğumuz diğer PAS komplekslerine ait kapalı formüller Tablo 1.2’de, kapalı formülleri belirlenemeyen PAS komplekslerine ait makaleler Tablo 1.3’ de verilmiştir.

Tablo 1.2 Literatürde Bulunan PAS Komplekslerine Ait Kapalı Formüller

1	La(C ₇ H ₈ NO ₃)·3H ₂ O;Ce(C ₇ H ₈ NO ₃)·3H ₂ O;Pr(C ₇ H ₈ NO ₃)·2H ₂ O; Nd(C ₇ H ₈ NO ₃)·2H ₂ O;Sm(C ₇ H ₈ NO ₃)·2H ₂ O;Eu(C ₇ H ₈ NO ₃)·2H ₂ O; Lu(C ₇ H ₈ NO ₃);Gd(C ₇ H ₈ NO ₃);Y(C ₇ H ₈ NO ₃) (70).
2	Tb(DTPA–PAS),Tb(DTPA–2PAS), Tb(DTPA)(PAS) ₂ , Eu(DTPA)(PAS) ₂ ,Eu(DTPA–PAS), Eu(DTPA–2PAS) (71).
3	[Fe ₃ (OC ₆ H ₃ (NH ₂)COOH) ₆ (OH) ₂]·(OC ₆ H ₃ (NH ₂)COOH)·9H ₂ O (72).
4	(C ₇ H ₆ O ₃ N) ₂ Cu(H ₂ O); (C ₇ H ₆ O ₃ N)Ag(H ₂ O); (C ₇ H ₆ O ₃ N) ₂ Zn(H ₂ O) ₄ ;(C ₇ H ₆ O ₃ N) ₂ Cd(H ₂ O) ₄ (C ₇ H ₆ O ₃ N) ₂ Ni(H ₂ O) ₂ ;(C ₇ H ₆ O ₃ N) ₂ Hg(H ₂ O) ₃ (69).

Tablo 1.3 PAS Komplekslerine Ait Diğer alıřmalar

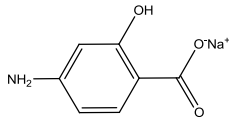
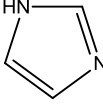
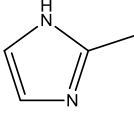
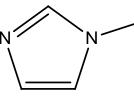
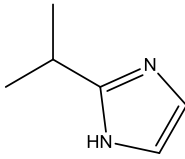
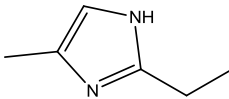
1	Moore, K., Vigee, G.S. 1984. Synthesis and study of isomers of bis(4-aminosalicylato)copper(II). <i>Inorganica Chimica Acta</i> , 91: 53-58.
2	Khadikar, V., Ali, S.M., Farooqui, M.A., Heda, B.D. 1985. IR, TG, DTG and DTA studies of bis-(4-aminosalicylato)-diaquo complexes of VO(II), Cu(II), Ni(II), Co(II), Fe(II) and Mn(II). <i>Thermochimica Acta</i> , 91:159-171.
3	Micera, G., Naldini, L., Erre, L.S. 1985. Copper(II) complexes of 4-aminobenzoic and 4-aminosalicylic acids <i>Inorganica Chimica Acta</i> , 97:183
4	Foye, W.O., Duvall, R.N. 1958. Metal chelates and antitubercular activity III. p-Aminosalicylic acid:. <i>J. of the American Pharmaceutical A.</i> , 47 :282-285.

2. MATERYAL VE METOT

2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Komplekslerin sentezinde kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri Tablo 2.1’de verilmiştir.

Tablo 2.1 Tez Çalışmasında Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Bazı Özellikleri

Adı Kapalı Formülü	Marka	Açık Yapısı	M _A g/mol	d g/mL	E.N.(°C)	K.N.(°C)
Na-PAS	Merck		175,12	1,14	250-254	380,8
İmidazol (C ₃ H ₄ N ₂)	Merck		68,08	1,116	88-91	257
2-metil imidazol (C ₄ H ₆ N ₂)	Fluka		82,10	0,851	142-143	267-268
N-metil imidazol (C ₄ H ₆ N ₂)	Aldrich		82,10	1,03	-60	198
2-isopropil imidazol (C ₆ H ₁₀ N ₂)	Aldrich		110,16	-	129-131	256-260
2-etil-4- metilimidazol (C ₆ H ₁₀ N ₂)	Fluka		110,16	0,975	47-54	292-295
Cd(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	Carlo Erba	-	308,48	2,45	59	132

2.2. Kullanılan Cihazlar ve Programlar

- Kızılötesi spektroskopisi (IR) çalışmalarında Perkin Elmer Spektrum-100 FT-IR spektroskopisi kullanıldı. Sentezlenen komplekslerin spektrumları KBr ile disk yapılarak 4000-400 cm^{-1} aralığında kaydedildi.
- Termik analiz çalışmalarında, SIIO-EXTAR-6000 TG/DTA Termik Analiz Cihazı kullanıldı. TG, DTG ve DTA eğrileri, 10 $^{\circ}\text{C}/\text{dak.}$ ısıtma hızında, durgun hava atmosferinde, platin kroze ve referans olarak $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ kullanılarak 30-1000 $^{\circ}\text{C}$ aralığında kaydedildi.
- Komplekslerin sentezi, CEM Mars-Xpress marka mikrodalga cihazında 50 ml'lik teflon tüpler kullanılarak gerçekleştirildi. 1600 Watt' da uygun sıcaklık ve zaman aralıkları belirlenerek çalışıldı.
- Komplekslerin X-ışınları tek kristal verileri Giresun Üniversitesinde bulunan Agilent SuperNova difraktometresi ile ışın kaynağı olarak MoK_α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) ışınması kullanılarak elde edildi. Veri toplama ve arıtımında CrysAlisPro [73] bilgisayar programı kullanıldı. SIR2011 (74) programı ile çözülen yapılar, SHELXL97 (75) programı ile en küçük kareler yöntemine (F^2) göre arıtıldı. Moleküler grafikler ise Mercury3.0 grafik programı kullanılarak çizildi (76). Verilerin incelenmesinde OLEX2 (77) kullanıldı.

2.3. Komplekslerin Sentezi

Tez kapsamında toplam 5 adet kompleks sentezlenmiştir. Komplekslerin sentezinde birincil ligant olarak kullanılan p-amino salisilik asit, ikincil ligant olarak, verici atomu azot olan imidazol türevi ligantlar kullanıldı.

1,2,3,4,5 komplekslerinin sentezinde; 0,3 g (1,7 mmol) p-amino salisilik asitin sodyum tuzu; 0,26 g (8,5 mmol) $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ve sırası ile;

- 1 Bileşiği için 0,11 g (1,7 mmol) imidazol
- 2 Bileşiği için 0,14 g (1,7 mmol) 2-metilimidazol

3 Bileşiği için 0,18 g (1,7 mmol) 2-etil-4-metilimidazol

4 Bileşiği için 0,18 g (1,7 mmol) 2-isopropilimidazol

ligantları 50 ml'lik teflon tüplere konularak üzerine 10 ml etanol ve 5ml su eklendi.

1600 Watt'lık mikrodalga enerjisinde kademeli ısıtma ve soğutma programı uygulandı. Bunun için; ilk olarak sıcaklık oda sıcaklığından 30 dakikada 50°C' ye çıkarıldı ve 15 dakika bu sıcaklıkta bekletildi. Daha sonra 60 dakikada 80°C' ye çıkartılıp 20 dakika bu sıcaklıkta bekletildi. Son olarak 60 dakikada 30°C'ye düşürüldü ve 60 dakika bu sıcaklıkta bekletildi. Elde edilen karışım süzgeç kağıdı ile süzülerek tüplerden beherlere aktarıldı. Birkaç gün sonra oluşan kristaller süzülüp, havada kurutuldu.

5 Bileşiğinin sentezi için; 0,3 g (1,7 mmol) p-amino salisilik asitin sodyum tuzu, 0,26 g (8,5 mmol) Cd(NO₃)₂.4H₂O ve (0,3 g) 0,14 ml (1,7 mmol) N-metilimidazol ligantı 50 ml'lik teflon tüpe konularak üzerine 10 ml etanol ve 5ml su eklendi. 1600 Watt'lık mikrodalga enerjisinde ilk aşamada oda sıcaklığından 30 dakikada 50°C' ye çıkarıldı ve bu sıcaklıkta 15 dakika bekletildi. Daha sonra 60 dakikada 65°C' ye çıkarılıp 20 dakika bu sıcaklıkta bekletildi. Bir sonraki basamakta 60 dakikada 80°C' ye çıkarıldı ve bu sıcaklıkta 60 dakika bekletildi. İkinci aşamada kademeli soğutma işlemleri yapıldı. Önce 60 dakikada 65°C' ye düşürüldü ve bu sıcaklıkta 30 dakika bekletildi. Daha sonra 30 dakikada 50°C' ye düşürülüp 60 dakikada bu sıcaklıkta bekletildi. En son basamakta 30 dakikada 30°C' ye düşürülüp 30 dakikada bu sıcaklıkta bekletildi. Elde edilen açık sarı çözelti süzgeç kağıdı ile süzülerek behere aktarıldı. Birkaç gün sonra oluşan kristaller süzülüp, havada kurutuldu.

3. ARAŞTIRMA BULGULARI

3.1. X- Işınları Tek Kristal Çalışmaları

Komplekslerin yapıları, X-ışınları tek kristal çalışması ile belirlendi. Kristal analiz verileri Tablo 3.1’de özetlendi.

Tablo 3.1 Elde Edilen Komplekslere Ait Kristalografik ve Yapı Arıtım Verileri

	1	2	3	4	5
Kapalı formül	$C_{34}H_{40}Cd_2N_8O_{16}$	$C_{22}H_{24}CdN_6O_6$	$C_{20}H_{24}CdN_4O_7$	$C_{22}H_{24}CdN_6O_6$	$C_{26}H_{32}CdN_6O_6$
M_A (g/mol)	1041,54	580,87	544,83	580,87	636,98
Sıcaklık (K)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)
Kristal sistemi	Monoklinik	Monoklinik	Monoklinik	Monoklinik	Monoklinik
Uzay Grubu	$P2_1/n$	$P2_1/c$	Cc	$P2_1/c$	$P2_1/c$
a (Å)	13,2577(6)	7,5357(5)	14,021(5)	11,7626(6)	19,521(5)
b (Å)	17,4749(5)	20,481(2)	11,574(5)	13,7630(5)	11,194(5)
c (Å)	17,0588(6)	15,4450(13)	13,364(5)	15,8584(6)	13,051(5)
α (°)	90,00	90,00	90,000(5)	90,00	90,000(5)
β (°)	98,686(4)	94,835(7)	101,421(5)	111,318(5)	95,574(5)
γ (°)	90,00	90,00	90,000(5)	90,00	90,000(5)
Hacim (Å ³)	3906,8(3)	2375,3(4)	2125,8(14)	2391,63(17)	2838,4(18)
Z	4	4	4	4	4
ρ_{calc} (mg/mm ³)	1,771	1,624	1,702	1,613	1,491
μ/mm^{-1}	1,173	0,970	1,078	0,963	0,819

Tablo 3.1 (devam)

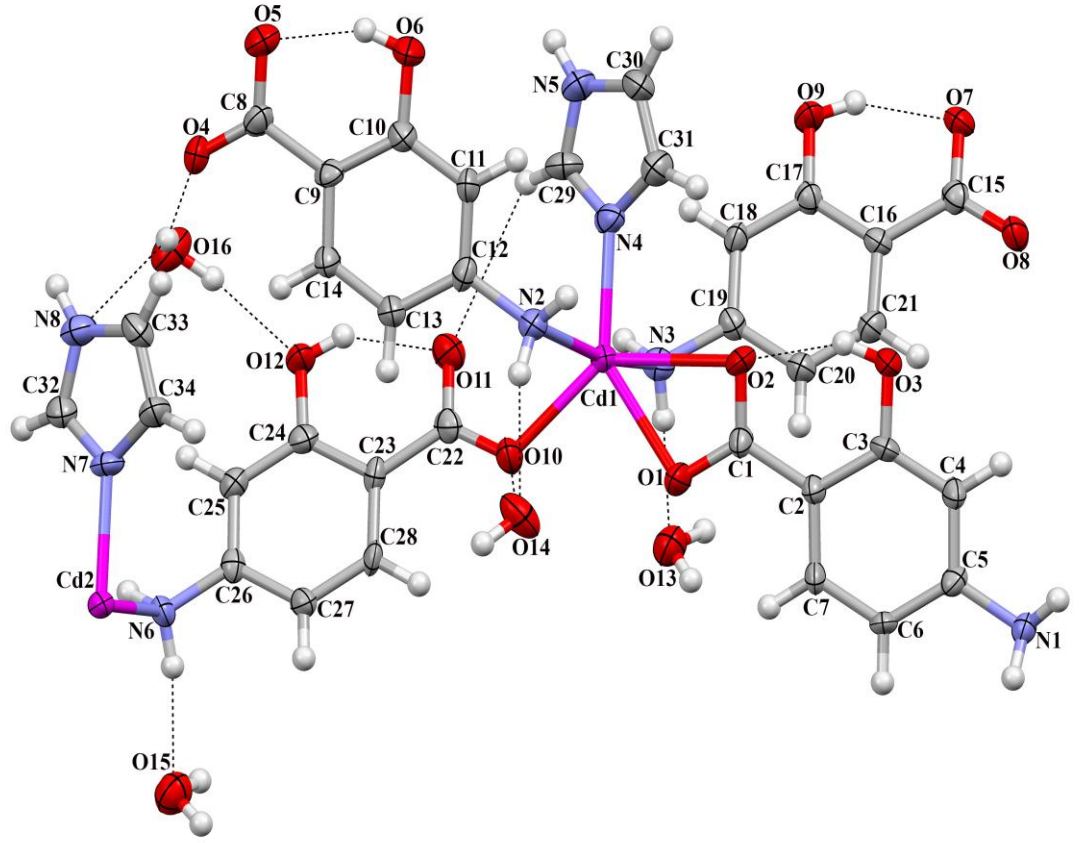
F(000)	2096,0	1176,0	1104,0	1176,0	1304,0
2θ aralığı (°)	6,64 - 50,7	6,52 - 50,7	7,04 - 52,74	6,54 - 52,74	6,58 - 58,04
İndis aralığı	-15 ≤ h ≤ 11 -21 ≤ k ≤ 14 -13 ≤ l ≤ 20	-9 ≤ h ≤ 5 -11 ≤ k ≤ 24 -18 ≤ l ≤ 17	-17 ≤ h ≤ 17 -14 ≤ k ≤ 11 -9 ≤ l ≤ 16	-14 ≤ h ≤ 10 -12 ≤ k ≤ 17 -19 ≤ l ≤ 11	-25 ≤ h ≤ 24 -15 ≤ k ≤ 6 -17 ≤ l ≤ 12
Toplanan Yansıma	14683	8970	4230	6935	12238
Bağımsız Yansıma	7093 [R _{int} =0,0414]	4329 [R _{int} =0,0962]	2714 [R _{int} =0,0400]	4226 [R _{int} =0,0472]	6581 [R _{int} =0,0394]
R ₁ [I ≥ 2σ (I)]	0,0541	0,0794	0,0555	0,0773	0,0698
wR ₂ [I ≥ 2σ(I)]	0,1072	0,1047	0,1124	0,1972	0,1775
Goof S	1,034	1,033	1,069	1,038	1,068

3.1.1. {[Cd₂(PAS)₄(imd)₂]·4H₂O}_n kompleksi (1)

(1) kompleksinin kristal yapısı Şekil 3.1' de, bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) Tablo 3.2' de, hidrojen bağları Tablo 3.3'de verilmiştir.

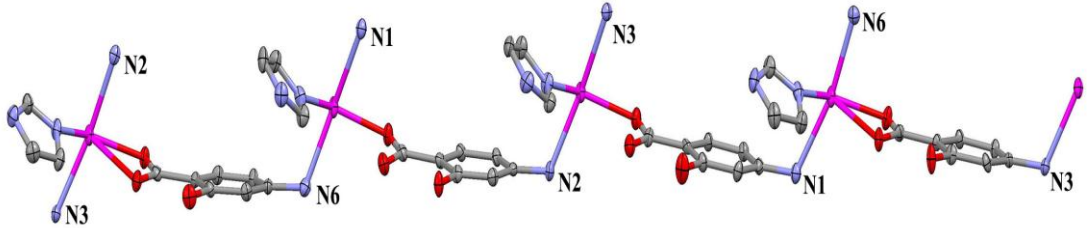
Polimerik yapı [Cd₂(PAS)₄(imd)₂]·4H₂O kompleksinde Cd(II) iyonu imidazol ligantına ait azot atomu, PAS ligantının karboksil oksijenleri (O1, O10) ve amin grubunun azot atomu (N2, N3) tarafından koordine edilmektedir.

Komplekste farklı bağlanma moduna sahip iki PAS ligantı olduğu belirlendi. Asimetrik birimde Cd(II) iyonuna PAS ligantlarından biri karboksilat oksijen atomlarından (O1-O2) çift dişli ve diğeri karboksilat oksijeninden (O10) tek dişli olarak bağlanmaktadır. Her iki PAS ligantı da amin grubuna ait azot atomu (N2, N3) ile Cd(II) iyonuna köprü ligant şeklinde bağlanarak 2 boyutlu polimerik yapı oluşturmaktadır. Cd(II) iyonu etrafındaki koordinasyonun [CdO₃N₃] şeklinde şapkalı bozunmuş üçgen çift piramit geometride olduğu belirlenmiştir.

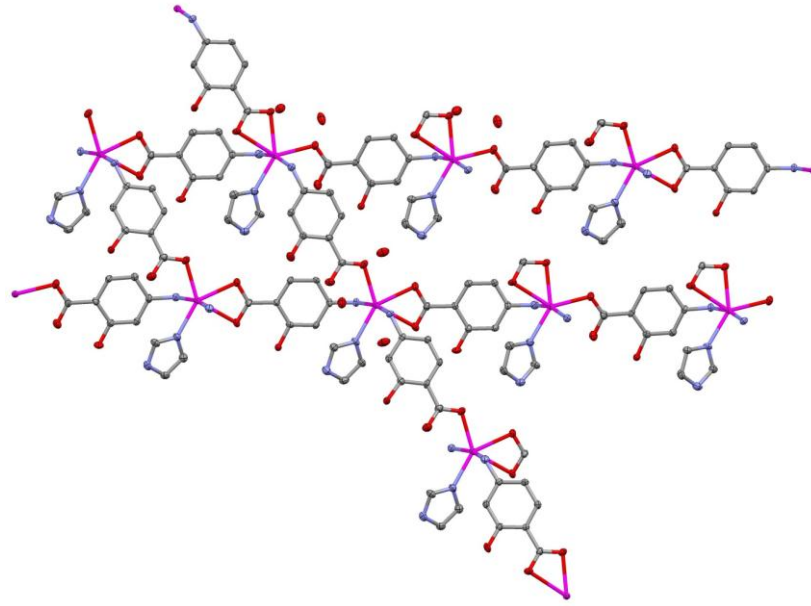


Şekil 3.1 $[\text{Cd}_2(\text{PAS})_4(\text{imd})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1) Kompleksinin moleküler yapısı

Yapıdaki Cd(II) etrafındaki üçgen çift piramit esaslı geometri üçgen düzlemde imidazol azotu (N4) ve PAS ligantlarına ait iki karboksilat oksijenlerinin (O1 ve O10) Cd(II) iyonuna koordine olmasıyla tamamlanmaktadır. Üçgen çiftpiramidin aksiyel pozisyonlarında amin azotlarından koordine olan iki PAS ligantı yer alırken; üçgen düzleminde yer alan, oksijen atomlarından yapıya koordine olan PAS ligantları amin grubuna ait azot atomları ile ilgili simetride Cd–imd birimlerine koordine olarak merdiven şeklinde birbirine çapraz uzanan iki polimerik zincir oluşturmaktadır (Şekil 3.2, 3.3).

