

T.C.
KAFKAS ÜNİVERSİTESİ
FENBİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**BAKIR(II), KOBALT(II), NİKEL(II), MANGAN(II)
4-DİMETİLAMİNOBENZOATLAR VE
NİKOTİNAMİD KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

168894

Kimyager Özgür AYBİRDİ

DANIŞMAN
Prof. Dr. Hacı NECEFOĞLU

HAZİRAN-2005
KARS

Özgür AYBİRDİ'nin Yüksek Lisans Tezi olarak hazırladığı "Bakır(II), Kobalt(II), Nikel(II) ve Mangan(II) 4-dimetilaminobenzoatlar ve Nikotinamid Komplekslerinin Sentezi ve Özellikleri" adlı bu çalışma yapılan tez savunması sınavı sonunda jüri tarafından Lisansüstü Eğitim Öğretim Yönetmeliği uyarınca değerlendirilerek oy.....birleşik.....ile kabul edilmiştir.

08./02./2005

Adı-Soyadı

İmza

Başkan : Prof. Dr. Haydar YÜKSEK

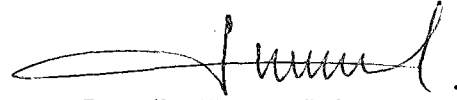


Üye : Prof. Dr. Hacali NECEFOĞLU



Üye : Prof. Dr. Vahit ALIŞOĞLU

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 18./07./2005 gün ve ...27.../105..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.



Doç. Dr. Yunus GICIK

Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

Bu yüksek lisans tezi, Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Anorganik Kimya Bilim Dalı yüksek lisans programında yapılmıştır.

Tezde Bakır(II), Kobalt(II), Nikel(II) ve Mangan(II) 4-dimetilaminobenzoatlar ve 4-dimetilaminobenzoatların nikotinamid ile sekiz yeni kompleksi sentezlenip, özellikleri incelenmiştir.

Kafkas Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde Yüksek Lisans araştırmamı yapabilmem için gerekli imkanları sağlayan Kafkas Üniversitesi Rektör Yardımcısı, Eğitim Fakültesi Kurucu Dekanı, Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Haydar YÜKSEK'e;

Bu çalışmanın bütün aşamalarında yardım ve desteğini esirgemeyip bana yol gösteren, değerli hocam ve tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Hacı NECEFOĞLU'na;

Sentezlediğim komplekslerin infrared spektrum, termik analiz ve manyetik momentlerinin yapımında yardımcı olan değerli arkadaşım Sayın Araş. Gör. Dursun Ali KÖSE'ye

Hayatım boyunca bana her konuda güvenen ve destekleyen değerli anneme, babama ve eşime teşekkürü bir borç bilirim.

Haziran 2005

Özgür AYBİRDİ

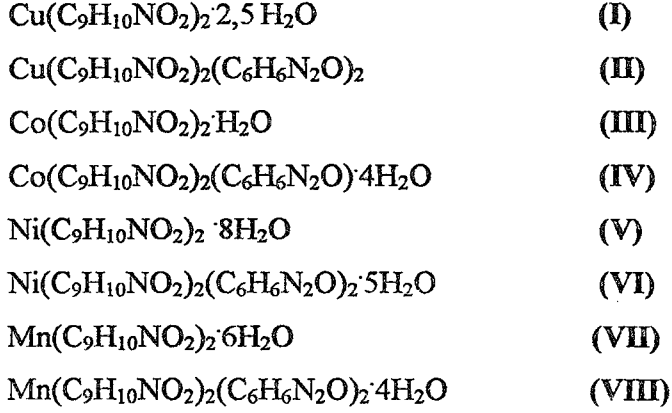
İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
ÖZET.....	V
ABSTRACT.....	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VII
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	IX
KISALTMALAR.....	X
1. GİRİŞ.....	1
2. <i>p</i> -DİMETİLAMİNOBENZOİK ASİT METAL KOMPLEKSLERİ.....	5
3. NİKOTİNAMİD.....	8
3.1. Nikotinamidin Biyolojik Önemi.....	8
4. NİKOTİNAMİD KOMPLEKSLERİ.....	9
5. MATERYAL ve METOD.....	12
5.1. Sentez.....	12
5.2. Metod.....	13
5.2.1. Elemental analiz.....	13
5.2.2. Infrared spektrum.....	13
5.2.3. Manyetik ölçümler.....	13
5.2.4. Termik analiz.....	14
6. BULGULAR.....	16
6.1. Elemental analiz.....	16
6.2. Infrared spektrum.....	16
6.3. Manyetik ölçümler.....	26
6.4. Termik analiz.....	26
7. SONUÇ VE TARTIŞMA.....	39
8. KAYNAKLAR.....	53
ÖZGEÇMİŞ.....	62

ÖZET

Bakır(II), kobalt(II), nikel(II) ve mangan(II) 4-dimetilaminobenzoat ile bu bileşiklerin nikotinamid ile komplekslerinden oluşan sekiz adet kompleks ilk defa sentezlenmiştir.



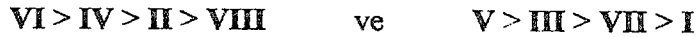
p-Dimetilaminobenzoat komplekslerinde metal : 4-dimetilaminobenzoik asit oranının 1:2; nikotinamid adduktlarında metal : 4-dimetilaminobenzoik asit : nikotinamid oranlarının IV kompleksinde 1:2:1, diğerlerinde ise 1:2:2 oldukları bulunmuştur.

20-900°C sıcaklık aralığında azot atmosferinde TG-DTG, DTA termik analiz metodu kullanılarak, sentezlenen komplekslerin termal özellikleri eş zamanlı incelendi. Sulu komplekslerin dayanıklılığı aşağıdaki sıraya göre değişmektedir.



Komplekslerde II hariç, III, IV, VI, VII, VIII komplekslerin sularını tek basamakta, I ve V komplekslerin ise iki basamakta kaybettikleri saptanmıştır.

Susuz komplekslerin termal kararlılıkları ise aşağıdaki sıraya göre değişmektedir.



Parçalanma sonucunda parçalanma ürünü olarak, I ve II komplekslerinde bakır, II ve IV komplekslerinde kobalt, V ve VI komplekslerinde nikel, VII ve VIII komplekslerinde mangan olduğu gözlenmiştir.

ABSTRACT

Eight new complexes of 4-dimethylaminobenzoates of Cu(II), Co(II), Ni(II) and Mn(II), and their nicotinamide adducts have been synthesized.

$\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$	(I)
$\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2$	(II)
$\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	(III)
$\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	(IV)
$\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	(V)
$\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	(VI)
$\text{Mn}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	(VII)
$\text{Mn}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	(VIII)

The rates of metal : 4-dimethylaminobenzoic acid in *p*-dimethylaminobenzoate complexes **I**, **III**, **V**, **VII** was found as 1:2. The rates of metal : 4-dimethylaminobenzoic acid : nicotinamide in nicotinamide adducts **II**, **VI**, **VIII** found as 1:2:2, but for complex **IV** as 1 : 2 : 1.