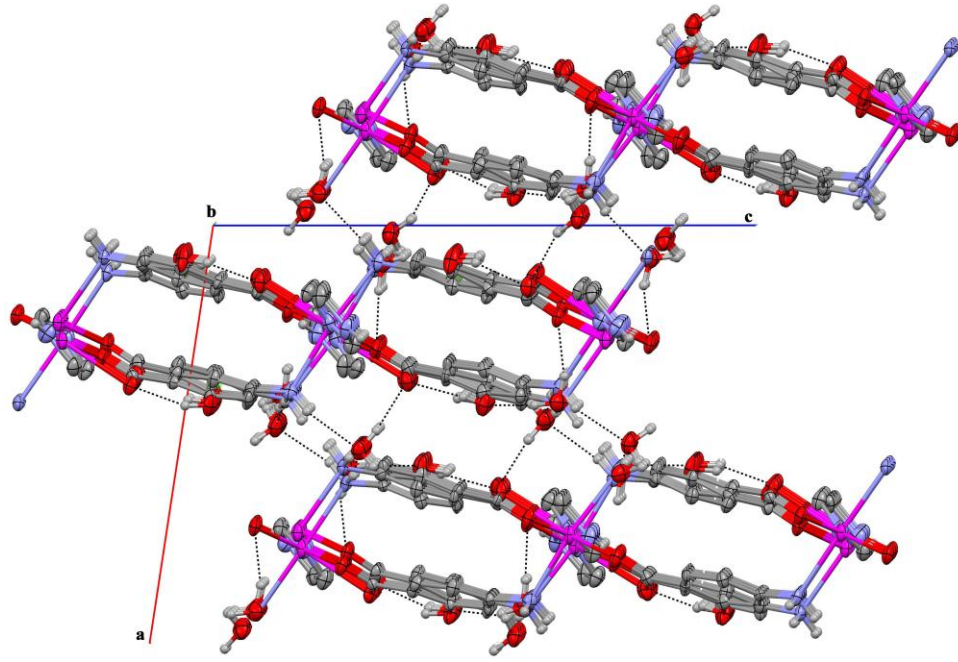


Şekil 3.2 $[\text{Cd}_2(\text{PAS})_4(\text{imd})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1) Kompleksinde polimerik yapının oluşumu



Şekil 3.3 $[Cd_2(PAS)_4(imd)_2] \cdot 4H_2O$ (1) Kompleksinde iki boyutlu polimerik zincirlerin oluşumu

Katı fazda polimerik zincirlerin bc düzlemine paralel uzandıkları belirlendi. Kompleksin kristal paketlenmesinin hidrojen bağı ve $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri ile meydana geldiği gözlenmiştir. PAS ligantının OH grubu, karboksil grubu ile molekül içi hidrojen bağı oluşturmaktadır ($O12-H12 \cdots O11$, $O6-H6 \cdots O5$, $O9-H9 \cdots O7$, $O3-H3 \cdots O2$). Yapıda bulunan su molekülleri PAS ligantının oksijen ve azot atomları ile hidrojen bağları oluşturarak kristal yapı içerisinde yer almaktadırlar. Bu su molekülleri bc düzlemine paralel uzanan iki boyutlu polimerik zincirleri a ekseni doğrultusunda $N-H \cdots O$ ve $O-H \cdots O$ hidrojen bağları ile birbirlerine bağlayarak üç boyutlu yapının oluşumuna katkıda bulunmaktadır ($N3-H3A \cdots O13$, $N2-H2A \cdots O14$, $O14-H14B \cdots O10$, $N6-H6B \cdots O15$, $O16-H16A \cdots O4$, $O16-H16B \cdots O12$). Ayrıca PAS ligantının fenil halkaları arasındaki $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri de ($Cg1-Cg1^2$, $Cg2-Cg3^8$, $Cg3-Cg2^5$) polimerik zincirin a ekseni boyunca istiflenmesinde rol oynamaktadır (Şekil 3.4) (Tablo 3.2).



Şekil 3.4 $[\text{Cd}_2(\text{PAS})_4(\text{imd})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1) Kompleksinin birim hücre istiflenmesi

Tablo 3.2 (1) Kompleksinin Seçilmiş Bağ Uzunlukları ve Açılıarı

Bağ	Uzunluk(Å)	Bağ	Açı(°)	Bağ	Açı(°)
C22–O11	1,279(7)	O2–C1–O1	119,6(6)	O4 ⁶ –Cd2–O8 ⁴	81,96(18)
C24–O12	1,361(7)	O10–C22–O11	120,5(7)	O4 ⁶ –Cd2–N1 ⁵	86,53(18)
C26–N6	1,410(8)	N4–C29–N5	112,0(7)	O4 ⁶ –Cd2–O7 ⁴	134,05(15)
Cd1–O2	2,550(4)	N7–C32–N8	111,4(6)	O4 ⁶ –Cd2–N6	99,10(17)
Cd1–O1	2,344(4)	O4–C8–O5	121,4(6)	N6–Cd2–N1 ⁵	170,4(2)
Cd1–N2	2,510(6)	O1–Cd1–O2	53,27(14)	N6–Cd2–O7 ⁴	89,90(16)
Cd1–N4	2,211(6)	O1–Cd1–N2	103,87(18)	N7–Cd2–O8 ⁴	143,81(18)
Cd1–N3	2,438(6)	O1–Cd1–N3	88,59(19)	N7–Cd2–N1 ⁵	83,98(19)
Cd1–O10	2,248(4)	N2–Cd1–O2	96,03(17)	N7–Cd2–O7 ⁴	90,98(17)
Cd2–O84	2,339(4)	N4–Cd1–O2	90,17(17)	N7–Cd2–O4 ⁶	134,23(18)
Cd2–N15	2,499(5)	N4–Cd1–O1	143,09(18)	N7–Cd2–N6	86,53(19)
Cd2–O74	2,573(4)	N4–Cd1–N2	82,63(18)	C5–N1–Cd2 ²	114,2(4)
Cd2–O46	2,266(4)	N4–Cd1–N3	87,12(19)	C12–N2–Cd1	115,9(4)
Cd2–N7	2,219(6)	N4–Cd1–O10	134,35(19)	C19–N3–Cd1	116,4(4)
N1–Cd2 ²	2,499(5)	N3–Cd1–O2	91,06(17)	C29–N4–Cd1	130,1(5)

Tablo 3.2 (devam)

Bağ	Uzunluk(Å)	Bağ	Açı(°)	Bağ	Açı(°)
N6–Cd2	2,461(6)	N3–Cd1–N2	167,5(2)	C31–N4–Cd1	124,6(4)
O1–C1	1,276(7)	O10–Cd1–O2	135,03(16)	C26–N6–Cd2	117,1(4)
O10–C22	1,265(7)	O10–Cd1–O1	82,56(18)	C34–N7–Cd2	124,7(4)
O2–C1	1,271(7)	O10–Cd1–N2	85,85(18)	C32–N7–Cd2	130,1(5)
O3–C3	1,360(7)	O10–Cd1–N3	96,36(18)	C1–O1–Cd1	97,7(4)
O4–C8	1,256(7)	O8 ⁴ –Cd2–N1 ⁵	100,99(17)	C22–O10–Cd1	113,8(4)
O4–Cd23	2,266(4)	O8 ⁴ –Cd2–O7 ⁴	53,32(13)	C1–O2–Cd1	88,3(4)
O5–C8	1,276(7)	O8 ⁴ –Cd2–N6	87,57(18)	C8–O4–Cd2 ³	111,5(4)
O6–C10	1,346(7)	N1 ⁵ –Cd2–O7 ⁴	91,74(16)	C15–O7–Cd2 ¹	86,8(4)
O7–C15	1,273(7)			C15–O8–Cd2 ¹	97,6(4)
O7–Cd2 ¹	2,573(4)	$^1_{1/2-X,-1/2+Y,1/2-Z}$ $^2_{+X,+Y,-1+Z}$ $^3_{1/2-X,-1/2+Y,3/2-Z}$		$^4_{1/2-X,1/2+Y,1/2-Z}$ $^5_{+X,+Y,1+Z}$ $^6_{1/2-X,1/2+Y,3/2-Z}$	
O8–C15	1,272(7)				
O8–Cd2 ¹	2,339(4)				
O9–C17	1,340(7)				

Tablo 3.3 (1) Bileşiğinin Moleküller Arası Etkileşimleri

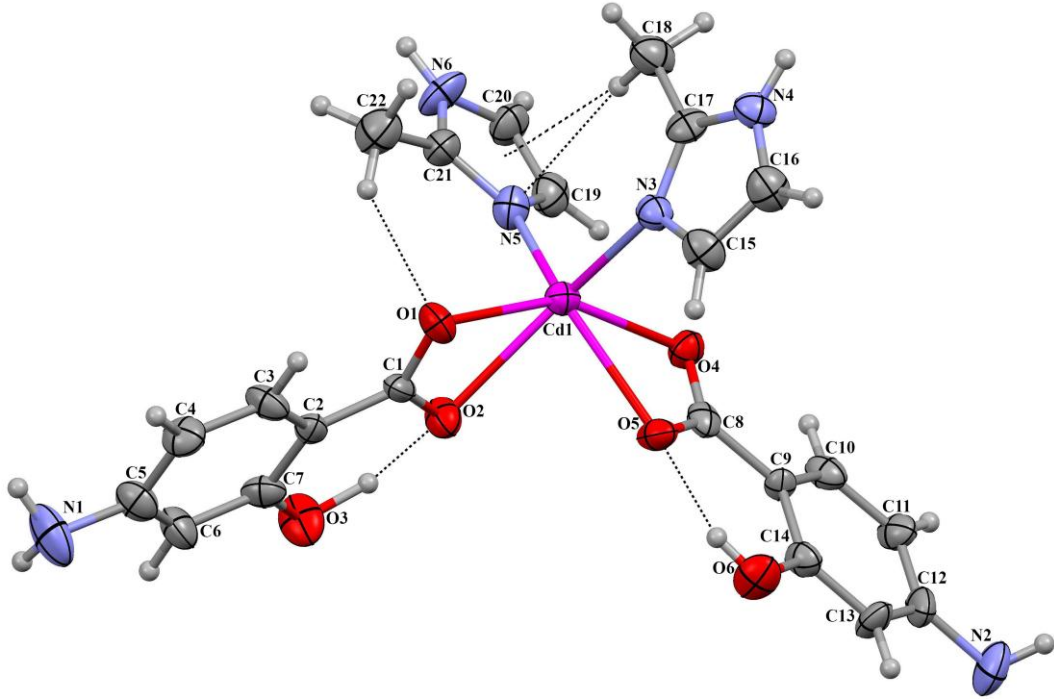
Hidrojen Bağı geometrisi				
D–H...A	d(D–H)/Å	d(H–A)/Å	d(D–A)/Å	D–H...A/°
O6–H6–O5	0,82	1,83	2,551(7)	146,4
O9–H9–O7	0,82	1,86	2,574(7)	145,4
O3–H3–O2	0,82	1,81	2,544(7)	148,2
N1–H1A–O16 ¹	0,90	2,23	3,017(8)	145,7
N1–H1B–O14 ²	0,90	2,16	3,046(6)	166,2
N2–H2A–O14	0,90	2,24	3,033(7)	147,1
N2–H2B–O16 ³	0,90	2,14	3,031(7)	168,2
N3–H3A–O13	0,90	2,09	2,987(8)	177,4
N3–H3B–O15 ⁴	0,90	2,10	2,961(7)	160,4
O13–H13A–O6 ¹	0,85	2,07	2,758(7)	138,1
O13–H13B–O5 ⁵	0,85	1,99	2,782(8)	154,1

Tablo 3.3 (devam)

Hidrojen Bağı geometrisi				
D-H...A	d(D-H)/Å	d(H-A)/Å	d(D-A)/Å	D-H...A/°
N5-H5-O1 ⁶	0,86	1,94	2,777(7)	163,7
C30-H30-O10 ⁶	0,93	2,60	3,172(8)	120,4
O14-H14A-O9 ¹	0,85	1,99	2,821(7)	165,8
O14-H14B-O10	0,85	2,18	2,933(7)	147,9
O12-H12-O11	0,82	1,84	2,555(7)	145,2
N6-H6B-O15	0,90	2,09	2,981(8)	168,9
N6-H6C-O13 ⁴	0,90	2,09	2,954(7)	161,1
O15-H15A-O3 ¹	0,85	2,05	2,764(7)	141,7
O15-H15B-O11 ⁴	0,85	1,91	2,753(8)	170,6
N8-H8-O8 ⁷	0,86	1,94	2,789(7)	168,5
O16-H16A-O4	0,85	2,18	2,936(7)	147,2
O16-H16B-O12	0,85	1,97	2,812(7)	169,5
Cg1-Cg1 ²			3,582(4)	0
Cg2-Cg3 ⁸			3,781(4)	8,6(3)
Cg3-Cg2 ⁵			3,782(4)	8,6(3)
¹ 1/2-X,1/2+Y,1/2-Z ² -X,1-Y,-Z ³ -1/2+X,1/2-Y,-1/2+Z ⁴ 1-X,1-Y,1-Z Cg1: C2-C3-C4-C5-C6-C7 Cg2: C9-C10-C11-C12-C13-C14		⁵ 1/2+X,1/2-Y,-1/2+Z ⁶ 1/2-X,-1/2+Y,1/2-Z ⁷ +X,+Y,1+Z ⁸ 1/2+X,1/2-Y,1/2+Z Cg3: C16-C17-C18-C19-C20-C21		

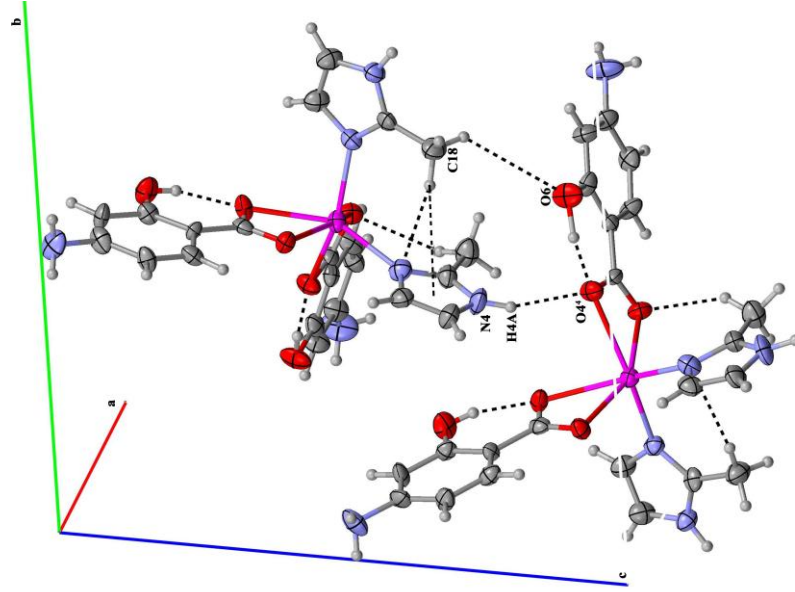
3.1.2 [Cd(PAS)₂(2Mimd)₂] kompleksi (2)

[Cd(PAS)₂(2Mimd)₂] kompleksinin kristal yapısı Şekil 3.5.'de, bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) Tablo 3.4' de, hidrojen bağları Tablo 3.5' de verilmiştir.



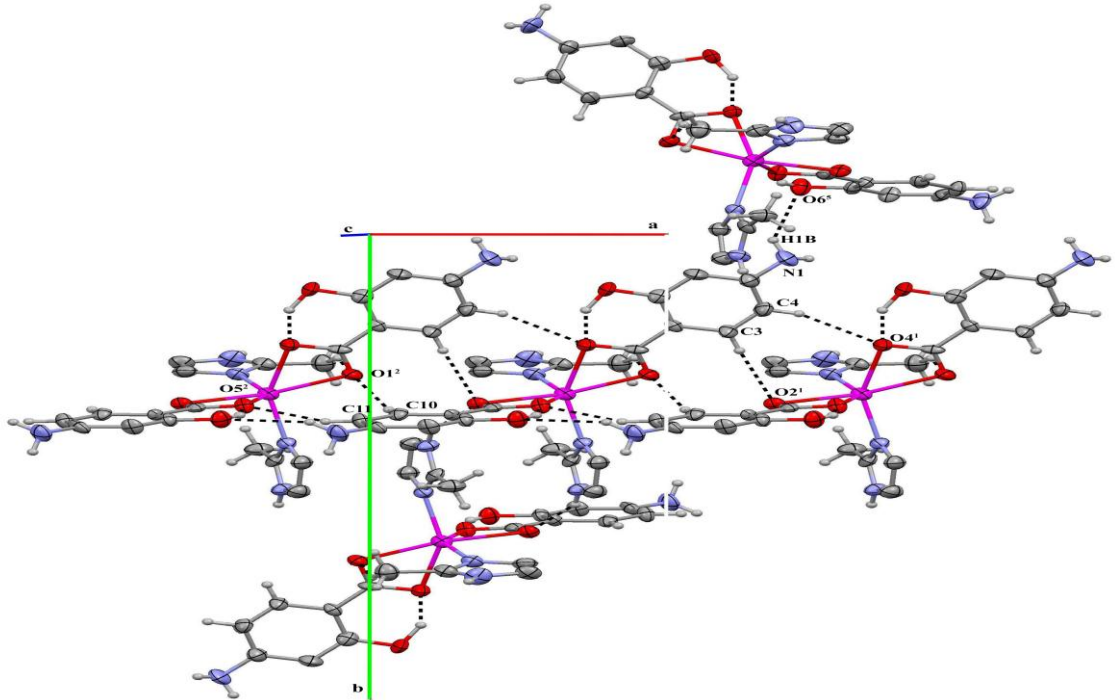
Şekil 3.5 $[\text{Cd}(\text{PAS})_2(2\text{Mimd})_2]$ (2) Kompleksinin moleküler yapısı

$[\text{Cd}(\text{PAS})_2(2\text{Mimd})_2]$ kompleksinin mononükleer yapıları olduğu, PAS ligantlarının karboksil grubu oksijenlerini kullanarak Cd(II) iyonuna iki dişli olarak bağlandığı belirlendi. 2Mimd ligantlarının azot atomu (N3, N5) üzerinden metale koordine oldukları görüldü. PAS ligantlarının OH grubunun karboksil grubu ile molekül içi hidrojen bağı yaptığı belirlendi ($\text{O3-H3}\cdots\text{O2}$, $\text{O6-H6}\cdots\text{O5}$). 2Mimd ligantlarından bir tanesi metil grubu (C18) hidrojenlerinden birini kullanarak diğer 2Mimd ligantının azot atomu (N5) ile, diğer 2Mimd ligantı ise metil grubu (C22-H22B) hidrojenlerinden birini kullanarak PAS ligantının karboksil grubu oksijenlerinden biri (O1) ile molekül içi hidrojen bağı yapmaktadır. Ayrıca asimetric birimde iki imidazol halkası arasında $\text{C-H}\cdots\pi$ etkileşimi ($\text{C18-H18A}\cdots\text{Cg2}$) belirlenmiştir. PAS ligantlarından biri C3 ve C4 atomları aracılığı ile $1+x,y,z$ simetrisindeki, diğeri ise C11 ve C12 atomları aracılığı $-1+x,y,z$ simetrisindeki kompleks birimin karboksil grubu oksijenleri arasında moleküller arası hidrojen bağı oluşturmakta ve a ekseni boyunca polimerik molekül zincirleri oluşturmaktadır (Şekil 3.6).