The thermal behavior of synthesized complexes were investigated simultaneously by employing thermoanalytical TG-DTG, DTA methods in the temperature range of 20-900°C in static nitrogen atmosphere. It was found that the decomposition of each complex (except of **II**) starts with dehydration, and follows by decomposition of the nicotinamide and 4-dimethylaminobenzoate, respectively. The decomposition mechanism and thermal stability of the investigated complexes are interpreted in terms of their structures. The final products are found to be the respective metal.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1. 3,5-dinitrobenzoik asit, izonikotinamid ve 4-DMABA üçlü kokristalinin molekül yapısı.....	2
Şekil 2. 3,5-dinitrobenzoik asit, izonikotinamid ve 4-DMABA supramoleküllerinin istiflenmesi.....	2
Şekil 3. $[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin xz düzlemine projeksiyonu.....	10
Şekil 4. $\text{Cd}(\text{HCOO})_2(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ kompleksinin molekül yapısı.....	11
Şekil 5. $\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2 \cdot 2,5$ kompleksinin IR spektrumu.....	17
Şekil 6. $\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2$ kompleksinin IR spektrumu.....	18
Şekil 7. $\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR spektrumu.....	19
Şekil 8. $\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR spektrumu.....	20
Şekil 9. $\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR spektrumu.....	21
Şekil 10. $\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR spektrumu.....	22
Şekil 11. $\text{Mn}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR spektrumu.....	23
Şekil 12. $\text{Mn}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR spektrumu.....	24
Şekil 13. $\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin TG-DTG-DTA eğrileri.....	27
Şekil 14. $\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2$ kompleksinin TG-DTG-DTA eğrileri.....	28
Şekil 15. $\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin TG-DTG-DTA eğrileri.....	29
Şekil 16. $\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin TG-DTG-DTA eğrileri.....	30
Şekil 17. $\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin TG-DTG-DTA eğrileri.....	31

Şekil 18. $\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin TG-DTG-DTA eğrileri	32
Şekil 19. $\text{Mn}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin TG-DTG-DTA eğrileri	33
Şekil 20. $\text{Mn}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin TG-DTG-DTA eğrileri	34
Şekil 21. $\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin muhtemel açık yapı formülleri.....	46
Şekil 22. $\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2$ kompleksinin muhtemel açık yapı formülü.....	47
Şekil 23. $\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin muhtemel açık yapı formülü.....	48
Şekil 24. $\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin muhtemel açık yapı formülü.....	49
Şekil 25. $\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin muhtemel açık yapı formülü.....	50
Şekil 26. $\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin muhtemel açık yapı formülü.....	51
Şekil 27. $\text{Mn}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin muhtemel açık yapı formülü.....	52
Şekil 28. $\text{Mn}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin muhtemel açık yapı formülü.....	52

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

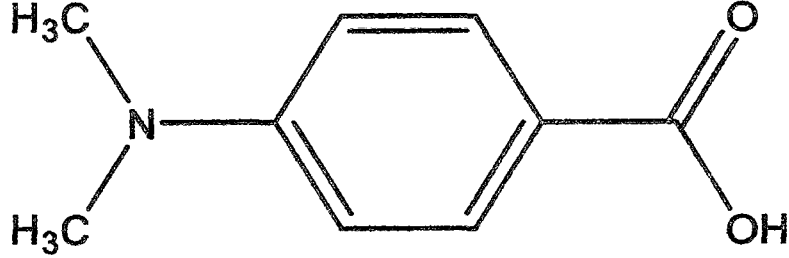
Çizelge 1. Komplekslerin elemental analiz verileri.....	16
Çizelge 2. Komplekslerin IR spektrum verileri.....	25
Çizelge 3. Komplekslerin manyetik moment ölçüm verileri.....	26
Çizelge 4. $\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin termik analiz verileri.....	36
Çizelge 5. $\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2$ kompleksinin termik analiz verileri.....	36
Çizelge 6. $\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin termik analiz verileri.....	37
Çizelge 7. $\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin termik analiz verileri.....	37
Çizelge 8. $\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin termik analiz verileri.....	38
Çizelge 9. $\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin termik analiz verileri.....	38
Çizelge 10. $\text{Mn}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin termik analiz verileri.....	39
Çizelge 11. $\text{Mn}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin termik analiz verileri.....	39

SEMBOLLER DİZİNİ

<i>p</i>-DMABA	: <i>p</i> -Dimetilaminobenzoik Asit
NA	: Nikotinamid
DTA	: Diferansiyel Termik Analiz
TG	: Termogravimetri



1. GİRİŞ

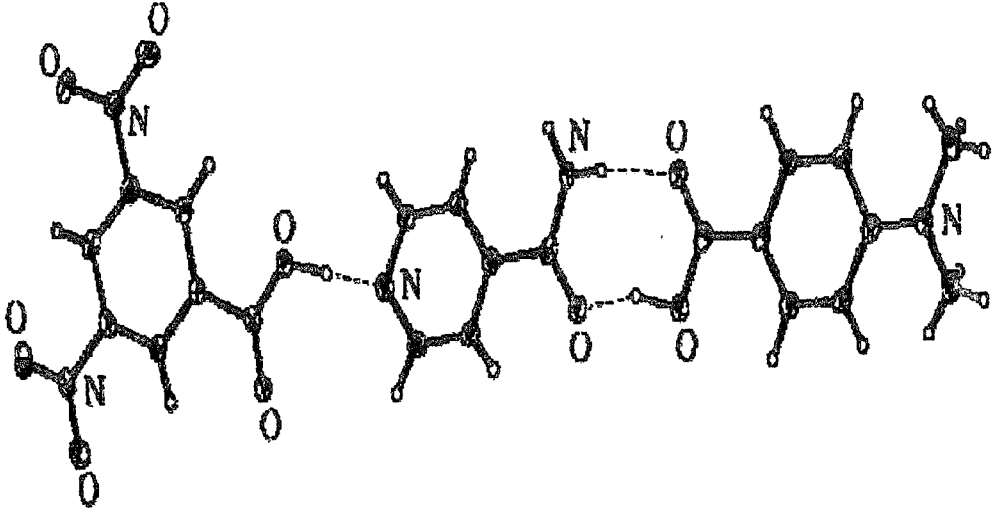


Yukarıda açık formülü verilen bileşiğin kapalı formülü $C_9H_{11}NO_2$ olup molekül ağırlığı 165,19'dur. IUPAC ismi 4-dimetilaminobenzoik asit, *p*-dimetilaminobenzoik asit veya *p*-*N,N*-dimetilaminobenzoik asittir. Bileşiğin erime noktası 238-242°C, bozunma noktası 241-243°C'dir.

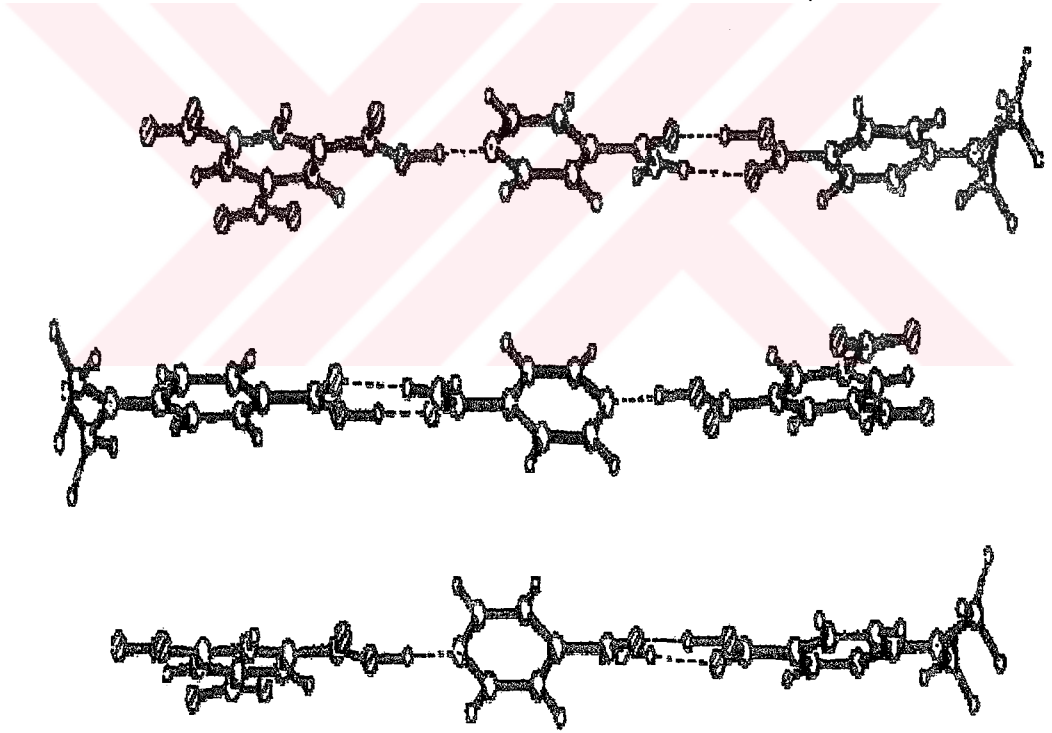
p-*N,N*-dimetilaminobenzoik asidin kristal ve moleküler yapısı X - Ray difraksiyonu ile aydınlatılmıştır. Kristallografik veriler: triklinik, P1, $a = 6,651(2)$ Å, $b = 8,045(2)$ Å, $c = 8,609(2)$ Å, $\alpha = 88,97(3)^\circ$, $\beta = 94,72(3)^\circ$, $\gamma = 113,76(3)^\circ$, $V = 420,13$ Å³, $Z = 2$, $M_A = 165,2$, $D_m = 1,28$ g cm⁻³; $CuK\alpha$: $\lambda = 1,54178$ Å, $\mu = 6,74$ cm⁻¹, $F_{(000)} = 176,00$, $T = 273$ K, $R = 0,0684$, $R_w = 0,0780$ [1].