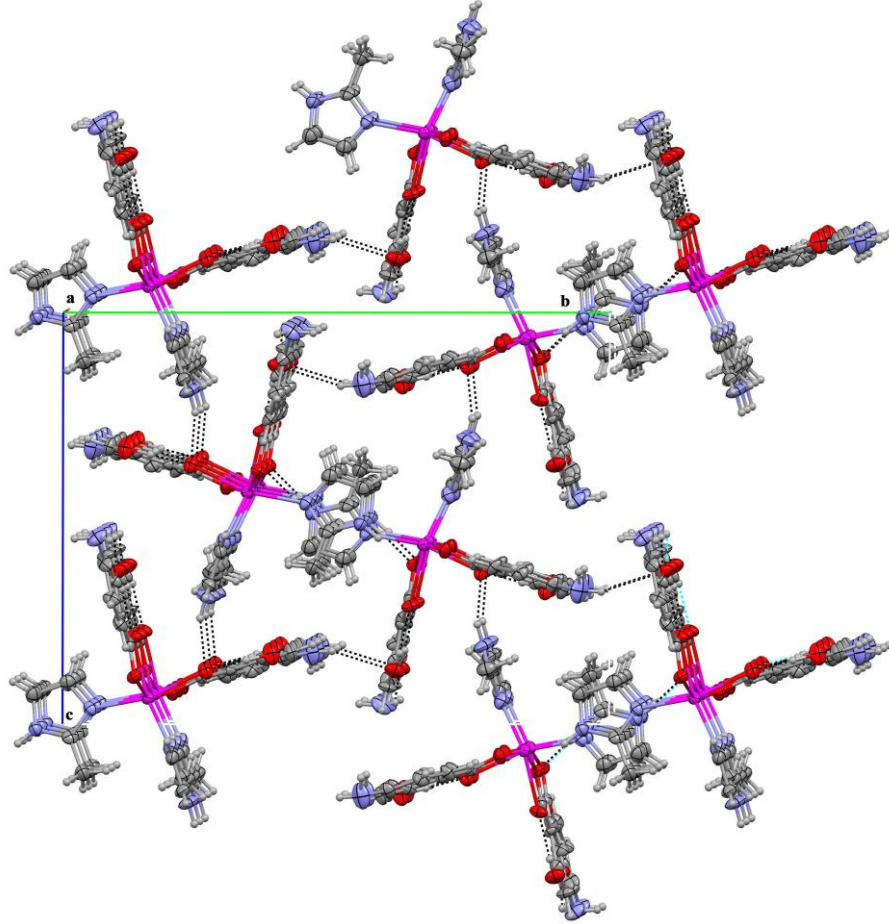
Şekil 3.6 $[\text{Cd}(\text{PAS})_2(2\text{Mimd})_2]$ (2) Kompleksinin hidrojen bağları

PAS liganının amin grubundaki N1 atomu H1B atomunu kullanarak 2-x,-1/2+y,1/2-z simetrisindeki PAS liganının hidroksil oksijeni (O6^5) ile hidrojen bağı oluşturarak b eksenine yönünde polimerik molekül zincirleri oluşturmaktadır. 2Mimd liganların birinin N4-H4A atomu ile 1-x,1-y,1-z simetrisindeki kompleks birimin O4^4 (PAS liganının karboksil grubu oksijeni) arasında oluşan hidrojen bağı b yönünde polimerik molekül zincirleri oluşumuna katkı sağlamaktadır (Şekil 3.7).



Şekil 3.7 $[\text{Cd}(\text{PAS})_2(2\text{Mimd})_2]$ (2) Kompleksinin b eksenine yönündeki molekül zinciri

Asimetrik birimdeki 2Mimd halkasının N6-H6A atomu $x,1/2-y,1/2+z$ simetrisindeki kompleks birimdeki PAS ligantının karboksil oksijenlerinden biri ile ($O2^3$) hidrojen bağı oluşturarak c eksenı yönünde polimerik zincir oluşturmaktadır. Böylece moleküller arası hidrojen bağları ile 3 boyutlu supramoleküler düzenlenme göstermektedir (Şekil 3.8).



Şekil 3.8 [Cd(PAS)₂(2Mimd)₂] (2) Kompleksinin birim hücre paketlenmesi

Tablo 3.4 (2) Kompleksinin Seçilmiş Bağ Uzunlukları ve Açılıarı

Bağ	Uzunluk(Å)	Bağ	Açı(°)	Bağ	Açı(°)
C7-O3	1,369(12)	O1-C1-O2	117,3(10)	O2-Cd1-C8	92,7(3)
Cd1-O5	2,424(6)	N4-C17-N3	108,6(10)	N3-Cd1-O5	90,5(3)
Cd1-O4	2,367(6)	N5-C21-N6	110,9(10)	N3-Cd1-O4	94,0(3)
Cd1-O1	2,307(7)	O5-C8-O4	120,7(9)	N3-Cd1-O1	100,7(3)
Cd1-O2	2,447(8)	O5-Cd1-O2	81,6(2)	N3-Cd1-O2	151,3(3)

Tablo 3.4 (devam)

Bağ	Uzunluk(Å)	Bağ	Açı(°)	Bağ	Açı(°)
Cd1-N3	2,249(9)	O5-Cd1-C8	27,5(3)	N3-Cd1-C8	92,7(3)
Cd1-N5	2,207(9)	O4-Cd1-O5	55,1(2)	N5-Cd1-O5	142,6(3)
Cd1-C8	2,755(9)	O4-Cd1-O2	103,6(2)	N5-Cd1-O4	90,5(3)
O1-C1	1,267(11)	O4-Cd1-C8	27,6(3)	N5-Cd1-O1	105,9(3)
O2-C1	1,306(11)	O1-Cd1-O5	102,2(2)	N5-Cd1-O2	94,7(3)
O4-C8	1,280(11)	O1-Cd1-O4	153,3(2)	N5-Cd1-N3	107,9(3)
O5-C8	1,271(11)	O1-Cd1-O2	55,0(2)	O1-Cd1-C8	128,4(3)
O6-C14	1,380(11)				

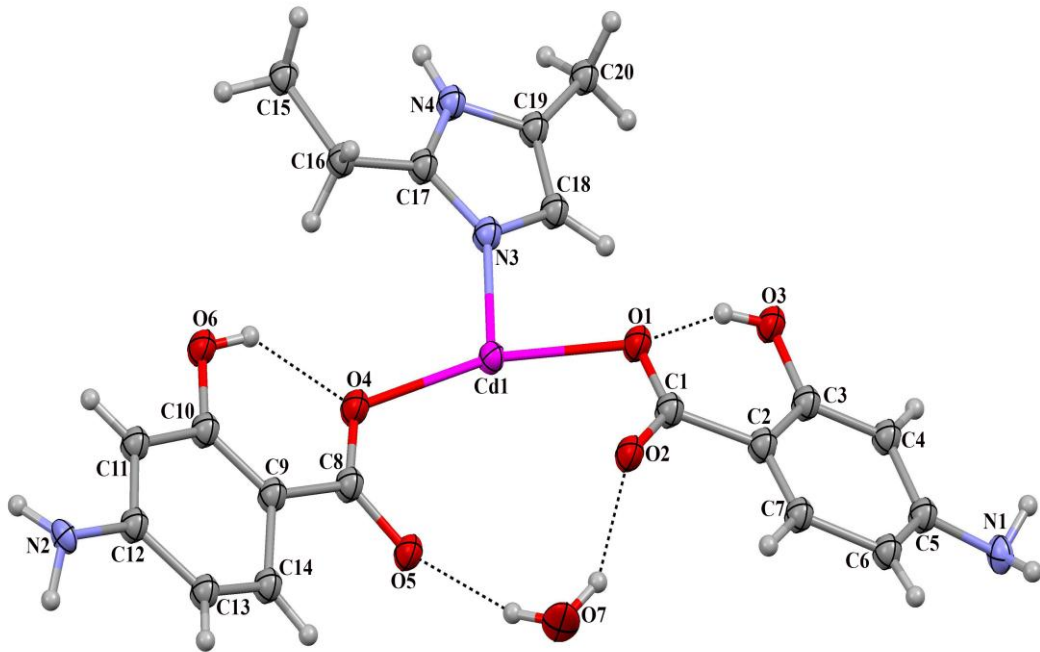
Tablo 3.5 (2) Bileşiğinin Hidrojen Bağı Geometrisi

Hidrojen Bağı geometrisi				
D-H...A	d(D-H)/Å	d(H-A)/Å	d(D-A)/Å	D-H...A/°
O6-H6-O5	0,82	1,82	2,53(8)	148,1
C4-H4-O2 ¹	0,93	2,55	3,412(13)	153,5
N2-H2A-O6 ²	0,87	2,64	3,369(11)	143,2
C11-H11-O5 ²	0,93	2,57	3,432(13)	155,1
N6-H6A-O2 ³	0,86	2,14	2,955(10)	159,2
N4-H4A-O4 ⁴	0,86	2,05	2,835(11)	151,4
C10-H10-O1 ²	0,93	2,55	3,414(13)	154,0
C3-H3A-O4 ¹	0,93	2,53	3,399(14)	155,8
C18-H18A-N5	0,96	2,58	3,486(14)	157,9
C22-H22B-O1	0,96	2,56	3,403(13)	146,1
N1-H1B-O6 ⁵	0,88	2,55	3,239(14)	136,3
O3-H3-O2	1,10(12)	1,57(12)	2,585(12)	150(10)
¹ 1+X,+Y,+Z		⁴ 1-X,1-Y,1-Z		
² -1+X,+Y,+Z		⁵ 2-X,-1/2+Y,1/2-Z		
³ +X,1/2-Y,1/2+Z				

3.1.3. {[Cd(PAS)₂(2E4Mimd)]·H₂O}_n kompleksi (3)

{[Cd(PAS)₂(2E4Mimd)]·H₂O}_n kompleksinin kristal yapısı Şekil 3.9.'da, bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) Tablo 3.6' de, hidrojen bağları Tablo 3.7'de verilmiştir.

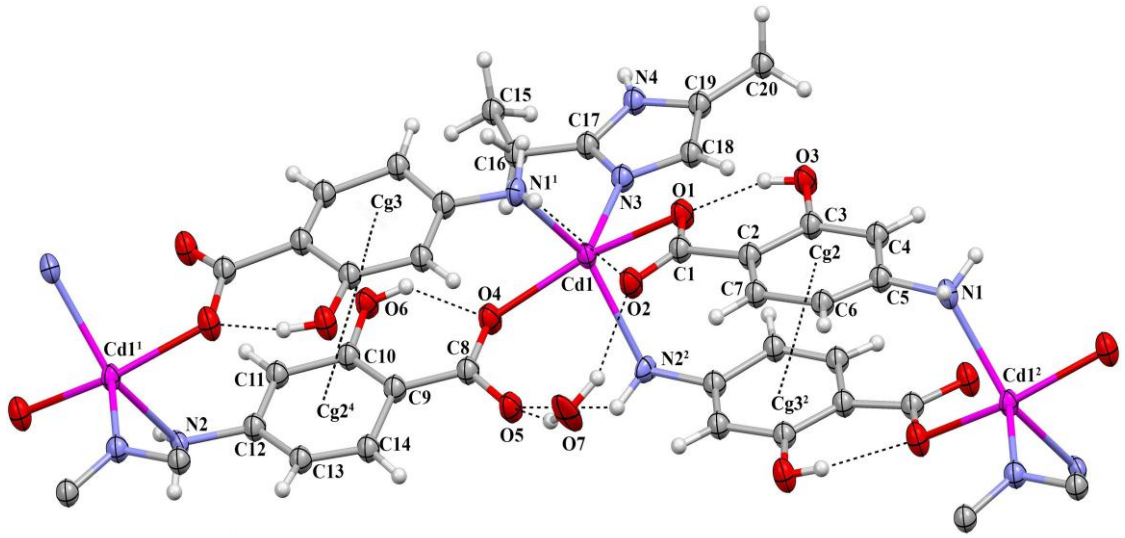
(3) kompleksinin asimetrik biriminde 2E4Mimd halka azotu ile Cd(II) iyonuna tek dişli koordine olarak [Cd(2E4Mimd)] birimlerini oluşturmaktadır.



Şekil 3.9 {[Cd(PAS)₂(2E4Mimd)]·H₂O}_n (3) Kompleksinin asimetrik birimi

(3) kompleksinde PAS ligantları tek dişli olarak karboksil grubundaki oksijen atomlarından (O1 ve O4) [Cd(2E4Mimd)] kompleks birimlerine bağlanmaktadır (Şekil 3.9). Asimetrik birimdeki PAS ligantlarının amin azotları (N1¹, N2²) ilgili simetrideki kompleks birimlere bağlanarak polimerik yapıyı oluşturmaktadır (Şekil 3.10). Cd(II) etrafındaki 5 koordinasyonlu yapı -1/2+x, 3/2-y, -1/2+z ve 1/2+x, 3/2-y, 1/2+z simetrisinde yer alan PAS ligantlarının amin azotları ile tamamlanmaktadır (Şekil 3.10). Cd(II) etrafındaki geometri bozulmuş karepiramit olarak belirlenmiştir. Karepiramit düzlem kısmı iki PAS ligantının karboksilik asit oksijen atomları (O1,

O4) ve ilgili simetride yer alan iki PAS ligantının amin azotu (N1¹, N2²) tarafından oluşturulmaktadır. 2E4Mimd ligantı ise karepiramidin aksiyel pozisyonunda yer almaktadır. Böylece Cd(II) etrafında birbirine paralel ve zıt yönlenmiş iki adet PAS ligantı bulunmaktadır (Şekil 3.10). Polimerik yapı ac düzlemi boyunca b eksenine paralel uzanmaktadır. Birbirine paralel ve zıt yönlenmiş PAS ligantlarının fenil halkaları arasında $\pi \cdots \pi$ etkileşimi (Cg2-Cg3², Cg3-Cg2⁴) belirlenmiştir (Şekil 3.10). PAS ligantlarının OH grubu karboksil oksijenleri ile molekül içi hidrojen bağı (O6-H6 \cdots O4, O3-H3 \cdots O1) yapmakta, koordinasyona katılmamaktadır.

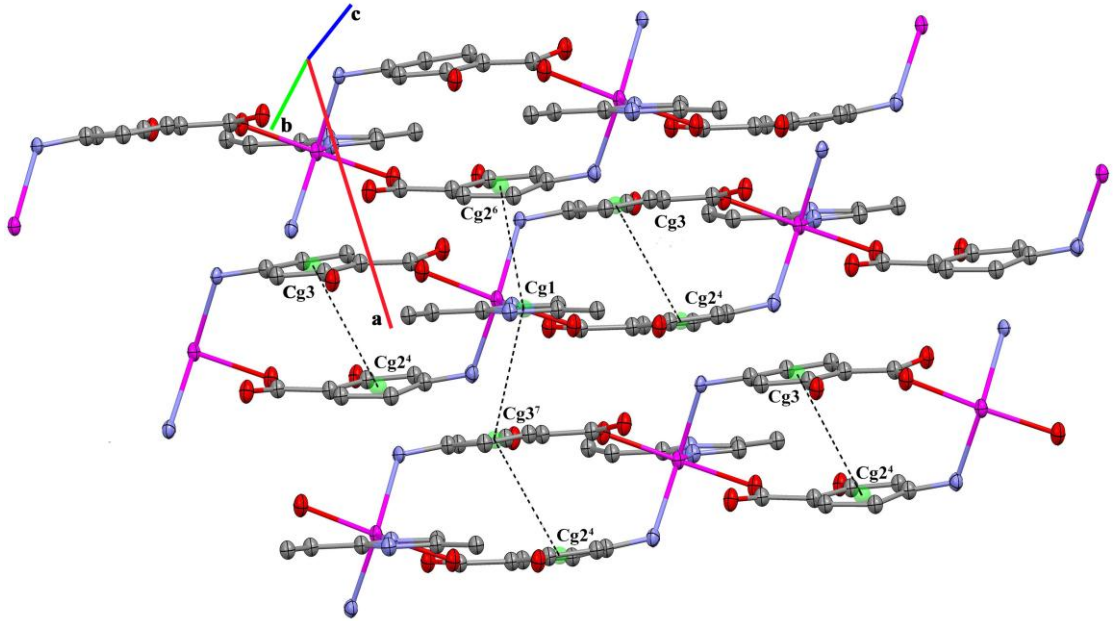


Şekil 3.10 {[Cd(PAS)₂(2E4Mimd)]·H₂O}_n (**3**) Kompleksinin pas ligantları arasındaki $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri

Su molekülü PAS ligantlarının koordinasyona katılmayan karboksilik asit oksijenleri ile hidrojen bağı yaparak yapıda yer almaktadır (Şekil 3.10). 2E4Mimd halkasının azot atomu (N4-H4A) su molekülü (O7⁵) ile hidrojen bağı oluşturarak b eksen yönündeki polimerik yapıları birbirine bağlamaktadır. PAS ligantlarının amin azotları komşu birimdeki PAS ligantının OH oksijeni ile hidrojen bağı oluşturarak polimerik yapıları b eksen yönünde birbirine bağlamaktadır (Şekil 3.11).