p-*N,N*-dimetilaminobenzoik asit molekülü düzlemseldir ve iki O-H ...O hidrojen bağı vasıtasıyla (O ... O 2,627(2) Å) düzensiz olmayan siklik dimer biçimi oluşturuyor. Molekül geometrisi, -NMe₂ ve -COOH grubu arasında oldukça güçlü rezonans etkisi olduğunu ve halkada bağ uzunluğu ve valans açılarına substituentlerin etkilerinin bulunmadığını gösteriyor. Asidin karboksil grubunda C—O bağ uzunluğunun mezomerik eşitliğinin, H-köprülü dimerlerdeki oksijen atomları arasındaki uzaklığa doğrudan bağlı olduğu bulunmuştur [1].

Aakeröy ve arkadaşları tarafından [2] 3,5-dinitrobenzoik asit, izonikotinamid ve 4-DMABA(1:1:1) den oluşan üçlü kokristal supramolekülleri sentezlenerek yapıları incelenmiştir (Şekil 1, 2).

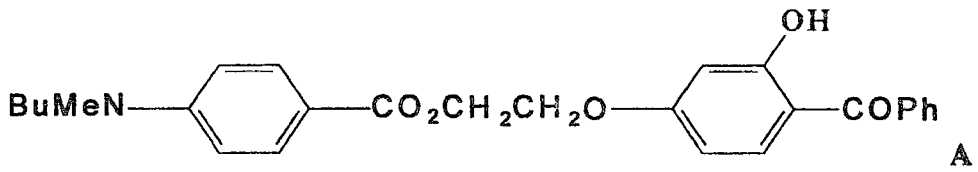


Şekil 1. 3,5-dinitrobenzoik asit, izonikotinamid ve 4-DMABA üçlü kokristalinin molekül yapısı [2].



Şekil 2. 3,5-dinitrobenzoik asit, izonikotinamid ve 4-DMABA supramoleküllerinin istiflenmesi [2].

UVA ve UVB ışınlarını emme yetenekleri olan güneş perdeleyici maddeler, bir UVB-emici kromoforuna kovalent bağlı bir UVA-emici kromoforundan oluşuyor. Maddelerin X-Y-Z, genel yapısı vardır; X 4-AC₆H₄COCH₂COC₆H₄ gibi bir UVA-emici grubudur; Z 4-R₂NC₆H₄CO veya 4-A¹C₆H₄CH:CHCO gibi bir UVB-emici grubudur; Y (OCH₂CH₂)_mO, C_nCH₂)_nO, NH(CH₂)_nNH, vs. [A = R, OR, NR₂, SO₃H, veya onun tuzu veya esteri; A¹= OR, NR₂; R= H, C₁₋₂₀ lineer veya dallanmış alkil, (CH₂CH₂O)-pH, (CH₂CHMeO)-pH; m =1, 2; n = 1-6; p =1-8] gibi bir gruptur. 4-(BuN)C₆H₄CO₂H ve PrCHO dan hazırlanan 4-(BuMeN)C₆H₄CO₂H ile NaH/DMSO katalizörlüğünde 4-(2-brometoksi)-2-hidroksibenzofenonun reaksiyonu



A esterini veriyor. Yeni bulunan güneş perdeleyici bileşik UVA ve UVB ışınlarına karşı ciltte düzgün bir tabaka sağlıyor [3].

Kafeinin *p*-dimetilaminobenzoatlarla kompleks oluşumu çözünme ve difüzyon metotları ile araştırılmıştır [4, 5].

Difüz Reflektans Infrared Fourier Transform (DRIFT) spektroskopisi yöntemiyle Ag ve TiO₂ üzerinde 4-dimetilaminobenzoik asidin çeşitli adsorbsiyon karakterleri araştırılmıştır[6].

Su ve kloroformda heptakis(2,6-di-O-metil)siklomaltoheptaoz (DM-βCD) ile 4-dimetilaminobenzoik asidin kompleksleşmesi UV absorpsiyonu ve NMR spektroskopisi yöntemiyle incelenmiştir [7].

p-Dimetilaminobenzoik asit anhidridinin yapısı Maurin [8] tarafından incelenmiştir. Kapalı formülü C₁₈H₂₀N₂O₃, monoklinik, *a* = 10,601(1), *b* = 12,600(2), *c* = 12,416(2) Å, β = 94,077(4)°, *V* = 1654,32 Å³, *Z* = 4, *M_A* = 312,37, *D_x* = 1,254 g cm⁻³, *F*₍₀₀₀₎ = 664, λ = 0,71073 Å, μ = 0,50 cm⁻¹, *T* = 295.

4-Dimetilaminobenzoik asit kullanılarak aromatik asit reseptörleri sentezlenmiştir [9].

Suda zor çözünen *p*-DMABA'nın poli(vinilpirrolidon) (PVP) ve poli(vinillaktam) ile suda çözünen kompleksleri sentezlenmiştir [10].

Revlon Enstitüsü [11] tarafından, *p*-dimetilaminobenzoat etoksilat / *p*-metoksisinamik asit dietanolamin tuzu (2:1) (%13.8), EtOH (%5.0), vinil asetat-vinilpirrolidon kopolimeri (%2.0), Oleat-20 (%0.5), güzel koku (%0.1), hidrolize olmuş hayvani protein (%0.01), dimetikon kopoliol (%0.15), Quaterniyum (%26), minkamidopropildimetil 2-hidroksiamonyumklorid (%0.25), sitrik asit (%0.008), Oktoksinol-9 (%0.2) ve su içeren bir bileşime sahip, saç şekillendirmede ve saçları güneşin zararlarına karşı korumada kullanılan bir krem yapılmıştır.

4-Dimetilaminobenzoik asidin 2-etilhekzil esterinin trans esterleşmesi alüminyum klorit varlığında iyi verimle neticelendiği Azmi ve Matheny [12] tarafından belirlenmiştir.

Sarma ve arkadaşları [13] tarafından 4-dimetilaminobenzoik asidin diğer organik bileşiklerle oluşturduğu supramoleküler komplekslerde H bağının rolü incelenmiştir.

Karboksipeptidaz A'nın *p*-DMABA esterinin aside dönüşümünü katalize ettiği Britt ve Peticoles [14] tarafından Raman spektroskopisi yöntemi ile incelenmiştir.

p-Dimetilaminobenzoik asidin ve sodyum tuzunun çeşitli organik moleküllerle oluşturduğu moleküler komplekslerde şarj-transfer (yük nakli) olayları çeşitli yöntemlerle incelenmiştir [15-42].

p-Dimetilaminobenzoik asidin çeşitli kopolimerleri sentezlenerek UV absorpsiyon özellikleri incelenmiştir [43].

Thomas ve arkadaşları [44] tarafından $(\mu-O)(\mu-4$ -dimetilaminobenzoato)bis{tris(2-piridilmetil)aminkrom(III)}dimerinin fiziksel özelliklerine çeşitli substituentlerin etkileri incelenmiştir.

Rawlings ve Mahaffy [45] tarafından metil ve etil 4-dimetilaminobenzoatın trikarbonilkrom komplekslerinin IR spektrumları incelenmiştir.

Biyokimyasal kullanımı ve etkilerinin geniş olması, ilaç ve kozmetik ürünlerinin üretiminde kullanılmasından dolayı 4-dimetilaminobenzoik asidin biyoorganik kimyada ligand olarak kullanılması gündeme gelmiş ve önem kazanmıştır. Ayrıca 4-dimetilaminobenzoik asidin metal komplekslerinin bazılarının polimerik yapıyı etkinleştirilmesi sebebiyle günümüzde daha çok tercih edilmektedir. 4-dimetilaminobenzoik asidin vitamin olan nikotinamid ile metal merkezli kompleks yapısına sokulması bugüne kadar çalışılmamıştır.

2. *p*-DİMETİLAMİNOBENZOİK ASİT METAL KOMPLEKSLERİ

Otsuka Pharmaceutical Co. Ltd. şirketi [46] *p*-DMABA'nın çinko tuzu ile interferondan oluşan bileşimin, hepatit C veya genotipik hepatit C virüsüne karşı mükemmel tedavi edici bir etki gösteren bir antivirüs maddesi ve ilacı olduğunu bulmuştur.

Dayanıklılık ve hidrofobluk özelliklerine sahip olan ve kozmetikte kullanılabilen *p*-DMABA'nın Al kompleksi hazırlanmıştır [47].

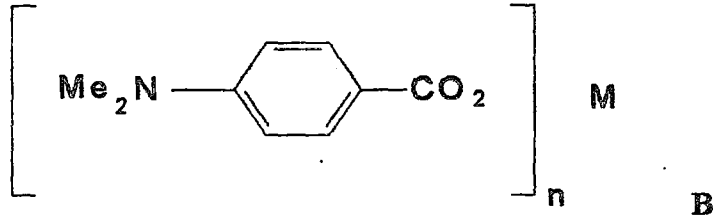
p-DMABA'nın gümüş kompleksi ile MeP(O)Cl₂' den CH₃P(O)[OC(O)C₆H₄-4-N(CH₃)₂]₂ bis(4-dimetilaminobenzoiloksi)metilfosfin oksitleri elde edilmiştir [48].

p-Dimetilaminobenzoik asidin polivalent metal tuzları (Al, Mg, Zn, Ca veya Zr tuzları) katkı boyaların kozmetik ürünler için renklendirici madde olduğu Kanebo Ltd. yapım şirketinde bulunmuştur [49].

Güneş yakmasını önleyen kozmetikler, *p*-dimetilaminobenzoik asidin polivalent metal tuzlarını (Al, Mg, Zn, Ca, veya Zr tuzları) içeriyor. Sıvı krem yapımı için, %5.0 *p*-dimetilaminobenzoik asidin Al tuzu, %2.5 *p*-dimetilaminobenzoik asidin Zr tuzu, %2.5 *p*-dimetilaminobenzoik asidin Ca tuzu, %1.5 stearik asit, %4.0 sorbitan seskuiolat, %34.0 sıvı parafin, %37.75 lanolin, %4.0 propilen glikol, %0.2 trietanolamin, %5.0 kaolin, %0.3 Indian red, %1.0 demir oksit (sarı), % 0.05 demir oksit (siyah) ve %0.2 parfüm kullanılmıştır [50].

Güneş yakmasını önleyen, (4-Me₂C₆H₄CO₂)_nM (M= Al, Mg, Zn, Ca veya Zr) kompleksi ile kaplı pigment partikülleri içeren kozmetik ürünleri elde edilmiştir. EtOH de % 0.02 çinko 4-dimetilaminobenzoat süspansiyonu 270-320 nm de %100 absorpsiyon gösterdi. Güneşten koruyucu losyon; %75.4 saf su, %16.0 mavi ispirto, %0.5 katı polioksietilen yağı türevleri, %4.0 propilen glikol, %0.1 parfüm ve %4.0 alüminyum 4-dimetilaminobenzoat kaplı TiO₂ mikropartikülleri kullanılarak hazırlandı [51].

Kanebo Ltd. yapım şirketinde K *p*-dimetilaminobenzoatın uygun metal tuzları ile reaksiyonu sonucunda mükemmel UV absorpsiyonuna sahip, deriyi tahriş etmeyen ve güneşten koruyan polivalent metal *p*-dimetilaminobenzoatlar (B; M = Zn, Ca, Mg, Al veya Zr; n = 2-4)



elde edildi. pH 8.5-9.0 da sudaki K tuzuna $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ eklenmesi sonucu B ($\text{M} = \text{Zn}$; $n=2$) kompleksi oluşur. Bu bileşikler güneş kremelerinde kullanılabilir [52].

p-N,N-dimetilaminobenzoik asidin Na tuzu ile klorometilat polistiren tepkimeye sokularak *p-N,N*-dimetilaminobenzoatın fotofiziksel özelliklerinin polimer zincirini nasıl etkilediği araştırılmıştır [53].

p-DMABA'nın Europium(III) kompleksinin Moessbauer spektrumu Burger ve arkadaşları [54] tarafından incelenmiştir.

Demirin korozyonunu önleyen anyonik bileşimlerde [55, 56, 57, 58, 59] ve redoks indikatörlerin yapımında *p*-dimetilaminobenzoik asidin sodyum tuzu kullanılmıştır [60].

Moleküler spektroskopi yöntemiyle arilbis(triorganofosfin)nikel *p*-dimetilaminobenzoatın yapısı incelenmiştir [61].

$\{\text{LnL}_2\}^+$ ($\text{Ln} =$ bir lantanit elementi veya itriyum, $\text{L} =$ hidrotris(pirazol-1-yl)borat) içeren heteroleptik lantanit kompleksleri araştırmasının bir parçası olarak $[\text{YL}_2\text{X}]$ ($\text{X} = \text{OC}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{O}$, $\text{O}_2\text{C}_7\text{H}_5$, O_2CMe ve O_2CPh) kompleksleri hazırlandı [62]. CH_2Cl_2 çözeltisinde trimerik bir formülasyon $[\text{YL}_2(\text{O}_2\text{CMe})]_3$ gösteren asetat kompleksin Reger ve arkadaşları [63] tarafından yapılan çözelti moleküler ağırlık ölçümleri ve kütle spektrumu bu bileşiğin oligomerik olduğunu önermiştir. Bununla birlikte, katı halde bir bidentat benzoat ligandı içeren iterbiyum benzoat $[\text{YbL}_2(\text{O}_2\text{CPh})]$ kompleksinin monomerik olduğu gösterildi. Köprü karboksilat ligandı içeren ve yapısının oligomerik olduğu tanımlanmış bazı lantanit karboksilat komplekslerde bu bulgu biraz nadirdir [62]. Samaryumdan lutesyuma daha küçük lantanit iyonlar için tetrahidratlar biçimlenirken, daha büyük lantanit iyonlu asetat ligandları durumunda mono-, seskui- ve dihidrat olan tris(asetato) kompleksleri biçimlenir [64]. Bu seriler içinde $[\text{Ln}(\text{O}_2\text{CMe})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Ho}$, Er ve Gd) kompleksinin yapısı aydınlatılmıştır [65, 66]. Bu kompleksler bir komşu lantanit iyonuna bağlı asetat ligandının bir oksijeni, iki su molekülü ve üç

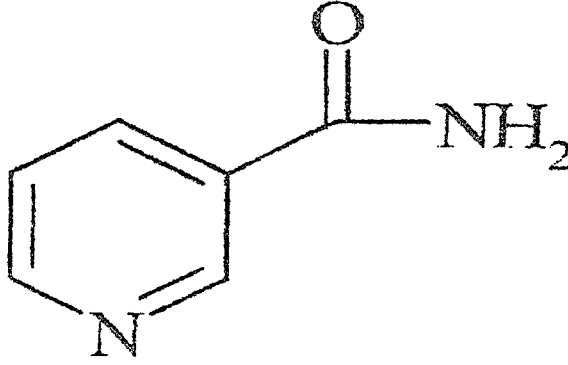
bidentat asetat iyonlarıyla çevrili dokuz koordinasyonlu lantanit iyonundan oluşuyor. Başka lantanit komplekslerdeki benzoat ligandların durumu Taylor ve arkadaşları [67] tarafından açıklanmıştır ve sadece $[\text{Dy}(\mu\text{-O}_2\text{CPh})_2(\kappa^1\text{-O}_2\text{CPh})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{H}_2\text{O})$ kompleksinin substituent olmadığı Khiyalov ve arkadaşları [68] tarafından belirlenmiştir. Sınırsız zincir oluşumu gösteren bu kompleksin yapısı dört su molekülü, iki köprü benzoat ligandı ve iki monodentat benzoat ligandına bağlanmış sekiz koordinasyonlu disprorsiyum iyonundan oluşuyor [62].