Ayrıca ilgili simetrideki aromatik halkalar arasında oluşan $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri ac düzlemi boyunca uzanan polimer birimleri birbirine bağlamaktadır (Cg1-Cg2⁶, Cg1-Cg3⁷, Cg3-Cg1⁶). Böylece tek boyutlu polimerik birimlerin hidrojen bağları ve

$\pi \cdots \pi$ etkileşimleri ile birbirine bağlanması sonucu 3 boyutlu supramoleküler yapı oluşmaktadır (Şekil 3.10, 3.11).



Şekil 3.11 {[Cd(PAS)₂(2E4Mimd)]·H₂O}_n (3) Kompleksinin $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri

Tablo 3.6 (3) Kompleksinin Seçilmiş Bağ Uzunlukları ve Açıları.

Bağ	Uzunluk(Å)	Bağ	Açı(°)
C17–N3	1,3894(11)	O2–C1–O1	123,8(14)
C18–N3	1,3903(11)	N4–C17–N3	109,2(6)
Cd1–O1	2,282(13)	O4–C8–O5	121,1(13)
Cd1–O4	2,285(12)	O1–Cd1–O4	165,6(2)
Cd1–N1 ¹	2,336(16)	O1–Cd1–N1 ¹	88,3(5)
Cd1–N2 ²	2,391(15)	O1–Cd1–N2 ²	91,0(5)
Cd1–N3	2,173(7)	O4–Cd1–N1 ¹	89,4(5)
N1–Cd1 ²	2,336(16)	O4–Cd1–N2 ²	83,2(5)
N2–Cd1 ¹	2,391(15)	N1 ¹ –Cd1–N2 ²	146,8(3)
N4–C19	1,3901(11)	N3–Cd1–O1	83,9(3)
N4–C17	1,3889(11)	N3–Cd1–O4	110,2(4)
O1–C1	1,292(19)	N3–Cd1–N1 ¹	109,5(5)
O2–C1	1,179(18)	N3–Cd1–N2 ²	103,4(4)
O3–C3	1,35(2)	C5–N1–Cd1 ²	122,3(12)

Tablo 3.6 (devam)

Bağ	Uzunluk(Å)	Bağ	Açı(°)
O4-C8	1,271(19)	C12-N2-Cd1 ¹	119,2(11)
O5-C8	1,312(18)	C1-O1-Cd1	105,0(10)
O6-C10	1,36(2)	C8-O4-Cd1	115,9(10)
¹ 1/2+X,-1/2+Y,1+Z;		² 1/2+X,3/2-Y,1/2+Z	

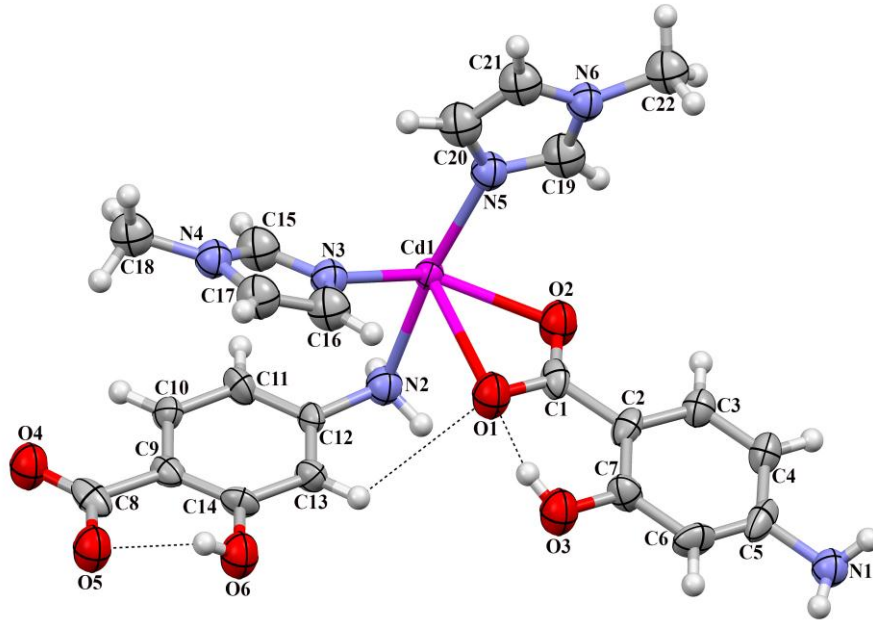
Tablo 3.7 (3) Bileşiğinin Moleküller Arası Etkileşimleri

Hidrojen Bağı geometrisi				
D-H...A	d(D-H)/Å	d(H-A)/Å	d(D-A)/Å	D-H...A/°
O6-H6-O4	0,82	1,96	2,628(17)	138,4
O3-H3-O1	0,82	1,68	2,442(19)	152,9
N1-H1A-O6 ³	0,90	2,12	2,99(2)	163,3
N1-H1B-O2 ²	0,90	2,37	2,947(18)	121,9
N2-H2A-O3 ⁴	0,90	2,12	2,98(2)	159,5
N2-H2B-O5 ¹	0,90	2,32	2,989(18)	130,6
N4-H4A-O7 ⁵	0,86	1,95	2,752(10)	154,3
O7-H7A-O2	0,85	1,96	2,736(17)	151,5
O7-H7B-O5	0,85	1,99	2,81(2)	163,4
Cg1-Cg2 ⁶			3,727(9)	8,5(8)
Cg1-Cg3 ⁷			3,834(9)	6,2(8)
Cg2-Cg3 ²			3,884(11)	2,0(10)
Cg3-Cg1 ⁶			3,832(9)	6,2(8)
Cg3-Cg2 ⁴			3,885(11)	2,0(10)
¹ 1/2+X,-1/2+Y,1+Z; ² 1/2+X,3/2-Y,1/2+Z		³ -1/2+X,-1/2+Y,-1+Z; ⁴ -1/2+X,3/2-Y,-1/2+Z		⁵ +X,1+Y,+Z ⁶ X,1-Y,-1/2+Z ⁷ X,1-Y,1/2+Z

3.1.4 {[Cd(PAS)₂(NMimd)₂]}_n kompleksi (4)

{[Cd(PAS)₂(NMimd)₂]}_n kompleksinin kristal yapısı Şekil 3.12.'de, bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) Tablo 3.82' de, hidrojen bağları Tablo 3.9' da verilmiştir.

(4) Kompleksinin asimetrik birimi iki NMimd ligantı ve iki PAS ligantından oluşmaktadır.

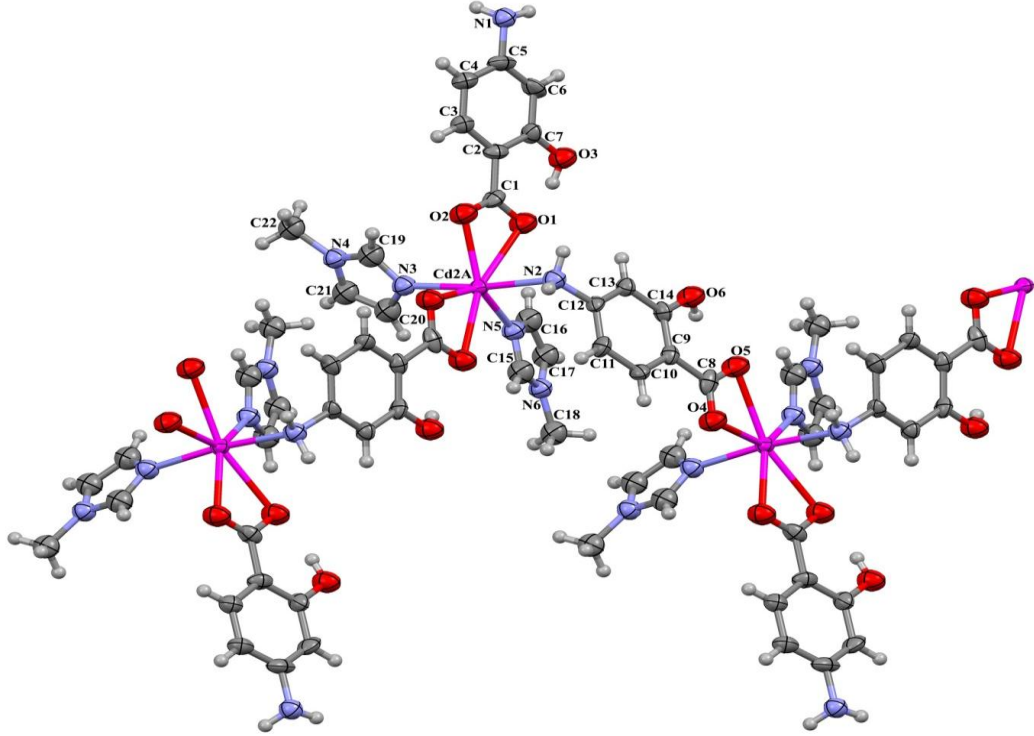


Şekil 3.12 {[Cd(PAS)₂(NMimd)₂]}_n (4) Kompleksinin asimetrik birimi

(4) Bileşiminde NMimd ligantları halka azotundan (N3, N5) metale koordine olmaktadır. Asimetrik birimde iki farklı koordinasyon moduna sahip PAS ligantı yer almaktadır. PAS ligantlarından biri (O1) ve (O2) atomlarından çift dişli olarak metale bağlanırken diğeri amin grubuna ait azot atomundan (N2) bağlanarak polimerik yapı oluşturmak üzere köprü ligantı olarak davranmaktadır (Şekil 3.12, 3.13).

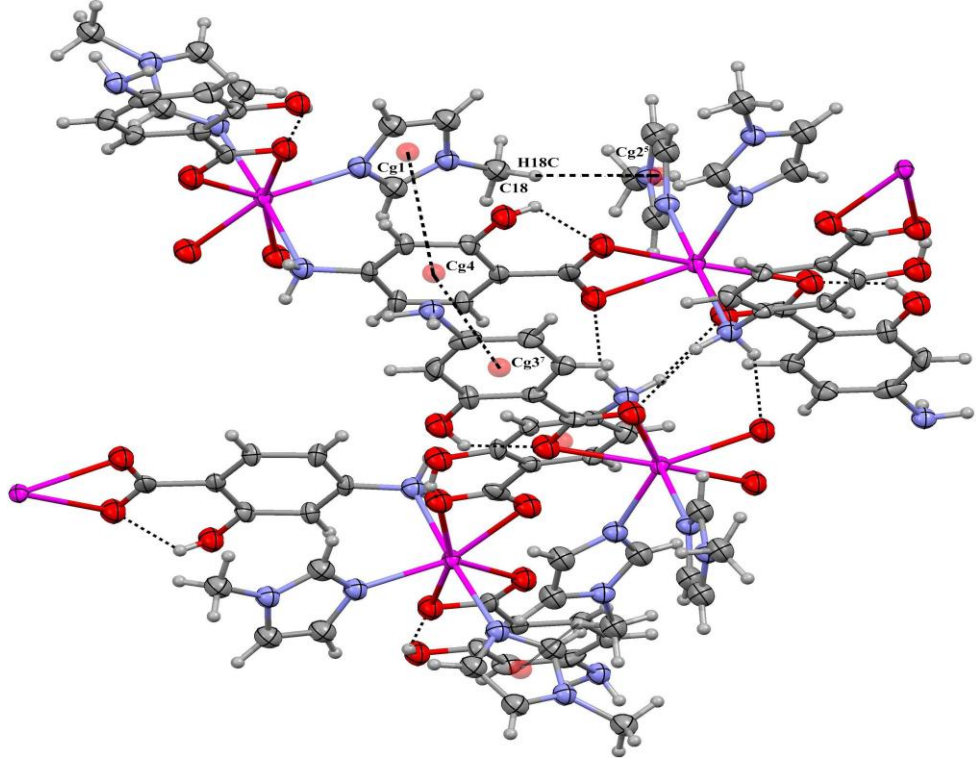
Asimetrik birimde köprü ligantı olarak davranan PAS ligantı [Cd(PAS)(NMimd)₂] kompleks birimine amin azotundan (N2) koordine olmakta

karboksil oksijenleri (O5 ve O4) ile x , $1/2-y$, $1/2+z$ simetrisindeki $[\text{Cd}(\text{PAS})(\text{NMimd})_2]$ kompleks birimine bağlanarak c eksenine yönünde polimerik yapıyı oluşturmaktadır. $[\text{Cd}(\text{PAS})(\text{NMimd})_2]$ kompleks birimindeki PAS ligandı ise N1 atomu ile ilgili simetrideki $[\text{Cd}(\text{PAS})(\text{NMimd})_2]$ kompleks birimine bağlanarak polimerik zinciri uzatmaktadır (Şekil 3.13). PAS ligantlarındaki OH grupları ile karboksilik asit oksijenleri arasında molekül içi hidrojen bağı oluşmaktadır ($\text{O6-H6A}\cdots\text{O5}$, $\text{O3-H3}\cdots\text{O1}$, $\text{C13-H13}\cdots\text{O1}$) (Şekil 3.12).



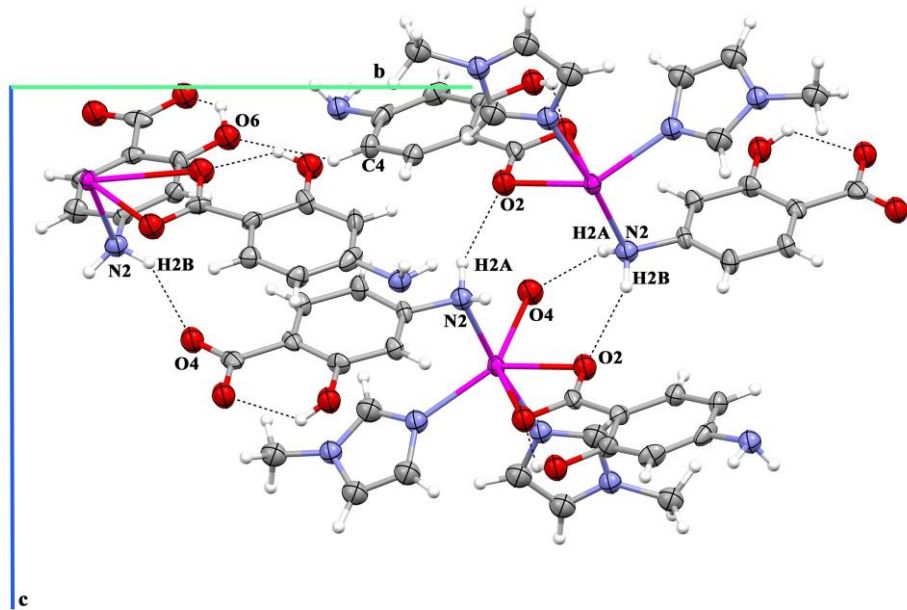
Şekil 3.13 $\{[\text{Cd}(\text{PAS})_2(\text{NMimd})_2]\}_n$ (4) Kompleksinde polimerik zincirlerin oluşumu

Asimetrik birimde NMimd ligantlarından biri ile köprü durumdaki PAS ligantı arasında $\pi\cdots\pi$ etkileşimi ($\text{Cg}1\text{-Cg}4^5$, $\text{Cg}4\text{-Cg}1^6$) belirlendi (Şekil 3.14). PAS ligantının amin azotunun hidrojenleri, ilgili simetrideki PAS ligantının karboksilat oksijenler ile hidrojen bağı ($\text{N}2\text{-H}2\text{A}\cdots\text{O}2^3$, $\text{N}2\text{-H}2\text{B}\cdots\text{O}4^4$) oluşturarak a eksenine yönündeki polimerik zincirleri birbirine bağlamaktadır. Köprü konumundaki PAS ligantının fenil halkası ve ilgili simetrideki imidazol halkası ve köprü durumunda olmayan PAS ligantının fenil halkası arasında $\pi\cdots\pi$ etkileşimi belirlendi ($\text{Cg}3\text{-Cg}4^7$, $\text{Cg}4\text{-Cg}3^7$) (Şekil 3.14). Bu $\pi\cdots\pi$ etkileşimlerinin a eksenine yönündeki polimerik zincirleri birbirine bağladığı görüldü.

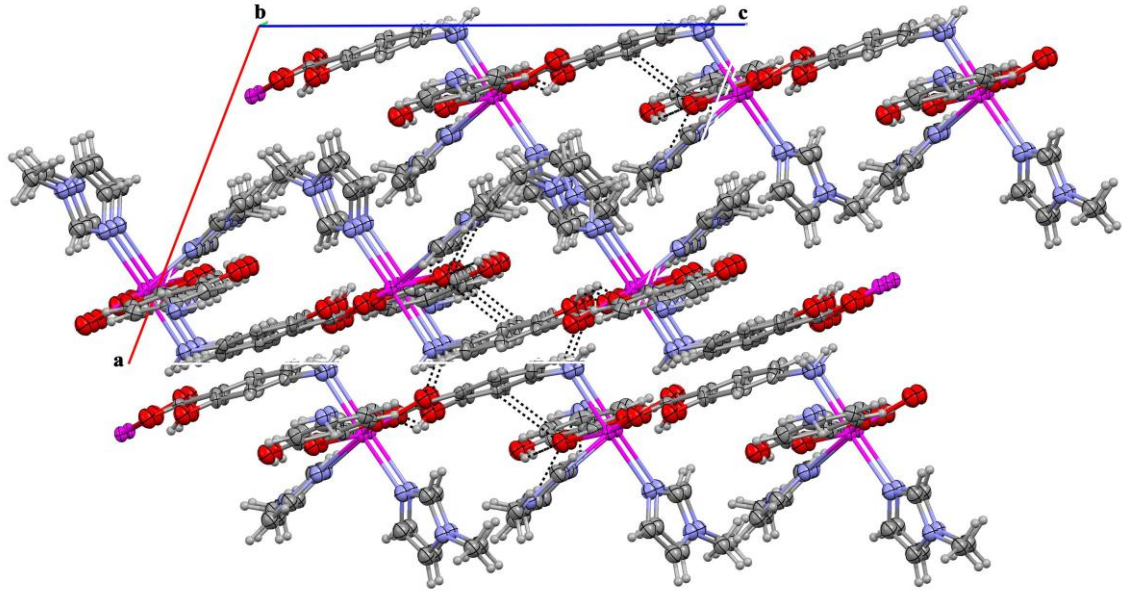


Şekil 3.14 $[\text{Cd}(\text{PAS})_2(\text{NMimd})_2]_n$ (4) Kompleksinde $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri

PAS ligantının amin grubu hidrojenlerinden biri ve fenil halkasının C4 atomu ile ilgili simetrideki PAS ligantının karboksilat oksijeni ($\text{O}2^3$) ve hidroksil oksijeni ($\text{O}4^4$) arasında oluşan hidrojen bağları polimer zincirleri b eksenine doğrultusunda birbirine bağlamaktadır (Şekil 3.15). Böylece üç boyutlu supramoleküler yapı oluşmaktadır (Şekil 3.16).