Heteroleptik kompleksler içinde, bis(siklopentadienil)iterbiyum $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Yb}(\text{O}_2\text{CR})]_2$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{C}_6\text{F}_5$ ve $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$) karboksilatların da lantanit asetatlar ve benzoatları gibi dimerik olduğu bulunmuştur [69]. Pentametsiklopentadienil türevlerinin, $\text{R} = \text{Ph}, \text{C}_6\text{F}_5$ iken çift benzoat köprülü dimerleri $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Yb}(\text{O}_2\text{CR})]_2$, $\text{R} = \text{CF}_3$ iken monomerik $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Yb}(\text{O}_2\text{CR})]$, $\text{R} = \text{Bu}^t$ iken de komplekslerin oligomerik olduğu daha önce yayımlanmıştır [70]. Reger ve arkadaşları [63] son zamanlarda yedi koordinasyonlu iki itriyum iyonuna bağlı dört köprü asetat ligandı içeren $[\text{YL}(\mu\text{-O}_2\text{CMe})_2]_2$ kompleksinin kristal yapısını açıklamışlardır. Bu elementin heteroleptik tris-pirazolilborat türevlerinin kimyası daha iyi incelenerek L ligandı içeren itriyumun üç para-substituted benzoat kompleksi sentezlenmiştir [62]. Potasyum hidrotris(pirazol-1-yl)borat literatürdeki metotla [40] hazırlandı. Sentezlenen kompleksin ^1H NMR, IR, kütle spektrumları incelenmiştir [62].

p-Nitrobenzoatobis{hidrotris(pirazol-1-yl)borato} itriyum(III), *p*-dimetilamino benzoatobis{hidrotris(pirazol-1-yl)borato}itriyum(III) ve hidrotris(pirazol-1-yl)boratobis{*p*-(ter-bütill)benzoato} itriyum(III) kompleksleri sentezlenmiştir. *p*-(Dimetilamino)benzoatobis{hidrotris(pirazol-1-yl)borato} itriyum(III) eldesi için KL (0.50 g, 2 mmol), *p*-(dimetilamino)benzoik asit (0.17 g, 1 mmol), 0.1 mol dm^{-3} sulu KOH (10 cm^3) ve etanol (15 cm^3) karıştırılıp $\text{YCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.30 g, 1 mmol) bileşiğinin 15 cm^3 sudaki çözeltisine eklendi. Beyaz çökeltili ürün filtrasyonla toplandı, kurutuldu ve CH_2Cl_2 -hekzandan geri kristallendirildi (ürün %56). E. N. 265-270°C [62]. Sentezlenen komplekslerin NMR spektrumlarında görülen tüm sinyaller substitute benzoat ligandı ve L ligandının varlığını gösterir. $[\text{YL}_2(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-NMe}_2)]$ ve $[\text{YL}_2(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{NO}_2)]$ monokarboksilat kompleksleri benzer yapıdaki $[\text{YbL}_2(\text{O}_2\text{CPh})]$ kompleksi gibi monomeriktir [62].

p-DMABA'nın Titanyum kompleksi ısıya dayanıklı sıvı reçine kütlelerinin eldesinde kullanılmıştır [72].

3. NİKOTİNAMİD



Kimyasal formülü $C_6H_6N_2O$ molekül ağırlığı 122,12, erime sıcaklığı 128-131°C olan bileşiğin IUPAC ismi 3-piridin karboksamiddir. Ayrıca *niyasin* ve *niyasinamid* isimleriyle de kullanılan nikotinamid temelde nikotinic asidin bir amididir. Sudaki çözünürlüğü 20°C'de 100 g / 100 ml iken, etanoldaki çözünürlüğü 666 g / 100 ml olup etanolda sudan daha iyi çözünür. Yağlarda çözünmez iken eterde ise çok yavaş çözünür.

Yukarıdaki yapı formülüne sahip olan nikotinamid renksiz, kendine has bir kokusu ve tadı olan kristalin bir maddedir. Nikotinamid piridin halkasına sahip olduğundan dolayı piridinin karakteristik reaksiyonlarını vermektedir [73].

3.1. Nikotinamidin Biyolojik Önemleri

1887 yılında tütünün alkaloidi olan nikotinin oksidasyonu sonucunda elde edilen nikotinamidin 40 yıl sonra çok önemli bir vitamin olduğunun farkına varılmıştır.

Nikotinamidin biyolojik önemi son zamanlarda aydınlığa kavuşturulmuştur [74]. Aynı vitamin değerine sahip olan nikotinic asit ve nikotinamidin fiziksel ve kimyasal özellikleri uzun zamandır bilinmektedir [75].

B₃ vitamini olan nikotinamid suda çok kolay çözüldüğünden vitamin fazlası böbreklerden atılır [76]. B vitaminleri olan nikotinamid, tiamin, riboflavin ve pantotenik asit biyolojik oksidasyon ve redüksiyon koenzimlerinin yapıtaşlarıdır. Nikotinamid de bir çok koenzimin yapısının bir parçasını oluşturur [77].

Dokularda nikotinamid, nikotinamid adenin dinükleotid (NAD) ve Nikotinamid adenin dinükleotid fosfat (NADP) şekillerinde bulunur (nikotinik asit şeklinde alınan vitamin önce amidine sonra ise koenzim şekline dönüştürülür) [76]. Oral yolla alınan nikotinik asit bazı allerjik durumlar gösterirken nikotinamid bu durumu göstermez. Bu nedenle nikotinik asit şeklinde değil de nikotinamid olarak kullanılması daha uygundur.

NAD ve NADP koenzimleri, piridin koenzimleri veya nükleotitleri olarak da adlandırılırlar [78]. En çok yerfıstığı ve bira mayasında bulunan nikotinamid ayrıca meyveler, tahıl, sebzeler, yeşil bitkiler, karaciğer ve böbrekte de zengince bulunur [74, 76, 75]. Kedilerin dışındaki memeliler, çoğu bakteri ve bitkiler bu vitamini sentezleyebilirler [74, 79, 80]. Kanatlılar da bu vitamini triptofandan sentezleyebilirler [81]. Triptofanca fakir olan mısır bitkisi ile beslenen hayvanlarda B₃ vitamini eksikliği görülür ki, bunun sonucunda insanlarda *pallegra* hastalığı baş gösterir [82].

4. NİKOTİNAMİD METAL KOMPLEKSLERİ

B₃ vitamini olarak görev yapan ve ilaç preparatlarında kullanılan nikotinamidin geçiş metalleriyle kompleksleri çalışılmalarının önemi son dönemlerde artmıştır [83]. Nikotinamidin bu metallerle yaptığı komplekslerin spektral olarak incelenmesi sonucu, onun monodentant özelliğe sahip olduğu anlaşılmıştır [84, 85, 86]. Nikotinamid metal komplekslerinde aromatik halkada (piridin halkası) bulunan azot atomu üzerinden monodentant olarak koordinasyona dahil olduğu bilinmektedir [84, 87].