Şekil 3.15 $[\text{Cd}(\text{PAS})_2(\text{NMimd})_2]_n$ (4) Kompleksinin hidrojen bağları



Şekil 3.16 {[Cd(PAS)₂(NMimd)₂]_n (4) Kompleksinin birim hücre istiflenmesi

Tablo 3.8 (4) Bileşiğinde Seçilmiş Bağ Uzunlukları ve Açıları

Bağ	Uzunluk(Å)	Bağ	Açı(°)	Bağ	Açı(°)
C14–O6	1,299(11)	O2–C1–O1	121,5(9)	O2–Cd1–O5 ¹	140,9(3)
Cd1–N2	2,391(8)	N3–C15–N4	110,8(11)	O2–Cd1–N5	83,2(3)
Cd1–O1	2,643(8)	C17–C16–N3	110,8(11)	N5–Cd1–N2	172,9(3)
Cd1–O4 ¹	2,358(8)	N5–C19–N6	111,4(11)	N5–Cd1–O1	95,9(3)
Cd1–O5 ¹	2,609(8)	O4–C8–O5	121,6(10)	N5–Cd1–O4 ¹	88,1(3)
Cd1–O2	2,334(8)	O4–C8–C9	118,1(10)	N5–Cd1–O5 ¹	97,0(3)
Cd1–N5	2,346(8)	N2–Cd1–O1	79,5(3)	N3–Cd1–N2	95,7(3)
Cd1–N3	2,274(9)	N2–Cd1–O5 ¹	88,6(3)	N3–Cd1–O1	85,9(3)
O1–C1	1,275(12)	O4 ¹ –Cd1–N2	92,0(3)	N3–Cd1–O4 ¹	134,0(3)
O2–C1	1,256(13)	O4 ¹ –Cd1–O1	140,0(3)	N3–Cd1–O5 ¹	82,9(3)
O3–C7	1,334(12)	O4 ¹ –Cd1–O5 ¹	51,9(3)	N3–Cd1–O2	136,0(3)
O4–Cd1 ²	2,358(8)	O5 ¹ –Cd1–O1	162,8(3)	N3–Cd1–N5	89,3(3)
O4–C8	1,252(14)	O2–Cd1–N2	89,7(3)	C1–O1–Cd1	85,6(6)
O5–Cd1 ²	2,609(8)	O2–Cd1–O1	52,2(3)	C8–O4–Cd1 ²	98,6(7)
O5–C8	1,253(12)	O2–Cd1–O4 ¹	89,1(3)	C8–O5–Cd1 ²	86,8(7)
¹ +X,1/2-Y,-1/2+Z			² +X,1/2-Y,1/2+Z		

Tablo 3.9 (4) Bileşiminin Moleküller Arası Etkileşimleri

Hidrojen Bağı geometrisi				
D-H...A	d(D-H)/Å	d(H-A)/Å	d(D-A)/Å	D-H...A°
N2-H2A-O2 ³	0,90	2,14	2,957(13)	151,0
N2-H2B-O4 ⁴	0,90	2,24	3,044(12)	147,8
O3-H3-O1	0,82	1,86	2,551(11)	141,0
O6-H6A-O5	0,82	1,91	2,498(11)	127,7
C18-H18C-Cg2 ⁵	0,93	2,64	3,464(13)	144
Cg1-Cg4 ⁵			3,813(6)	27,3(6)
Cg3-Cg4 ⁷			3,816(6)	1,4(5)
Cg4-Cg1 ⁶			3,813(6)	27,3(6)
Cg4-Cg3 ⁷			3,816(6)	1,4(5)
¹ +X,1/2-Y,-1/2+Z ² +X,1/2-Y,1/2+Z ³ 2-X,1-Y,1-Z		⁴ 2-X,1/2+Y,3/2-Z ⁵ X,3/2-Y,-1/2+Z ⁶ X,3/2-Y,1/2+Z ⁷ -X,1-Y,1-Z		Cg1: N3-C15-N4-C17-C16 Cg2: N5-C19-N6-C21-C20 Cg3: C2-C3-C4-C5-C6-C7 Cg4: C9-C10-C11-C12-C13-C14

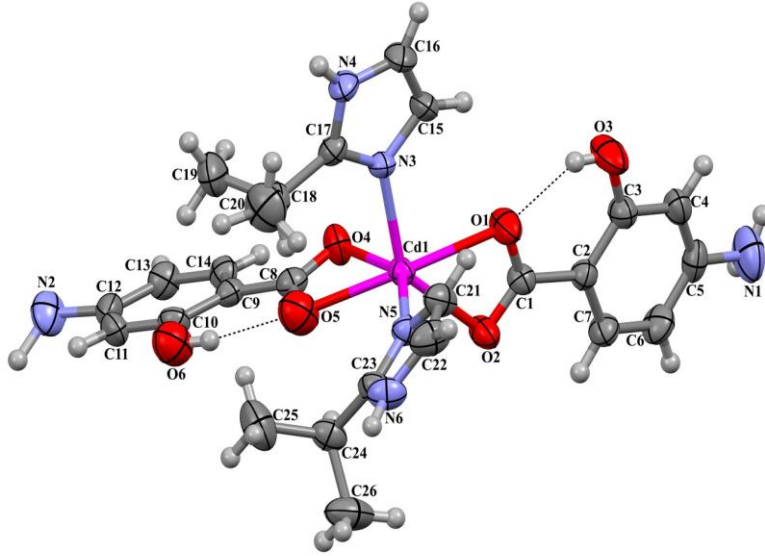
3.1.5. [Cd(PAS)₂(2IPimd)₂] kompleksi (5)

[Cd(PAS)₂(2IPimd)₂] kompleksinin kristal yapısı Şekil 3.17.'de, bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) Tablo 3.10' da, hidrojen bağları Tablo 3.11'de verilmiştir.

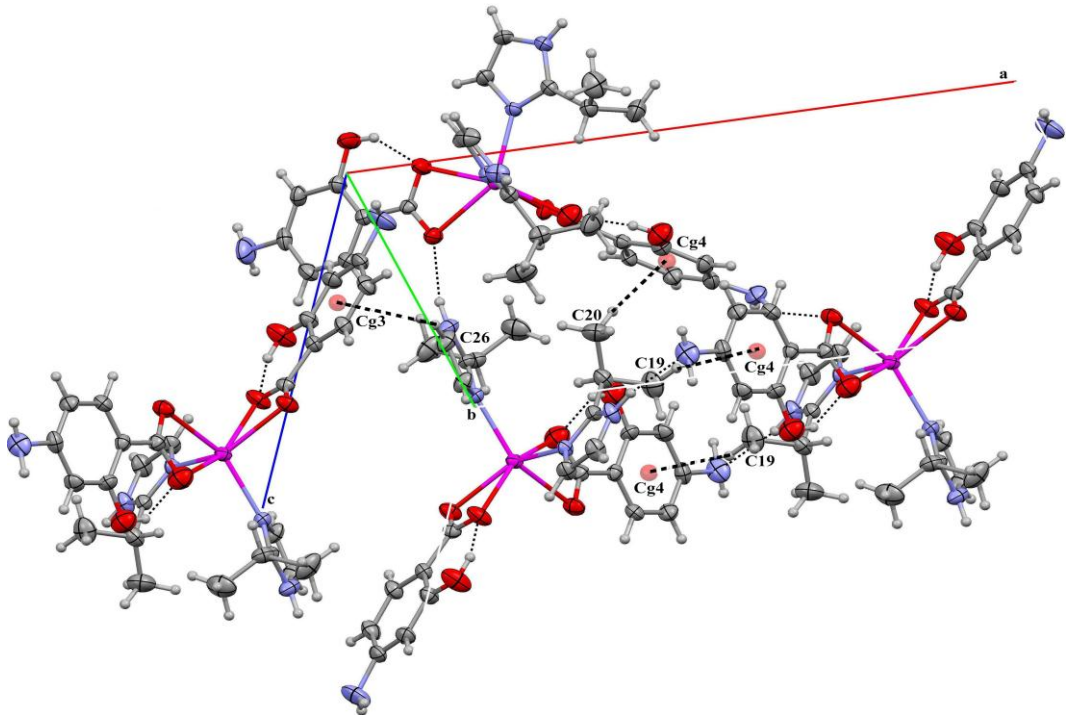
(5) Kompleksinin mononükleer yapıda olduğu, PAS ligantlarının çift dişli olarak karboksilat oksijenlerinden (O1-O2, O4-O5), 2IPimd ligantlarının halka azotundan (N3) metale koordine olduğu böylece Cd(II) iyonu etrafında altı koordinasyonlu yapının oluştuğu belirlendi. PAS ligantının karboksilat oksijeni ve hidroksil oksijeni arasında molekül içi hidrojen bağı (O3-H3...O1, O6-H6B...O5) oluştuğu belirlendi.

Komplekste $\pi \cdots \pi$ etkileşimine rastlanmazken 2IPimd ligantlarından birinin N4 atomu ile 1-x,-y,-z simetrisindeki PAS ligantlarından birinin N2 atomu arasında

oluşan hidrojen bağı ve bu imidazol ligantının metil gruplarından (C19) biri ile aynı simetrideki PAS ligantlarından birinin fenil halkası arasındaki C–H··· π etkileşimi ve 2IPimd halkalarından birini karbon atomu (C22) ile $-x, -y, -z$ simetrisindeki kompleks molekülün PAS ligantlarından birinin fenil halkası arasında C–H··· π etkileşimi (C22–H22···Cg1⁴) kompleks molekülleri a eksenı yönünde birbirine bağlamaktadır. Diğer metil grubu (C20) ve $x, 1/2-y, -1/2+z$ simetrisindeki kompleks molekülün fenil halkası arasındaki C–H··· π etkileşimi kompleks molekülleri c eksenı yönünde birbirine bağlamaktadır (Şekil 3.18).

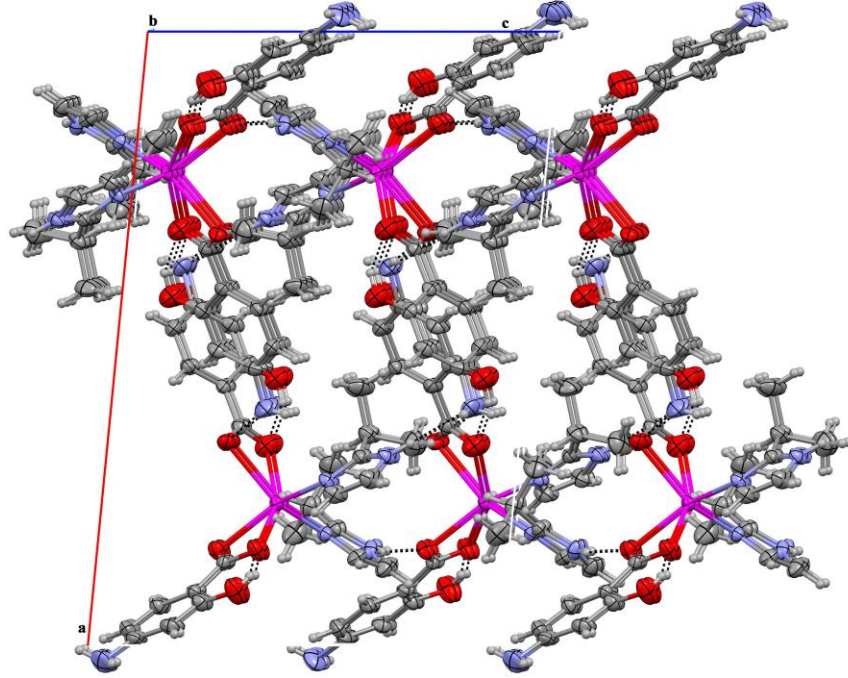


Şekil 3.17 [Cd(PAS)₂(2IPimd)₂] (5) Kompleksinin moleküler yapısı



Şekil 3.18 [Cd(PAS)₂(2IPimd)₂] (5) Kompleksinin C–H··· π etkileşimi

PAS ligantlarından birinin amin azotu (N2-H2B) ile $1-x, 1/2+y, 1/2-z$ simetrisindeki kompleks molekülün karboksilat oksijeni (O4³) arasında oluşan hidrojen bağı molekülleri a ve b eksenin yönünde birbirine bağlamaktadır. Böylece üç boyutlu supramoleküler yapı oluşmaktadır (Şekil 3.19).



Şekil 3.19 [Cd(PAS)₂(2IPimd)₂] (5) Kompleksinin birim hücre istiflenmesi

Tablo 3.10 (5) Bileşiğinde Seçilmiş Bağ Uzunlukları ve Açıları

Bağ	Uzunluk(Å)	Bağ	Açı(°)	Bağ	Açı(°)
C10–O6	1,292(8)	O2–C1–O1	119,7(5)	O5–Cd1–O1	153,4(2)
C3–O3	1,359(8)	O4–C8–O5	120,2(6)	O5–Cd1–O4	53,70(18)
Cd1–O1	2,333(4)	O1–Cd1–O4	101,38(17)	O5–Cd1–O2	110,40(19)
Cd1–O4	2,530(5)	O1–Cd1–O2	54,31(15)	O5–Cd1–C1	133,28(19)
Cd1–O2	2,425(5)	O4–Cd1–C1	94,43(15)	N3–Cd1–O1	86,69(16)
Cd1–N5	2,271(5)	O2–Cd1–O4	89,22(17)	N3–Cd1–O4	95,78(17)
Cd1–O5	2,287(6)	N5–Cd1–O1	110,03(18)	N3–Cd1–O2	140,81(15)
Cd1–N3	2,262(4)	N5–Cd1–O4	147,86(16)	N3–Cd1–N5	92,72(17)
O1–C1	1,268(7)	N5–Cd1–O2	103,39(17)	N3–Cd1–O5	103,63(19)
O2–C1	1,246(7)	N5–Cd1–O5	94,2(2)	N3–Cd1–C1	113,85(17)
O4–C8	1,250(8)	N5–Cd1–C1	110,27(16)		
O5–C8	1,272(8)				

Tablo 3.11 (5) Bileşiminin Moleküller Arası Etkileşimleri

Hidrojen Bağı geometrisi				
D-H...A	d(D-H)/Å	d(H-A)/Å	d(D-A)/Å	D-H...A/°
O3-H3-O1	0,82	1,87	2,589(7)	145,4
N4-H4-N2 ¹	0,86	2,29	3,133(9)	166,4
N6-H6-O2 ²	0,86	2,02	2,844(7)	161,6
O6-H6B-O5	0,82	1,90	2,612(8)	144,9
N2-H2B-O4 ³	1,12(6)	2,13(6)	3,170(10)	153(4)
C22-H22-Cg1 ⁴	0,93	2,95	3,655(8)	134
¹ 1-X,1-Y,1-Z ² +X,1/2-Y,-1/2+Z		³ 1-X,-1/2+Y,3/2-Z ⁴ -X,-Y,-Z		

3.2. IR Spektroskopisi Çalışmaları

Sentezlenen komplekslerin IR spektrumlarındaki karakteristik titreşimleri belirlenerek, komplekslerin yapılarıyla spektrumları arasındaki ilişki incelendi. 4-aminosalisilik asitin ve komplekslerin IR spektrumları Şekil 3.20-3.25’de verilmiştir.

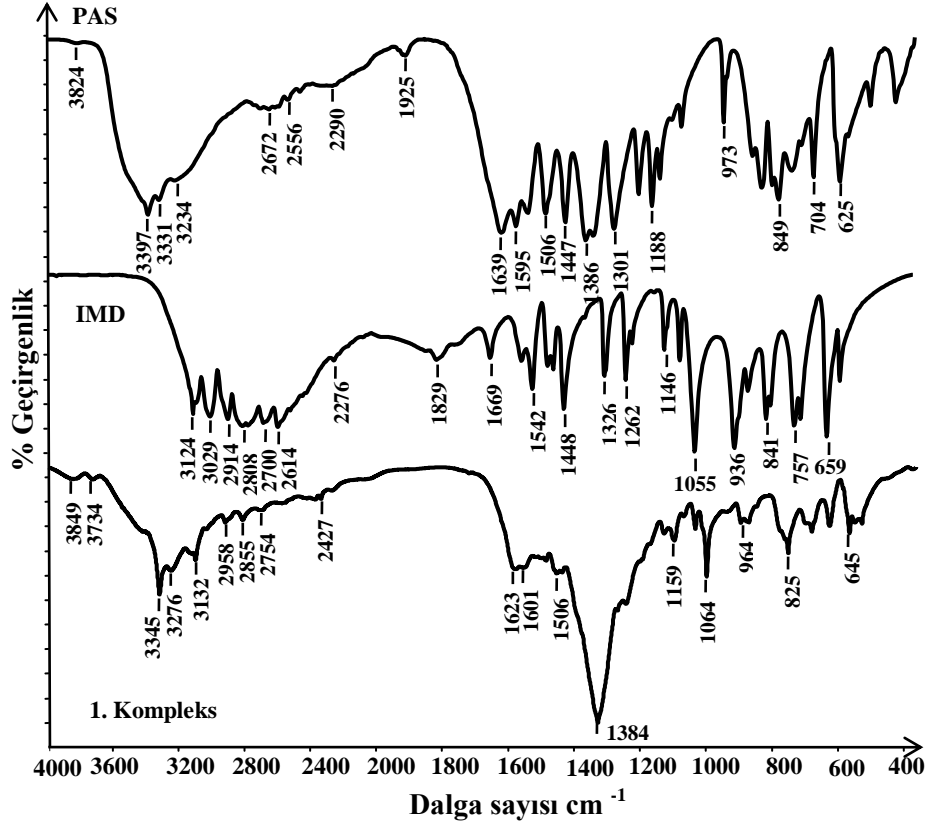
Karboksilat grupları içeren ligantlarla yapılan çalışmalar, karboksil gruplarının çevrelerinin kompleks oluşumuyla değiştiğini ve karbon-oksijen bağına ait gerilme titreşimlerine ait frekanslarında kaymalar olduğunu göstermiştir (22). Karboksil grubu bulduran ligantların karboksilat oksijenlerinden metale koordine olup olmadığı ya da nasıl koordine olduğu (tek dişli, çift dişli veya köprü) karboksilat gruplarının asimetric ($\nu_{as}COO$) ve simetric (ν_sCOO) gerilme titreşimleri arasındaki fark dikkate alınarak ($\Delta\nu = \nu_{as}-\nu_s$) belirlenebilmektedir (78).

4-aminosalisilik asitin IR spektrumu incelendiğinde $3400-3328\text{ cm}^{-1}$ de görülen iki pik PAS ligantının NH_2 grubuna ait titreşiminden kaynaklanmaktadır. 3218 cm^{-1} de belirlenen pik OH grubundan ileri gelmektedir. Karboksilat grubuna ait asimetric ($\nu_{as} C=O+COO^-_{asym}$) gerilme titreşimleri 1636 cm^{-1} de, simetric ($\nu_s COO^-_{sym}$) titreşimleri ise 1504 cm^{-1} de görülmektedir (79-90).

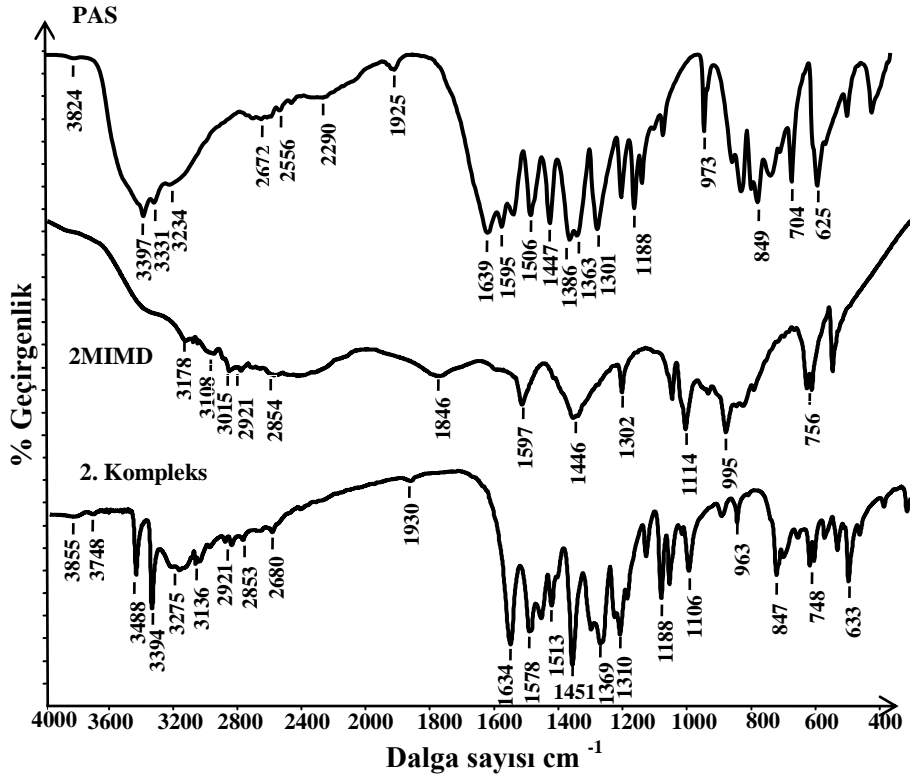
Elde edilen komplekslerin IR spektrumları incelendiğinde PAS ligantının NH₂ grubuna ait titreşim frekansının yüksek dalga sayısına kaydığı, ν_{as} C=O+COO⁻_{asym} titreşimlerinin koordinasyon nedeni ile küçük farklılıklarla düşük frekanslara, ν_s COO⁻_{sym} titreşimlerinin ise az farkla yüksek frekansa kaydıkları belirlendi. Komplekslerin spektrumlarında imidazol ve türevlerine ait en önemli pikler olan NH ve C=N titreşimlerine ait pikler spektrumların karışık olması nedeni ile net olarak ayırt edilemedi. İmidazol türevlerinin çifte bağlı halka azotundan koordine olmaları nedeni ile titreşim frekanslarının düşük dalga sayısına kaydığı ve koordine olmuş PAS ligantlarının ν_{as} C=O+COO⁻_{asym} titreşimleri ile örtüştükleri tahmin edilmektedir. Ligant ve elde edilen komplekslerin IR verileri Tablo 3.12’de verilmiştir. Bu veriler ışığında elde edilen bileşiklerin yapıları X-ışınları difraksiyon yöntemi ile aydınlatılamamış olsaydı, IR verileri ile bu bileşiklerin yapılarının tam olarak aydınlatılması mümkün olamazdı.

Tablo 3.12 Elde Edilen Bileşiklerin ve Ligantların IR Spektrum Verileri

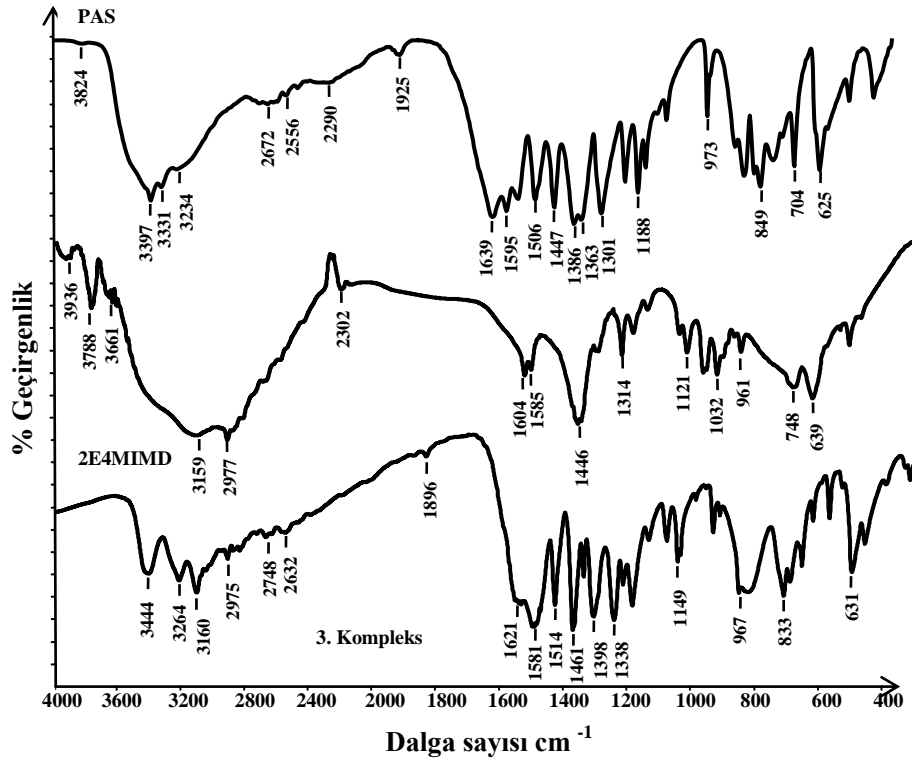
	NH ₂ -PAS	OH-PAS	NH-imd	C=O+COO ⁻	COO ⁻	C=N (imd)
PAS	3400-3328	3218	-	1636	1504	-
imd	-	-	3126	-	-	1669
(1)	3400-3396	3276	3130	1623	1506	1623
2Mimd	-	-	3157	-	-	1697
(2)	3488-3394	3226	3136	1634	1513	1634
2E4Mimd	-	-	3138	-	-	1700
(3)	3444	3264	3160	1621	1514	1634
NMimd	-	-	-	-	-	1673
(4)	3418-3365		-	1631	1508	1631
2IPimd	-	-	3133	-	-	1700
(5)	3482-3390	3225	3200	1635	1508	1635



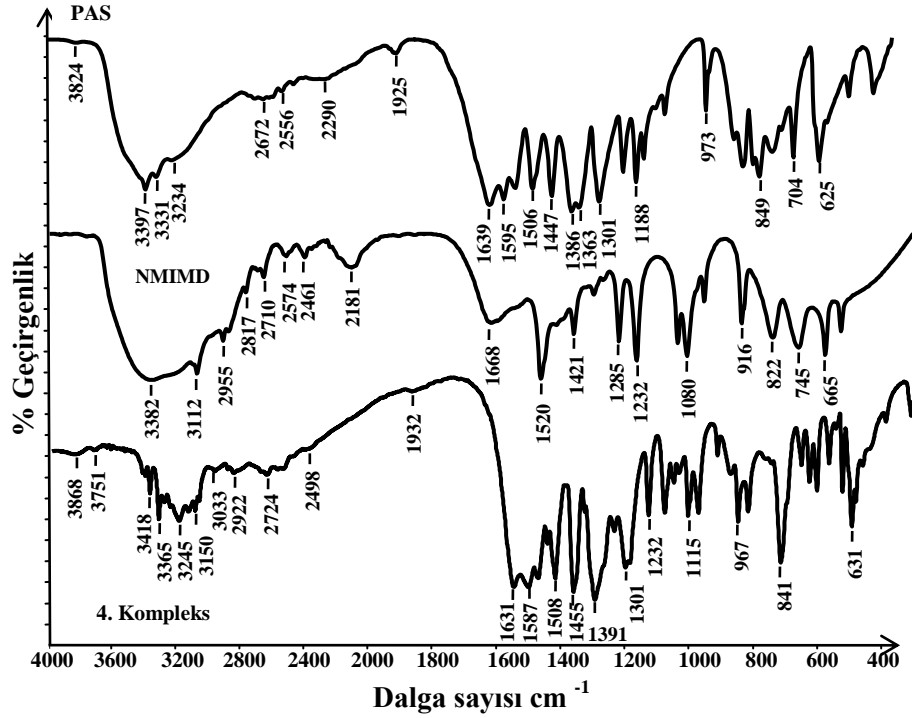
Şekil 3.20 $[Cd_2(PAS)_4(imd)_2] \cdot 4H_2O$ (1) Kompleksinin IR Spektrumu



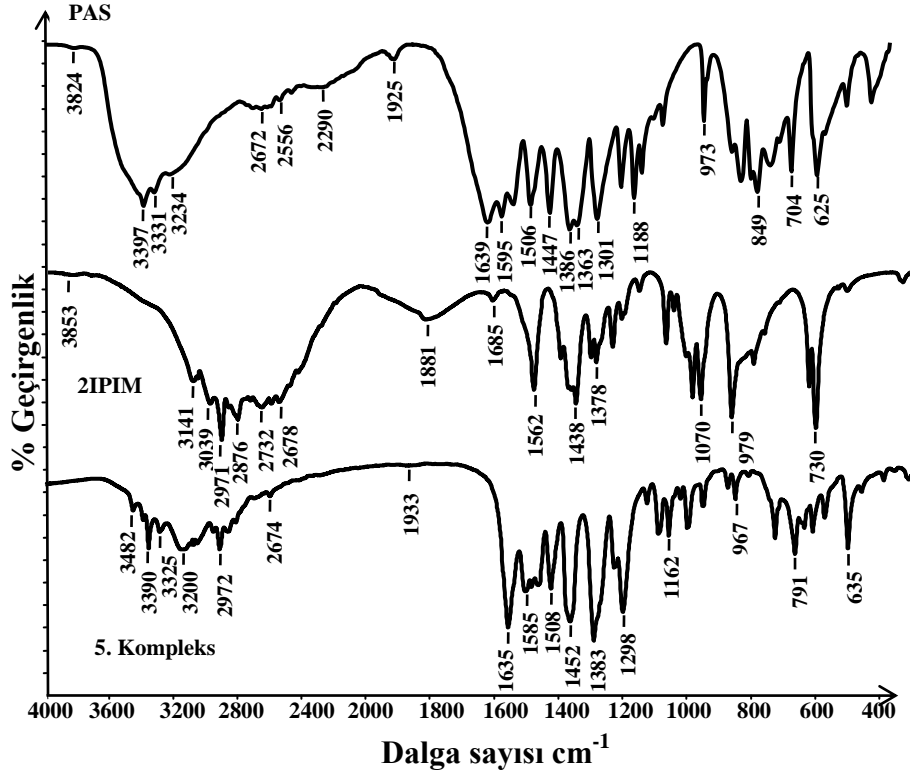
Şekil 3.21 $[Cd(PAS)_2(2Mimd)_2]$ (2) Kompleksinin IR Spektrumu



Şekil 3.22 $[\text{Cd}(\text{PAS})_2(2\text{E4Mimd})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3) Kompleksinin IR Spektrumu



Şekil 3.23 $[\text{Cd}(\text{PAS})_2(\text{NMimd})_2]$ (4) Kompleksinin IR Spektrumu



Şekil 3.24 [Cd(PAS)₂(2IPimd)₂] (5) Kompleksinin IR Spektrumu

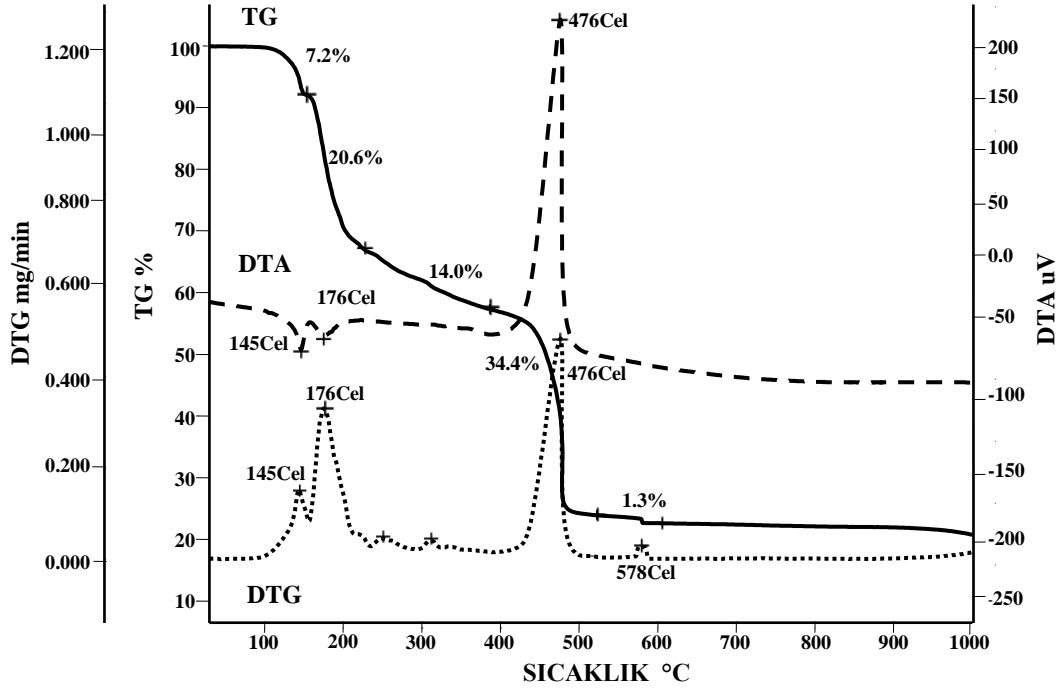
3.3. Termal Analiz Çalışmaları

Komplekslerinin termal analiz eğrileri (TG, DTG ve DTA) Şekil 3.26-3.30'da verildi, termal bozunmalarına ilişkin termoanalitik veriler ise Tablo 3.13'de özetlendi.

3.3.1. [Cd₂(PAS)₄(imd)₂].4H₂O kompleksi

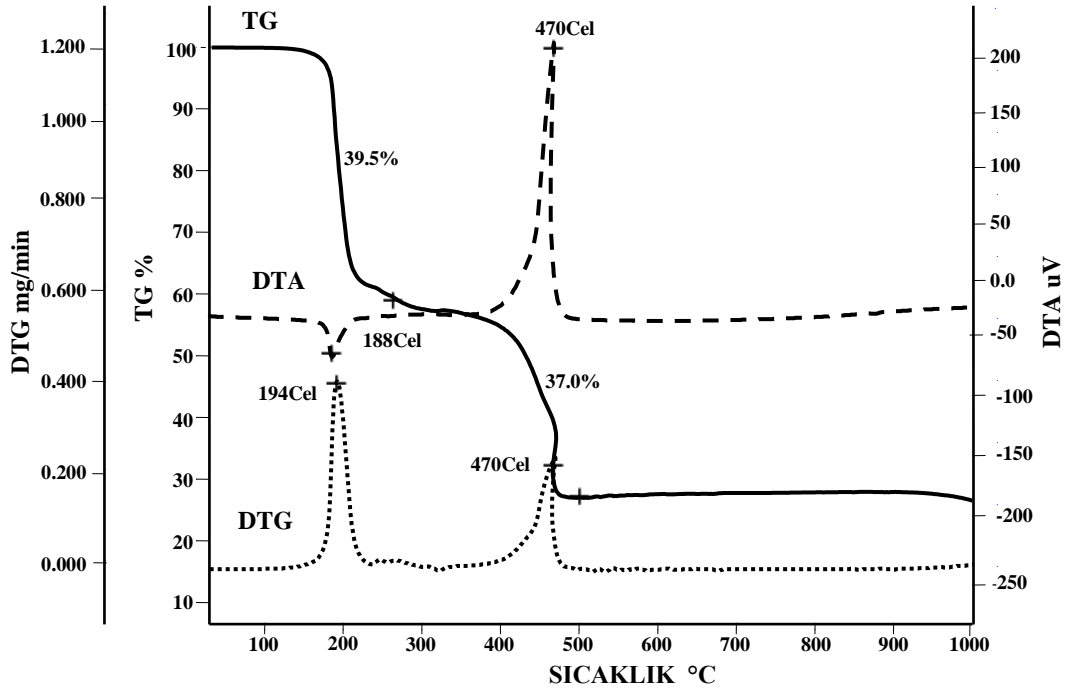
[Cd₂(PAS)₄(imd)₂].4H₂O kompleksi dört basamakta bozunmaktadır. 96–158 °C (DTA_{max}:145 °C) aralığında %7,2 lik kütle kaybı yapıdan 4 mol suyun endotermik olarak uzaklaşmasına ilişkindir (Hesaplanan %6,9). Bu basamağın hemen ardından 158–238 °C aralığında (DTA_{max}:176 °C) gözlenen %20,6'lık kütle kaybı yapıdan imidazol ligandı ve PAS ligantının bir kısmının ayrılmasına karşılık gelmektedir (Hesaplanan %19,6). 238-600 °C (DTA_{max}: 363, 476 ve 578 °C) aralığında meydana gelen %49,7'lik kütle kaybı kalan organik kısmın yanarak uzaklaşmasına karşılık

gelmektedir (Hesaplanan %48,8). Kalan ürünün CdO olduğu düşünülmektedir (Şekil 3.25).