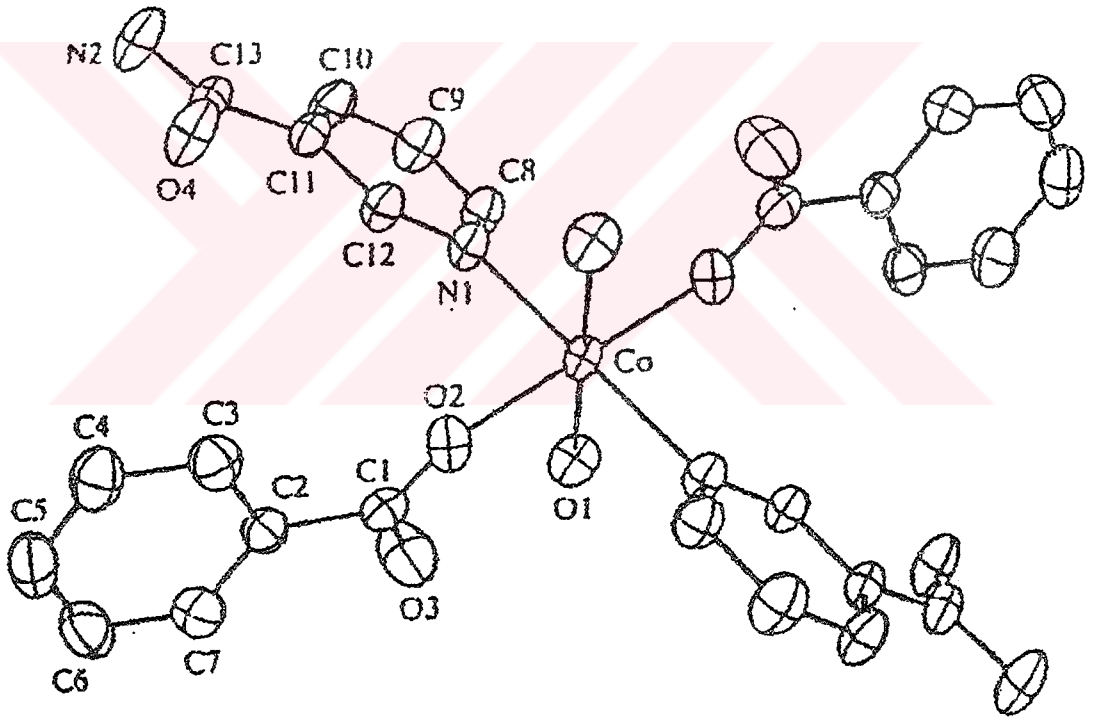
Nikotinamid; $[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ [88], $[\text{Co}(p\text{-H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ [89], $[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_4\text{NO}_4)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ [90], $[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2]$ [91], *trans*- $[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_3\text{ClFO}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2]$ [92], formüllü arilkarboksilat komplekslerinin yapısına da yukarıda literatürde verdiğimiz şekilde

piridin halkasındaki azot atomu üzerinden katılma göstermektedir. Komplekslerin yapıları genel olarak birbirinin benzeridir.

Metal formiyat ve asetatlarının nikotinamidle oluşturduğu komplekslerde de ligand olan nikotinamidin, piridin halkası üzerindeki hetero azot atomu vasıtasıyla monodentant olarak merkezi metal atomuyla bağ oluşturduğu gözlenmiştir [84, 87].

[Cu(HCOO)₂(C₆H₆N₂O)₂(H₂O)] [93, 94, 95, 96], [Cu₂(CH₃COO)₄(C₇H₅O₂)₂(C₆H₆N₂O)₂(H₂O)₂] [97, 98, 99], [Zn(HCOO)₂(C₆H₆N₂O)₂(H₂O)₂] [100], [Cd(HCOO)₂(C₆H₆N₂O)₂(H₂O)₂] [101], [SbF₃(C₆H₆N₂O)₂] [102], [Zn(CH₃CH₂COO)₄(C₆H₆N₂O)₂] [103] kompleksleri incelenerek yapıları çözülmüştür. Ayrıca mangan ve nikel halojenürlerin de nikotinamid kompleksleri termal analiz yöntemiyle incelenmiştir [104, 105].

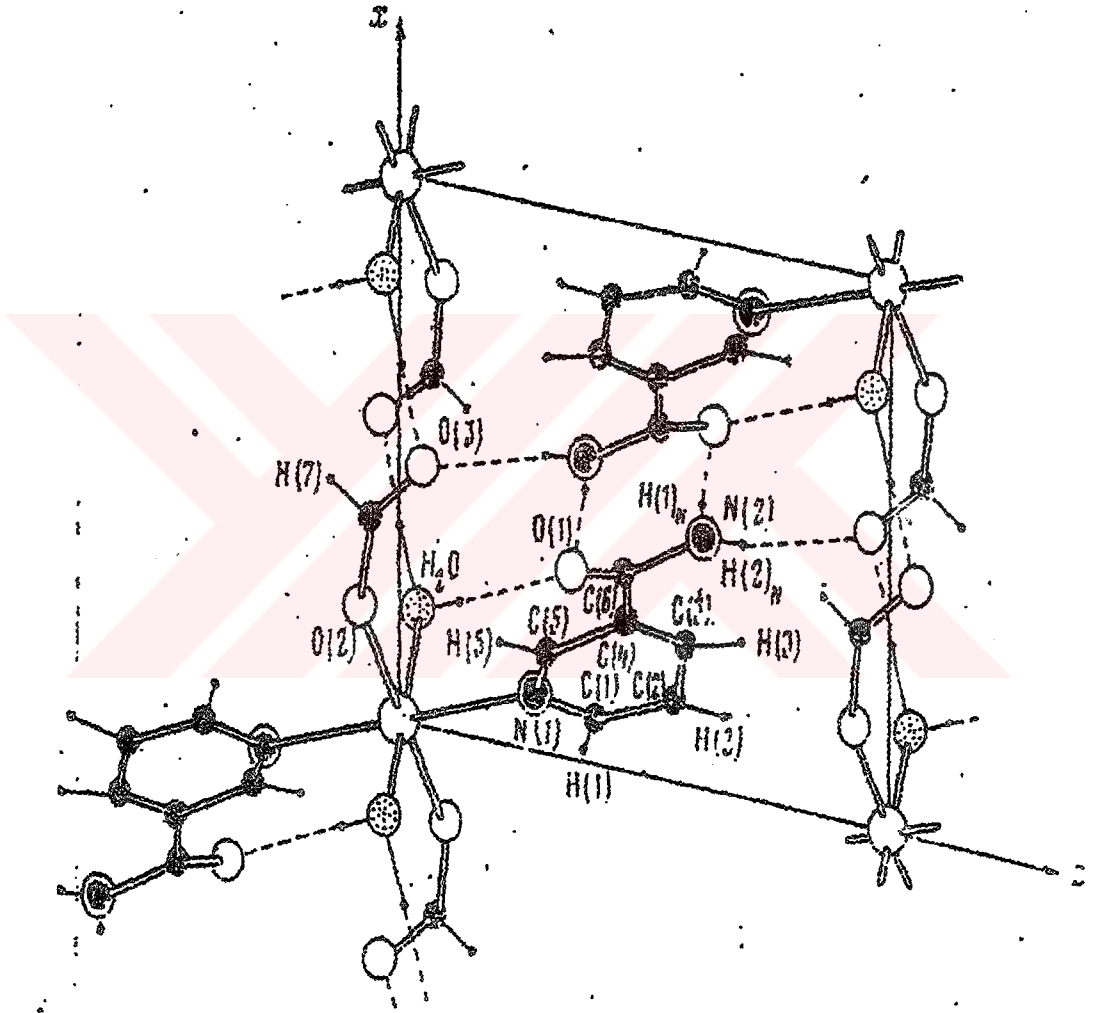
[Co(C₇H₅O₂)₂(C₆H₆N₂O)₂(H₂O)₂] bileşiği monomerik olup simetri merkezli bir kobalt kompleksidir (Şekil 3).