Şekil 3.25 $[Cd_2(PAS)_4(imd)_2] \cdot 4H_2O$ (1) Kompleksinin termik analiz eğrileri

3.3.2 $[Cd(PAS)_2(2Mimd)_2]$ kompleksi

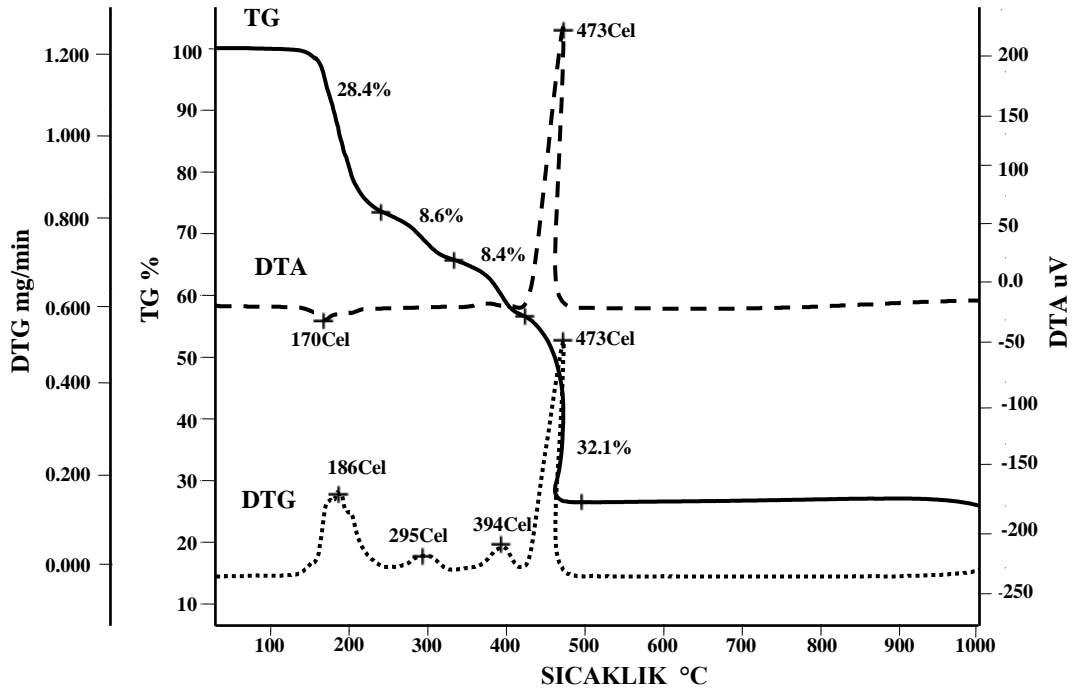


Şekil 3.26 $[Cd(PAS)_2(2Mimd)_2]$ (2) Kompleksinin termik analiz eğrileri

[Cd(PAS)₂(2Mimd)₂] kompleksinin 152°C sıcaklığına kadar kararlı olduğu belirlendi. 152–247 °C aralığında gerçekleşen ilk basamak 2Mimd liganının ve PAS liganının bir kısmının endotermik olarak yapıdan uzaklaşmasına karşılık gelmektedir (DTA_{max}:188 °C Bulunan %39,5; Hesaplanan:%39,6). 247–492 °C aralığında gerçekleşen ikinci basamak ise kalan PAS liganının CdO oluşturmak üzere yapıdan ekzotermik olarak ayrılmasına ilişkindir. (DTA_{max}: 470 °C Hesaplanan %38,3; Bulunan: %37,0) (Şekil 3.26).

3.3.3 [Cd(PAS)₂(2E4Mimd)]·H₂O kompleksi

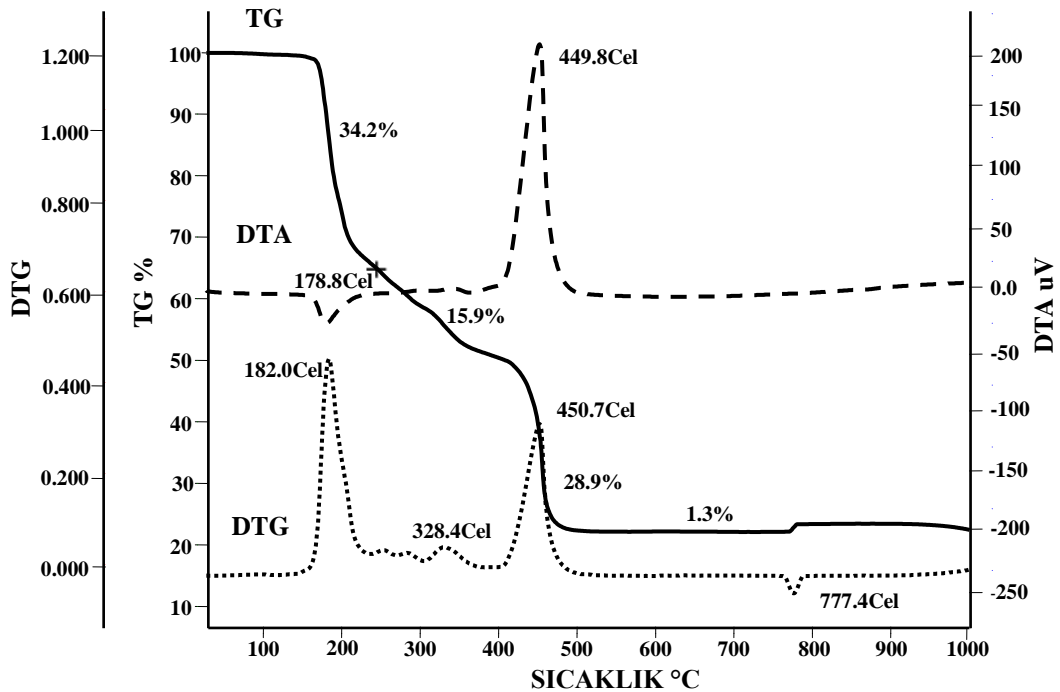
[Cd(PAS)₂(2E4Mimd)]·H₂O kompleksi 130 °C ‘ ye kadar kararlıdır. İlk basamak 130–238 °C aralığında bir mol kristal suyu, 2E4Mimd ve PAS liganının bir kısmının uzaklaşmasına ilişkindir (DTA_{max}: 170 °C) (Bulunan: %28,4; Hesaplanan:%29,7). 238-498 °C aralığında birbirini takip eden üç adımda kalan PAS liganı yanarak yapıdan ayrılmaktadır (DTA_{max}:473 °C Bulunan %49,1; Hesaplanan:%49,5). Kalan ürün CdO olarak önerilmektedir (Şekil 3.27).



Şekil 3.27 [Cd(PAS)₂(2E4Mimd)]·H₂O (3) Kompleksinin termik analiz eğrileri

3.3.4. [Cd(PAS)₂(NMimd)₂] kompleksi

[Cd(PAS)₂(NMimd)₂] kompleksi 136 °C' ye kadar karardır. İlk basamak 136-236 °C aralığında NMimd ve PAS liganının bir kısmının uzaklaşmasına ilişkindir (DTA_{max}:178,8 °C) (Bulunan %34,2; Hesaplanan:%34,1). 236–520 °C aralığında birbirini takip eden dört adımda kalan PAS liganı yanarak yapıdan ayrılmaktadır (DTA_{max}:449,8 °C) (Bulunan %44,8; Hesaplanan:%46,5). Kalan ürün olarak önerilen metalik Cd' un 777 °C de oksitlenerek CdO'e dönüştüğü düşünülmektedir (Şekil 3.28).

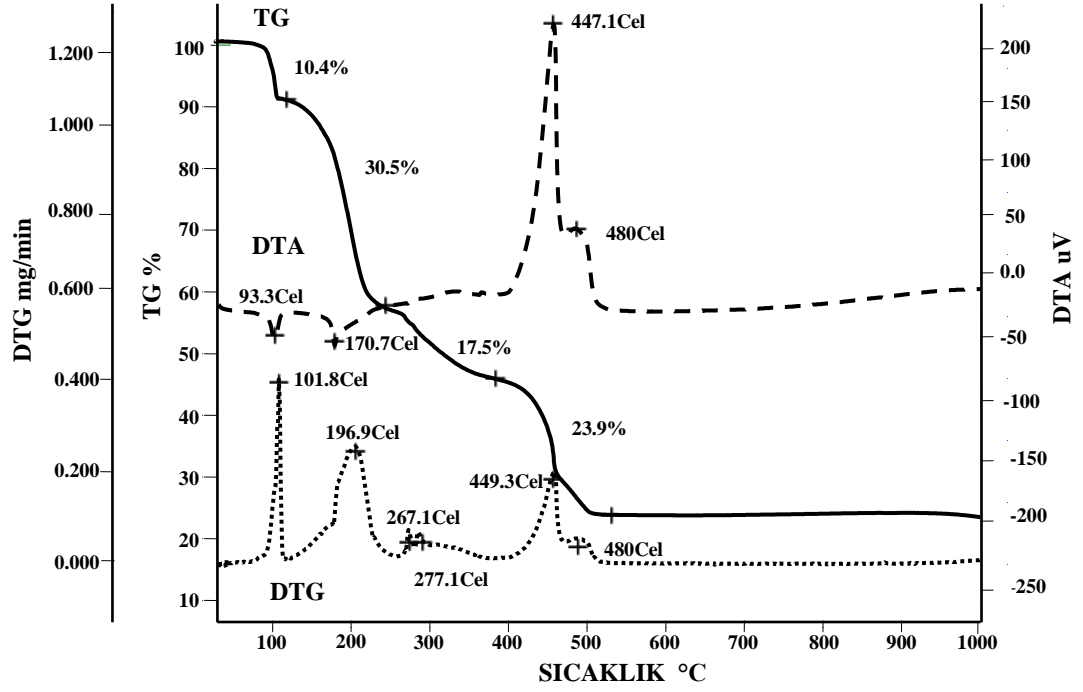


Şekil 3.28 [Cd(PAS)₂(NMimd)₂] (4) Kompleksinin termik analiz eğrileri

3.3.5. [Cd(PAS)₂(2IPimd)₂] kompleksi

80 ile 105°C aralığında gözlenen ilk basamaktaki %10,4' lük kayıp 2IPimd liganlarının parçalanması ve bir kısmının yapıdan uzaklaşmasına karşılık gelmektedir (Hesaplanan:%9,4). 105 ile 210°C aralığındaki ikinci basamakta meydana gelen %30,5'lik kayıp yapıdan 2IPimd liganının kalan kısmının ve PAS liganının bir kısmının uzaklaşmasına ilişkindir. (DTA_{max}:170,7 °C)

(Hesaplanan:%30,5). 210 ile 523 °C aralığındaki son basamakta kalan organik kısım dört adımda ekzotermik olarak yapıdan ayrılmakta ve bozunma ürünü olarak CdO önerilmektedir (DTA_{max}:447 ve 480 °C) (Hesaplanan:%42,4, Bulunan: %41,4) (Şekil 3.29).



Şekil 3.29 [Cd(PAS)₂(2IPimd)₂] (5) Kompleksinin termik analiz eğrileri

Tablo 3.13 Elde Edilen Bileşiklerin Termik Analiz Verileri

Kompleks	Bozunma		DTA _{max} (°C) (ekzotermik)	Ağırlık Kaybı, %		Top.Ağırlık Kaybı, %		Önerilen bozunma ürünü
	Ba.	Ara.(°C)		Bul.	Hes.	Bul.	Hes.	
1	1 2,3 4	96-158 158-238 238-600	145 176 363, 476, 578	7,2 20,6 49,7	6,9 19,6 48,8	76,2	75,3	[Cd ₂ (PAS) ₄ (imd) ₂]·4H ₂ O [Cd ₂ (PAS) ₄ (imd) ₂] [Cd ₂ (PAS) ₄] CdO
2	1 2	152-247 390-492	188 470	39,5 37	39,6 38,3	76,5	77,9	[Cd(PAS) ₂ (2Mimd) ₂] [Cd(PAS) ₂] CdO
3	1 2,3 4	130-238 238-421 421-498	170 295-394 473	28,4 49,1	29,74 9,5	77,5	79,2	[Cd(PAS) ₂ (2E4Mimd)]·H ₂ O [Cd(PAS) ₂] CdO
4	1 2,3	136-236 236-520	178,8 328-450-777	34,2 44,8	34,1 46,5	79,0	80,6	[Cd(PAS) ₂ (NMimd) ₂] [Cd(PAS) ₂] CdO
5	1 2,3 4	80-105 105-210 210-523	93 171 267-447-480	10,4 30,5 41,4	9,4 30,5 42,4	82,3	82,3	[Cd(PAS) ₂ (2IPimd) ₂] [Cd(PAS) ₂] CdO

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışma ile literatürde p-aminosalisilik asidin karışık ligantlı Cd(II) kompleksleri ilk kez hazırlanarak yapıları aydınlatıldı, spektroskopik ve termal özellikleri incelendi. İkincil ligant olarak imidazol ve bazı türevleri kullanıldı.

Elde edilen tüm komplekslerde PAS ligantının monoanyonik olarak davrandığı, hidroksil grubunun koordinasyona katılmadığı, imidazol ve türevlerinin azot atomu üzerinden tek dişli olarak metal bağlandıkları belirlendi. Bileşiklerin benzer IR spektrum özelliklerine sahip oldukları gözlemlendi.

İmidazol içeren kompleksin polimerik yapıda olduğu, komplekste farklı koordinasyon moduna sahip iki PAS ligantı bulunduğu belirlendi. Bunlardan biri her iki karboksilik asit oksijeni ile metale bidentat koordine olurken diğeri karboksilik asit oksijenleri ile monodentat koordine olmaktadır. Her iki PAS ligantının amin azotlarının ilgili simetrideki metal atomuna koordine olarak polimerik yapı oluşturduğu tespit edildi. Kompleksin $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri, N-H \cdots O ve O-H \cdots O hidrojen bağları ile supramoleküler yapı olduğu belirlendi.

2-metilimidazol içeren kompleksin mononükleer yapı olduğu, PAS ligantlarının karboksil grubu oksijenlerini kullanarak Cd(II) iyonuna çift dişli olarak bağlandığı belirlendi. Kompleks moleküller arasında oluşan C-H \cdots O, N-H \cdots O ve O-H \cdots O hidrojen bağları ile 3 boyutlu supramoleküler düzenlenme gösterdiği tespit edildi.

2-etil-4-metilimidazol içeren kompleksde PAS ligantları tek dişli olarak karboksil oksijeninden koordine olmaktadır. PAS ligantlarının amin azotları ilgili simetrideki kompleks birimlere bağlanarak polimerik yapı oluşturduğu kompleksin $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri, N-H \cdots O ve O-H \cdots O hidrojen bağları ile supramoleküler yapı olduğu belirlendi.

N-metilimidazol içeren kompleksde. PAS ligantları karboksil oksijenlerinden çift dişli olarak metale koordine olurken amin azotları ile de köprü ligantı olarak davranmaktadır. Polimerik yapıli bileşimin $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri, C–H $\cdots\pi$ etkileşimleri, N–H \cdots O ve O–H \cdots O hidrojen bağları ile supramoleküler yapıda olduğu görüldü.

2-isopropilimidazol içeren kompleksin mono nükleer yapıda olduğu, PAS ligantlarının çift dişli olarak karboksilat oksijenlerinden metale koordine olduğu belirlendi. Kompleksin C–H $\cdots\pi$ etkileşimleri, N–H \cdots O ve O–H \cdots O hidrojen bağları ile supramoleküler yapıda olduğu anlaşıldı.

Termik analiz çalışmaları, komplekslerin susuz hallerinin bozunmalarında ilk önce imidazol veya türevlerinin yapıdan ayrıldıklarını veya bozduklarını, daha sonra ise PAS ligantlarının ekzotermik olarak yapıdan ayrıldıklarını göstermektedir. Susuz hallerinin ilk bozunma basamaklarının DTA_{max} sıcaklıkları dikkate alındığında bileşiklerin termik kararlılık sırası;

İmidazol > 2-metilimidazol > N-metilimidazol > 2-etil-4-metilimidazol > 2-isopropilimidazol

şeklinde belirlenmiştir. Bu ise imidazol etrafındaki fonksiyonel gruplarda dallanmanın artışının kararlılığı azalttığına işaret etmektedir.

KAYNAKLAR

1. Ölmez, H., Yılmaz, V. T. 2008. Anorganik Kimya, Temel Kavramlar. Marmara kitabevi, 4.baskı, Bursa.
2. Tunalı, N.K., Özkar, S. 1993. Anorganik Kimya. Gazi Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, 2.baskı, Ankara.
3. Kaya, C. 2008. İnorganik Kimya 2. Palme yayıncılık, Ankara.
4. Taş, M. 2004. Yeni Karbonil-Oksim Ligantlarının ve Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezlenerek Yapılarının Aydınlatılması. Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Doktora Tezi, pp: 1. Samsun.
5. Aslan, Ş. 2008. N,N-bis(2-hidroksietil)etilendiaminli Bimetalik Siyano Komplekslerinin Sentezi, Spektroskopik, Voltametrik Ve Termik Özelliklerinin İncelenmesi. Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek lisans Tezi, pp. 1-3, Tokat.
6. Erdik, E. 1998. Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler. Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi. Gazi Kitabevi, 2. Baskı, Ankara.
7. Hesham, M. 2008. Synthesis and Characterization of Metal-Organic and Supramolecular Compounds Based on the 1,2-bis(1,2,4-triazol-4-yl)ethane Ligand. Fakultät für Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau, pp.1-4.

8. Bao-Hui, Y., Ming-Liang, T., Xiao-Ming, C. 2005. Metal-Organic Molecular Architectures With 2,2'-bipyridyl-like and Carboxylate Ligands. *Coordination Chemistry Reviews* 249: 545–565.
9. Gao-Wen, Y., Qiao-Yun, Li., Yi, Z., Guo-Qing, G., Yun-Sheng, M., Rong-Xin, Y. 2009. Three Mn(II) Supramolecular Coordination Complexes Containing Carboxylate- Tetrazolate Ligands. *Inorganica Chimica Acta* 362: 1234-1238.
10. Slobodan, N. 2005. Metal Complexes of Amino Acids Which Form Tridentate N-Chelates. Journal of the Iranian Chemical Societ, Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen Fakultäten der Universität Erlangen-Nürnberg, pp.1-5.
11. H, Aghabozorg., F, Manteghi., S, Sheshmani. 2008. A Brief Review On Structural Concepts of Novel Supramolecular Proton Transfer Compounds and Their Metal Complexes. *Journal of the iranian chemical society* Volume 5, Issue 2: 184-227.
12. Hua, Mao-Lin., Morsalib, Ali., Aboutorabi, Leila. 2011. Lead (II) Carboxylate Supramolecular Compounds: Coordination Modes, Structures and Nano Structures Aspects. *Coordination Chemistry Reviews* 255: 2821-2859.
13. Shih-Chen, Hsu., Pei-Shiuan, Chiang., Hsin-Kuan, Liu., Sheng-Han, Lo and Chia-Her, Lin. 2012. Multi-Dimensional Cobalt(II) and Nickel(II) Coordination Polymers. *J. Chin. Chem. Soc* 59: 18-27.
14. Sezek, S. 2005. Çok dışli Schiff Bazları ile Koordinasyon ve Organometalik Polimerlerin Sentezi. Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, pp.1-2, Zonguldak.