Şekil 3. [Co(C₇H₅O₂)₂(C₆H₆N₂O)₂(H₂O)₂] kompleksinin xz düzlemine projeksiyonu [88].

Diformiato-bis(nikotinamid)kadmiyum(II) kompleksinin kristal ve moleküler yapısı Antsyshkina ve arkadaşları tarafından çözülmüştür [102]. Cd(HCOO)₂(NA)₂(H₂O)₂ triklirik kristallerin parametreleri: $a=7,451(1)$,

$b=7,549(2)$, $c=8,787(3)$ Å, $a=109,88(2)$, $\beta=100,16(2)$, $\gamma=96,9^\circ$, $Z=1$; uzay grubu $P1$. $\text{Cd}(\text{HCOO})_2(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ kristalleri simetri merkezli oktahedrik monomer moleküllerden oluşmaktadır. Yapının (010) düzlemine projeksiyonu Şekil 4'de gösterilmiştir. Cd atomları simetri merkezinde yerleşmektedirler. HCOO iyonlarının iki oksijen atomu *trans* pozisyonlarında Cd-O(2) 2.285(7) Å metal atomu ile birleşmektedirler. İki piridin halkasının azot atomları (CdN(1) 2.336(5) Å) ve iki su molekülü (Cd-O(H₂O) 2,342(7) Å) de *trans* pozisyonlarda Cd atomuna koordine olmuşlardır (Şekil 4).



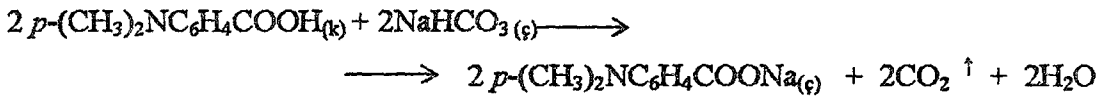
Şekil 4. $\text{Cd}(\text{HCOO})_2(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ kompleksinin molekül yapısı [102].

5. MATERYAL ve METOD

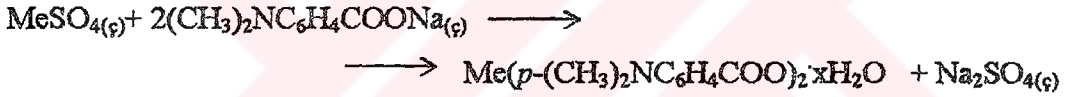
5.1. Sentez

Komplekslerin sentezinde, Merck bakır(II) sülfat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), nikel(II) sülfat ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), kobalt(II) sülfat ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), mangan(II) sülfat ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) hidratları, 4-dimetilaminobenzoik asit ve nikotinamid kullanılmıştır.

Sodyum *p*-dimetilaminobenzoat (NaDMAB) eldesi için 0,02 mol 4-dimetilaminobenzoik asit 0,02 mol sodyum bikarbonatın sudaki çözeltisi ile reaksiyona sokuldu. Tepkime esnasında oluşan karbondioksit ortamdan tamamen uzaklaşmaya kadar karıştırıldı.



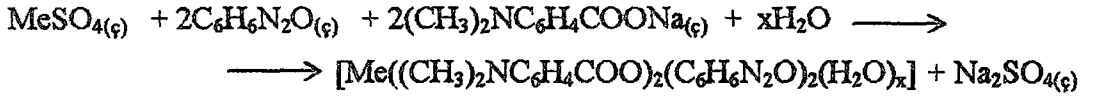
Metal(Cu, Co, Ni, Mn) *p*-dimetilaminobenzoatların eldesi için ayrı bir beherde 0,01 mol metal(II) sülfatın sudaki çözeltisi üzerine daha önceden hazırlanan 0,02 mol sodyum *p*-dimetilaminobenzoat çözeltisi ilave edildi.



Elde edilen çözeltiler oda sıcaklığında kristallenene kadar bekletildi. Birkaç gün beklendikten sonra koyu yeşil (Cu-kompleksi), pembe (Co-kompleksi), açık yeşil (Ni-kompleksi) ve ten renginde (Mn-kompleksi) kristalleri çöktü. Elde edilen kristaller süzülerek oda sıcaklığında kurutulmaya bırakıldı. Co-kompleksinin bir hafta içinde renginin pembeden mora çevrildiği gözlemlendi. Bu çalışmada mor renkli Co-kompleksinin özellikleri incelendi.

Metal(Cu, Co, Ni, Mn) *p*-dimetilaminobenzoatların nikotinamid ligandlı kompleksleri aşağıdaki gibi sentezlendi.

Yukarıda anlatıldığı gibi bir beherde 0,01 mol metal(II) sülfatın sudaki çözeltisi 0,02 mol nikotinamidin sudaki çözeltisi ile karıştırıldı. Oluşan karışımın üzerine de daha önceden hazırlanan 0,02 mol sodyum *p*-dimetilaminobenzoat çözeltisi ilave edildi.



Elde edilen çözeltiler oda sıcaklığında kristallenene kadar bekletildi. Birkaç gün sonra oluşan açık yeşil renkli (Cu-kompleksi), turuncu-pembe renkli (Co-kompleksi), mavi-yeşil (Ni-kompleksi) ve limon renginde (Mn-kompleksi) kristaller süzülerek saf suyla yıkandı ve oda sıcaklığında kurutuldu. Komplekslerin bileşimleri ve yapıları aşağıdaki metodlar kullanılarak incelendi.

5.2. Metod

5.2.1. Elemental analiz

Elemental analiz çalışmalarıyla komplekslerin içerdiği elementlerin miktarları hakkında kesin bir veri elde edilebilir. Bu elde edilen deneysel verilerle teorik verilerin karşılaştırılması suretiyle komplekslerin yapısında hangi ligandan ne oranda bulunduğu hakkında kesin olmasa da bir fikir yürütebilmemize yardımcı olur.

Elemental analizler (C, H, ve N analizi) TÜBİTAK Ankara Test ve Analiz laboratuvarında LECO CHNS 932 cihazı ile yaptırıldı.

5.2.2. Infrared spektrum

Komplekslerin bünyesinde bulunan fonksiyonel gruplar, bağlanan atomlar ve bu atomların bağlanma pozisyonları IR spektroskopisi ile belirlenebilir. Bunun yanında bu fonksiyonel grup ve atomların oluşturduğu titreşim frekanslarından da faydalanmak suretiyle komplekslerin geometrik şekilleri ve de yapıda bulunan bağların türleri hakkında da fikirler yürütülebilir.

Infrared çalışmaları, MATTSON 1000 FTIR Model IR spektrometresiyle yapıldı. Sentezlenen katı komplekslerin IR spektrumları KBr ile disk yapılarak 4000 - 500 cm^{-1} aralığında kaydedildi.

5.2.3. Manyetik ölçümler

Oluşturulan metal komplekslerin manyetik momentleri ve spin halleri (yüksek veya düşük spin durumu) manyetik çalışmalarla belirlenir. Eldeki diğer spektroskopik bilgilerle bu bilgilerin birleştirilmesi sonucu komplekslerin

geometrileri ve yapılarının aydınlatılmasında rol oynar. Bunun yanında ligandların koordinasyon yapma yetenekleri hakkında bilgi verir.