15. Hua, Mao-Lin., Morsalib, Ali., Aboutorabi, Leila. 2011. Lead (II) Carboxylate Supramolecular Compounds: Coordination Modes, Structures and Nano Structures Aspects. *Coordination Chemistry Reviews* 255: 2821-2859.
16. Srinivasan, B. R., Jyoti, V. S., Sarvesh, C. S. and Pallepogu, R. 2007. catena-Poly[[[(pentaqua)(4-nitrobenzoato-O,O')barium(II)](μ -nitrobenzoato-O,O')]: A barium(II) Coordination Polymer Showing O–H \cdots O and C–H \cdots O Interactions. *J. Chem. Sci* Vol. 119, No. 6: 593-601.
17. Deacon, G. B., Philips, R. J. 1980. Relationships Between The Carbon-Oxygen Stretching Frequencies of Carboxylato Complexes and The Type of Carboxylate Coordination. *Coord. Chem. Rev* 33: 227-250.
18. Srinivasan, B. R., Sarvesh, C. S. 2003. Thermal and Spectroscopic Characterization of Mg(II) Complexes of Nitro-Substituted Benzoic Acids. *Thermochimica Acta* 402: 45-55.
19. Srinivasan, B. R., Jyoti, V. S. and Pallepogu, R. 2007. Synthesis, Spectroscopy, Thermal Studies and Supramolecular Structures of Two New Alkali-Earth 4-nitrobenzoate Complexes Containing Coordinated Imidazole. *J. Chem. Sci* Vol. 119, No. 1: 11-20.
20. Indrانيا, M., Ramasubramanian, R., Fronczek, F. R., Vasanthacharya, N.Y., Kumaresan, S. 2009. Self-Assembly of Three New Coordination Complexes: Formation of 2-D Square Grid, 1-D Chain and Tape Structures. *Journal of Molecular Structure* 931: 35-44.
21. Srinivasan, B. R., Jyoti, V. S., Sarvesh, C. S. and Pallepogu, R. 2009. On The Distorted {NiN₆} Octahedron in Hexakis(Imidazole) Nickel (II) Bis(4-Nitrobenzoate) dihydrate. *Indian journal of chemistry* vol.48A: 181-188.

22. Güler, H., Kurtuluş, F., Ay, E., Çelik, G., Doğan, İ. Mg₂B₂O₅ ve Mg₃(BO₃)₂ Bileşiklerinin Katı-Hal ve Mikrodalga Yöntemle Sentezleri ve Karakterizasyon Çalışmaları, IV. Uluslararası Bor Sempozyumu, 15-17 Ekim 2009. pp. 129-136, Eskişehir-TÜRKİYE.
23. Wang, X., Zhang, Y., Huang, H., Zhang, Jie-Peng. and Chen, X. 2008. Microwave-Assisted Solvothermal Synthesis of a Dynamic Porous Metal-Carboxylate Framework. *Crystal Growth & Design* Vol.8, No.12:4559-4563.
24. Zhang, X., Hayward, David O. 2006. Applications of Microwave Dielectric Heating in Environment-Related Heterogeneous Gas-Phase Catalytic Systems. *Inorganica Chimica Acta* 359: 3421-3433.
25. Bhat, M., Chakravarthy, B.P., Ramakrishnan, P.A., Levasseur, A. and Rao, K.J. 2000. Microwave Synthesis of Electrode Materials for Lithium Batteries. *Bull. Mater. Sci* Vol. 23, No.6: 461-466.
26. Saral, H. 2007. Bazı İmin Türevlerinin Mikrodalga Yardımıyla Sentezi. Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans tezi, pp.3-15, Samsun.
27. Ertürk, A. G. 2007. Bazı Sülfamidlerin Sentezinde Mikrodalga Kullanımı. Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora tezi, pp.3-9, Samsun.
28. Kuhnert, N. 2002. Microwave-Assisted Reactions in Organic Synthesis There Any Nonthermal Microwave Effects. *Angew. Chem. Int. Ed* 41, No. 11: 1863-1865.
29. Taştēmür, K. 2009. Lityum Ve Bazı Geçiş Metal Atomları İçeren Çift Metal Oksitlerin Sentezi Ve X-Işınlarıyla Yapısal Karakterizasyon Çalışmaları. Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek lisans tezi, pp.32-34, Balıkesir.

30. Vural, A. 2006. Bazı Çinko Boratlı Bileşiklerin Sentezi Ve Karakterizasyonu. Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek lisans tezi, pp.25-27, Balıkesir.
31. Kappe, C. O. 2004. Controlled Microwave Heating in Modern Organic Synthesis. *Angew. Chem. Int. Ed* 43: 6250-6284.
32. Zhenga, W., Jiang, Y., Zhang, Y., Jiang, W., Wang X., Cowan, Dallas M. 2009. Chelation Therapy of Manganese in toxication With Para-aminosalicylic Acid: (PAS) in Sprague-dawley Rats. *NeuroToxicology* 30: 240-248.
33. Daniel, F., Seksik, P., Cacheux, W., Jian, R., Marteau, P. 2004. Tolerance of 4-aminosalicylic acid Enemas in Patients with Inflammatory Bowel Disease and 5-aminosalicylic-Induced Acute Pancreatitis. *Inflamm Bowel Dis*, **10** (3): 258–260.
34. André, V., Braga, D., Grepioni, F., and Duarte, M. T. 2009. Crystal Forms of the Antibiotic 4-aminosalicylic Acid: Solvates and Molecular Salts With Dioxane, Morpholine, and Piperazine. *Crystal Growth & Design* Vol. 9, No. 12: 5108-5116.
35. Fox, W.; Ellard, G. A.; Mitchison, D. A. 1999. Studies on the Treatment of Tuberculosis Undertaken by the British Medical Research Council tuberculosis units, 1946-1986, with Relevant Subsequent Publications. *The international journal of tuberculosis and lung disease : the official journal of the International Union against Tuberculosis and Lung Disease*, **3**(10): 231–279.
36. André, V., Duarte, M. T., Braga, D. and Grepioni, F. 2012. Polymorphic Ammonium Salts of The Antibiotic 4-aminosalicylic Acid. *Cryst. Growth Des* 40: 30.

37. Patole, J., Shingnapurkar, D., Padhye, S. and Ratledge, C. 2006. Schiff Base Congugates of p-aminosalicylic Acid as Antimycobacterial Agents. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* 16: 1514-1517.
38. Basu, UP. 1956. Choice of Drugs in Tuberculosis. *Ind J Tub* 3(3): 90-3.
39. Verreck, GT., Decorte, A., Heymansa, K., Adriaensen, J., Liu, D., Tomasko, D., Arien, A., Peeters, J., Mooter, GV., Brewster, ME. 2006. Hot Stage Extrusion of p-amino salicylic Acid with EC Using CO₂ as a Temporary Plasticizer. *Int J Pharm* 327: 45-50.
40. Panicker, CY., Varghese, HT., John, A., Philip, D., Istvan, K., Keresztury, G. 2002. FT-IR, FT-Raman and FT-SERS Spectra of 4-aminosalicylic Acid Sodium Salt Dihydrate. *Spectrochim Acta A* 58: 281-7.
41. Zheng, W., Jiang, YM., Zhang, Y., Jiang, W., Wang, X., Cowan, DM. 2009. Chelation Therapy of Manganese in Toxication With para-amino-salicylic Acid (PAS) in Sprague–Dawley Rats. *NeuroToxicol* 930: 240-8.
42. Bayram, E., Şenturk M., Kufrevioglu, OI., Supuran, CT. 2008. In Vitro İnhibition of Salicylic Acid Derivatives on Human Cytosolic Carbonic Anhydrase İsozymes I and II. *Bioorg Med Chem* 16: 9101-5.
43. Andre´a, V., Bragab, D., Grepionib, F., Duartea, MT. 2009. New Crystal Forms of The Antibiotic 4-aminosalicylic Acid. 25th European Crystallographic Meeting, ECM 25, istanbul. *Acta Cryst* A65: 300.
44. Patole, J., Shingnapurkar, D., Padhye, S., Ratledge, C. 2006. Schiff Base Conjugates of p-aminosalicylic Acid as Antimicrobial Agents. *Bioorg Med Chem Lett* 16: 1514-7.

45. Tas, M., Camur, Seval., Kılıc, Yalcın. 2011. The Synthesis and Characterization of Copper(II)-p-aminosalicylate Complexes With Diamine Ligands. *J Therm Anal Calorim* 103: 995-1000.
46. Bertinotti, F., Giacomello, C. and Liquori A. M. 1954. Crystals and Molecular Structure of p-amino-salicylic Acid. *Acta Cryst* 7: 808-812.
47. Lin, C.T., Siew, P.Y. and Byrn, S. R. 1978. Solid-state Dehydrochlorination and Decarboxylation Reactions. Part 1. Reactions of p-aminosalicylic Acid Hydrochloride and p-aminosalicylic Acid, and Revised Crystal Structure of p-aminosalicylic Acid. *J.Chem. Soc., Perkin Trans 2*:957-962.
48. Lin, C.T., Siew, P.Y. and Byrn, S. R. 1978. Solid-state Dehydrochlorination and Decarboxylation Reactions. Part 2. Reactions of Three Crystal Habits of p-aminosalicylic Acid Hydrochloride and The Crystal Structure of p-aminosalicylic Acid Hydrochloride. *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2*:963-968.
49. Garcia, C., Cunha, R. T., Diniz, R., Oliveira, L. F. C. 2011. From Molecular to Coordination Complex: Two New Supramolecular Networks Involving 4,4'-bipy, aminosalicylic Acid and Co(II) Ions. *Journal of Molecular Structure* vol. 991, no. 1: 136-142.
50. Garcia, C., Cunha, R. T., Diniz, R., Oliveira, L.F. C. 2012.Co-crystal and Crystal: Supramolecular Arrangement Obtained from 4-aminosalicylic Acid, bpa Ligand and Cobalt Ion. *Journal of Molecular Structure* 1010: 104-110.
51. Caira, M. R. Molecular Complexes of Sulfonamides. 1992. Complexes Between Drug Molecules: Sulfadimidine-acetylsalicylic Acid and Sulfadimidine-4-aminosalicylic Acid. *J. Crystallogr.Spectrosc. Res* 22: 193-200.

52. Grobelny, P., Mukherjee, A., Desiraju, G. R. 2011. Drug-drug Co-crystals: Temperature- Dependent Proton Mobility in the Molecular Complex of Isoniazid With 4-aminosalicylic Acid. *Cryst Eng Comm* 13: 4358.
53. André, V., Braga, D., Grepioni, F., And Duarte, M. T. 2009. Crystal Forms of The Antibiotic 4-aminosalicylic Acid: Solvates and Molecular Salts With Dioxane, Morpholine, and Piperazine. *Crystal Growth & Design* Vol. 9, No. 12: 5108-5116.
54. Cole, L. B., Holt, E. M. 1989. Alkali and Alkaline Earth Complexation to Derivatives of Salicylic Acid:
[Calcium(paminosalicylate)(acetate)(H₂O)](H₂O),magnesium(salicylate)₂(H₂O)₄,magnesium(paminosalicylate)₂(H₂O)₄,magnesium(2,6pyridinedicarboxylate)-(H₂O)₃(H₂O)₂ and sodium(p-aminosalicylate)(H₂O)₂. *Inorganica Chimica Acta* Volume 160, Issue 2: 195-203.
55. Rzaczyńska, Z., Mrozek-Lyszczek, R., Głowiak, T. 2004. *J.Coord.Chem* 57:1405.
56. Clemente, D. A. 2005. A study of The Structures Space Group Changes and Their Chemical Consequences. *Inorganica Chimica Acta* Volume 358, Issue 6 : 1725-1748.
57. Arlin, J. B., Florence, A. J., Johnston, A., Kennedy, A. R., Miller, G. J., Patterson, K. 2011. Systematic Data Set for Structure–Property Investigations: Solubility and Solid-State Structure of Alkaline Earth Metal Salts of Benzoates. *Crystal Growth and Design* 11:1318.
58. Hayano, I. 1959. Studies on Aluminum Complex Compound of PAS. IV. X-Ray Studies on the Structure of Calcium Alumino-p-aminosalicylate. *Chem.Pharm.Bull* 7:772.

59. Liu, B., Yang, B.S. 2007. Synthesis and Kinetic Study on the Chromium(III) Complex $[\text{Cr}(\text{ASA})(\text{en})_2]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Chinese Journal of Chemistry* Volume 25, Issue 12: 1802-1808.
60. Garcia, C., Cunha, R. T., Diniz, R., Oliveira, L. F. C. 2011. From Molecular to Coordination Complex: Two New Supramolecular Networks Involving 4,4'-bipy, aminosalicic Acid and Co(II) Ions. *Journal of Molecular Structure* vol. 991, no. 1: 136.
61. Garcia, C., Cunha, R. T., Diniz, R., Oliveira, L. F. C. 2012. Co-crystal and Crystal: Supramolecular Arrangement Obtained from 4-aminosalicylic Acid, bpa Ligand and Cobalt Ion. *Journal of Molecular Structure* 1010: 104.
62. Taş, M., Çamur, S., Kılıç, Y. and Dal, H. 2012. The Two Bis(4-aminosalicylato-O) bis(N,N-dimethylethylenediamine)Ni(II) Complexes. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* Volume 227, Issue 12: 837-842.
63. Sabirov, V. K., Azizov, M. A., Shabilalov, A. A., Struchkov, Y. T., Aleksandrov, G. G.. 1982. *Koord.Khim* 8: 245.
64. Tas, M., Camur, S., Kılıç, Y. 2011. The Synthesis and Characterization of Copper(II)-p-aminosalicylate Complexes With Diamine Ligands. *J Therm Anal Calorim* 103: 995-1000.
65. Braga, D., Grepioni, F., Andre, V., Duarte, M. T. 2009. Drug-containing Coordination and Hydrogen Bonding Networks Obtained Mechanochemically. *CrystEngComm* 11:2618.
66. Wang, R., Hong, M., Zhao, Y., Weng, J., Cao, R. 2002. Synthesis and Crystal Structure of a Novel Two-dimensional Corrugated Coordination Polymer. *Inorganic Chemistry Communications* 5: 487.

67. Kristiansson, O. 2002. Structures of Complexes of Thallium(I) and Functionalized Benzoate Ligands with Pronounced Stereoactivity of the Lone Pair of Electrons and Metal–Phenyl π -Bonding. *Eur.J.Inorg.Chem* 9:2355.
68. Bandoli, G., Clemente, D.A. 1981. Preparation and Crystal Structure of Sodium tris(p-amino-salicylato) dioxouranium(VI) hydrate. *J.Inorg.Nucl.Chem* 43: 2843.
69. Khan, B., Ashraf, C.M. and Iqbal, M.Z. 1996. Thermal Studies on Chelates of 2-hydroxy-4-aminobenzoic Acids With Group IB and IIB Metals. *jour.chem.soc.pak*. Vol.18, No: 1: 22-25.
70. W, Brzyska., A, KuIa and Z. Rzaczyńska. 1991. Thermal Decomposition of Rare Earth p-aminosalicylates in Air Atmosphere . *Journal of Thermal Analysis* Vol 37: 597-604.
71. Zhang, Y.J., Chen, Y., Liu, Q.D., Wang, X.G., Li, J.R., Liu, H. 2000. Synthesis, Characterization and Luminescent Properties of Terbium and Europium Complexes With Ligands From DTPA and PAS. *Journal of Alloys and Compounds* 307: 137-140.
72. Mahesh, K., Sharma, N.D., Gupta, D.C., and Puri, D.M. 1979. Vol.45, no.4.
73. Oxford Diffraction 2007. CrysAlis PRO. Oxford Diffraction Ltd, Abingdon, Oxfordshire, England.
74. Burla, M. C. , Caliandro, R. , Camalli, M. , Carrozzini, B. , Cascarano, G. L. , Giacovazzo, C. , Mallamo, Mazzone, M. , Polidori, G., and Spagna, R. 2012. *SIR2011: A New Package for Crystal Structure Determination and Refinement. J. Appl. Cryst.* 45: 357-361.

75. Sheldrick, G.M., 1997 b, SHELXL-97 and SHELXLS97, University of Göttingen, Germany.
76. Macrae, C. F. , Edgington, P. R. , McCabe, P. , Pidcock, E. , Shields, G. P. , Taylor, R. , Towler, M. and Streek, J. 2006. Mercury: Visualization and Analysis of Crystal Structures. *J. Appl. Cryst.* 39: 453-457.
77. Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K.; Puschmann, H. 2009. OLEX2: A Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program. *J. Appl. Cryst.* 42, 339-341.
78. Nakamoto, K. 1978. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. 3rd ed. New York: Wiley-Interscience; pp. 233.
79. Lundberg, D., Persson, I. 2012. On the Coordination Chemistry of The Dimercury(I) Ion With O-Donor Ligands. *Z. Kristallogr.* 227: 837-842.
80. Akkaya, Y., Akyuz, S. 2006. Infrared and Raman Spectra, ab Initio Calculations Vibrational Assignment of 4-aminosalicylic Acid. *Vibrational Spectroscopy* 42: 292-301.
81. Singh, Y. P., Das, R., Singh, R. A. 2007. Numerical Simulation of The Internal Vibrations of COOH Group in Amino-salicylic Acids. *African J. Biochem. Res.* 1(2): 19-23.
82. Takac, M. J.-M., Topic, D. V. 2004. FT-IR and NMR Spectroscopic Studies of Salicylic Acid Derivatives. II. Comparison of 2-hydroxy- and 2,4- and 2,5-dihydroxy Derivatives. *Acta Pharm.* 54: 177-191.
83. Verreck, G. T., Decorte, A., Heymansa, K., Adriaensen, J., Liu, D., Tomasko, D., Arien, A., Peeters, J., Mooter, G. V., Brewster, M. E. 2006.

Hot Stage Extrusion of p-amino salicylic Acid with EC using CO₂ as A Temporary Plasticizer. *Int J Pharm.* 327:45-50.

84. Panicker, C. Y., Varghese, H. T., John, A., Philip, D., Istvan, K., Keresztury, G. 2002. FT-IR, FT-Raman and FT-SERS Spectra of 4-aminosalicylic Acid Sodium Salt Dihydrate. *Spectrochim Acta A* 58:281-7.
85. Last, W. 2009. Copper salicylate. A Potent Inflammation Fighter and Rejuvenator. *Cancer Nat Ther Found Aust* : 2-9.
86. Bania, K., Barooah, N., Baruah, JB. 2007. Structural Variations in Self-Assembled Cadmium Benzoate Complexes. *Polyhedron* 26: 2612-20.
87. Zelea'k, V., Vargova,' Z., Gyo'ryova,' K., Vecerni'kova,' E., Balek, V. 2005. Copper(II) Acetates With Aliphatic/Heterocyclic Amines Coupled TG-DTA-EGA Study, IR Characterization and Structure Correlation. *J Therm Anal Calorim* 82:747-54.
88. Akkaya, Y., Akyuz, S. 2006. Infrared and Raman Spectra, ab Initio Calculations Vibrational Assignment of 4-aminosalicylic Acid. *Vib Spectrosc.* 42:292-301.
89. Singh, Y. P., Das, R., Singh, R. A. 2007. Numerical Simulation of The Internal Vibrations of COOH Group in Amino-salicylic Acids. *Afr J Biochem Res.* 1(2):19-23.
90. Takac, MJ-M., Topic, DV. 2004. FT-IR and NMR Spectroscopic Studies of Salicylic Acid Derivatives. II. Comparison of 2-hydroxy- and 2, 4- and 2, 5-dihydroxy Derivatives. *Acta Pharm* 54:177-91.

ÖZGEÇMİŞ

29.09.1985 tarihinde Ordu ilinde doğdu. İlköğretimini Yunus Emre İlköğretim okulunda (İstanbul), lise öğrenimini Ahmet Rıfat Canayakın Lisesinde (İstanbul) tamamlamıştır. 2006 yılında girdiği Giresun Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünden 2010 yılında mezun oldu.