Manyetik ölçümler MX 1 Model SHEWOOD SCIENTIFIC manyetik susseptibilite (manyetik duyarlılık) terazisiyle, Gouy Metodu'nun daha geliştirilmiş bir şekli olan Evans Metodu'na göre yapıldı. Numune homojen olarak 2 - 2,6 cm yükseklikte özel tüpüne doldurularak manyetik momenti ölçüldü. Teorik manyetik momentler (μ) ve tek elektron sayıları (n) aşağıdaki formüllere göre hesaplandı. Referans olarak $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kullandı.

$$X_g = \frac{C_{\text{ter}} \cdot l (R - R_0)}{10^9 \cdot m} \quad \mu = \sqrt{n(n+2)} \quad \mu = 2,828 \sqrt{X_m \cdot T} \quad X_m = X_g \cdot M_A$$

X_g = gram susseptibilite (C.G.S)

l = numunenin uzunluğu

m = numunenin ağırlığı

R_0 = boş tüp konulduğunda okunan değer

R = numune doldurulduktan sonra okunan değer

C_{ter} = terazinin kalibrasyon sabiti

M_A = numunenin molar ağırlığı

X_m = molar susseptibilite

μ = manyetik moment (Bohr Magnetonu)

T = mutlak sıcaklık

5.2.4. Termik analiz.

Günümüzde termik analiz çalışmaları, koordinasyon kimyasında çok yoğun ve yaygın olarak kullanılmaktadır. Metal kompleksleri genel bir özellik olarak basamaklı bir bozunma gösterirler. Bu şekilde bozunma da çeşitli termik analiz metodları kullanılarak sistematik araştırmalarda önemli rol oynar.

Komplekslerin termik kararlılıklarında, uçan ve kalan parçalanma ürünlerinden gitmek vasıtasıyla stokiyometrinin belirlenmesinde termogravimetri (TG) kullanılmaktadır. TG analizi bozunmalar sonucu oluşan katı ara ürünlerin termik kararlılıkları için de kullanılır. Bozunma ürünlerinin tespit edilmesiyle komplekslerin bozunma mekanizmaları tahmin edilebilir. TG sonuçları ve bunlara karşılık gelen

DTG eğrileri komplekslerin bozunma kinetiklerinin belirlenmesinde önemli derecede rol oynar.

Diferansiyel Termik Analiz (DTA), komplekslerin bozunma sıcaklık aralıklarının, erime noktalarının ve bozunma olaylarının aydınlatılmasında sıkça kullanılmaktadır. DTA, erime entalpileri, süblimasyon entalpilerinin bulunmasında ve kısmen de metal-ligand bağ enerjisinin belirlenmesinde kullanılmaktadır.

Termik analiz metodlarının birlikte kullanılmasıyla yapılan termik analiz çalışmaları metal kompleksler için çok önemlidir. Erime sonucu meydana gelen bozunmayı anlamamızda TG ve DTA eğrileri kullanılmaktadır. Bu eğrilerde erime olayı keskin bir DTA piki ile anlaşılır. Oluşan bu pike karşılık gelen TG eğrisinde bir ağırlık kaybı yoktur. Bozunma olayı olduğunda ise DTA piki geniş ve endotermik olup buna karşılık gelen TG eğrisinde ise ağırlık kaybı gözlenir. Elde edilme şartları aynı olan bir numunenin TG ve DTA sonuçları dikkate alınarak ağırlık azalmaları ve bozunma sıcaklıkları arasında bir bağıntı kurulabilir. TG ve MS (kütle spektroskopisi) eğrilerinin birleştirilmesi sonucu ortamdan uçan bozunma ürünlerinin nitelikleri belirlenebilir [106].

Termik analiz çalışmalarında, Rigaku marka TG 8110 termik analizörlü TAS 100 Model Termik Analiz cihazı kullanıldı. TG, DTG ve DTA eğrileri aşağıda belirtilen şartlarda eşzamanlı olarak kaydedildi.

Termik analiz eğrilerinin alındığı şartlar:

Referans: Sinterleşmiş α -Al₂O₃,

Isıtma hızı: 20 °C/dak.

Kroze: Platin

Atmosfer: Azot atmosferi,

Gaz akış hızı: 100 ml/dak,

Numune miktarı: 3-10 mg,

Sıcaklık aralığı: 20-900 °C

Komplekslerin bozunmasıyla uçucu ürünlerin uzaklaşması sonucu meydana gelen ağırlık azalması TG eğrilerinden hesaplandı. Ağırlık azalması ve kalan son bozunma ürünlerinden metal-ligand oranları bulundu.

6. BULGULAR

6.1. Elemental Analiz

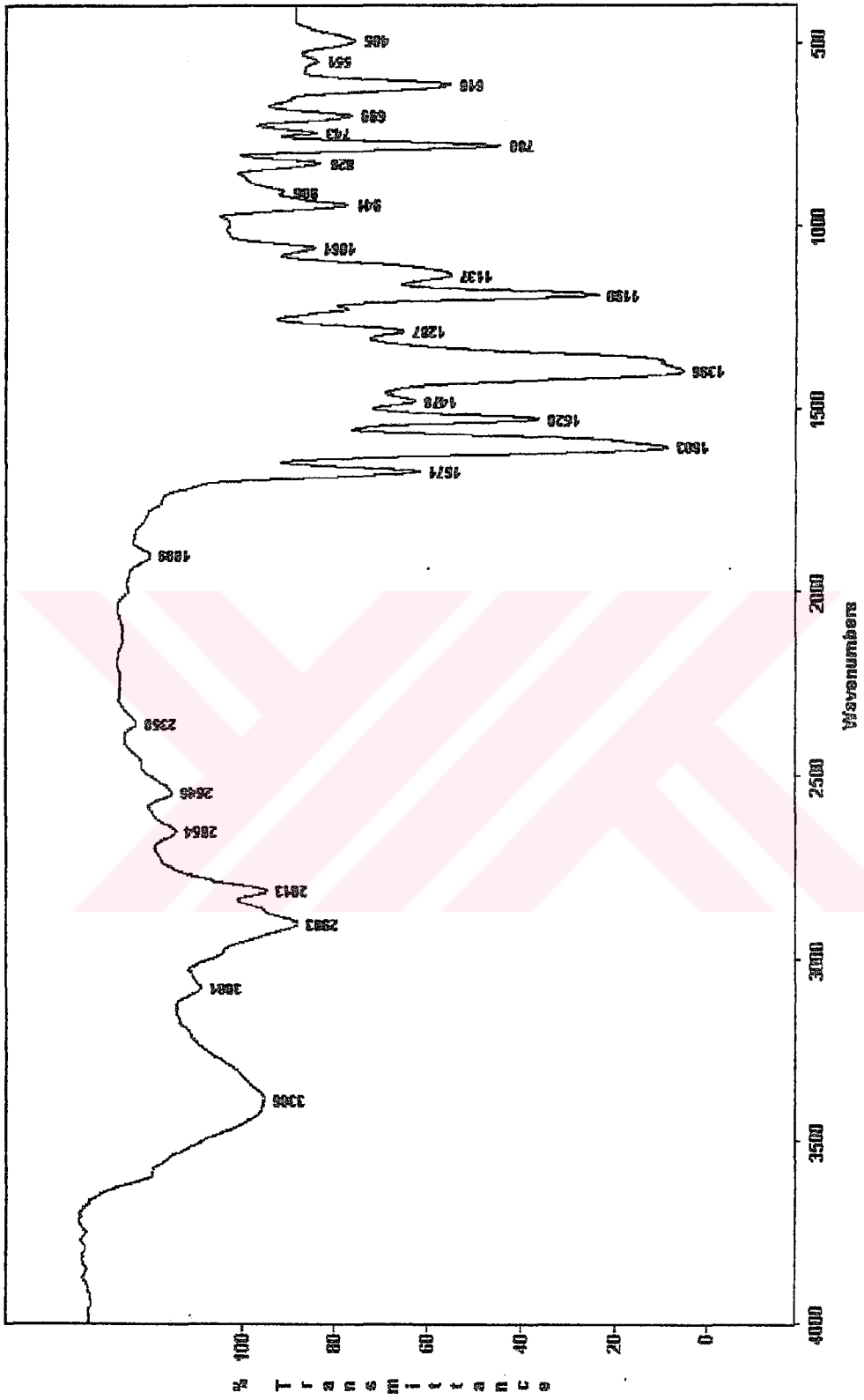
İlk kez sentezlenen komplekslerin elemental analiz sonuçları çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1. Komplekslerin elemental analiz verileri

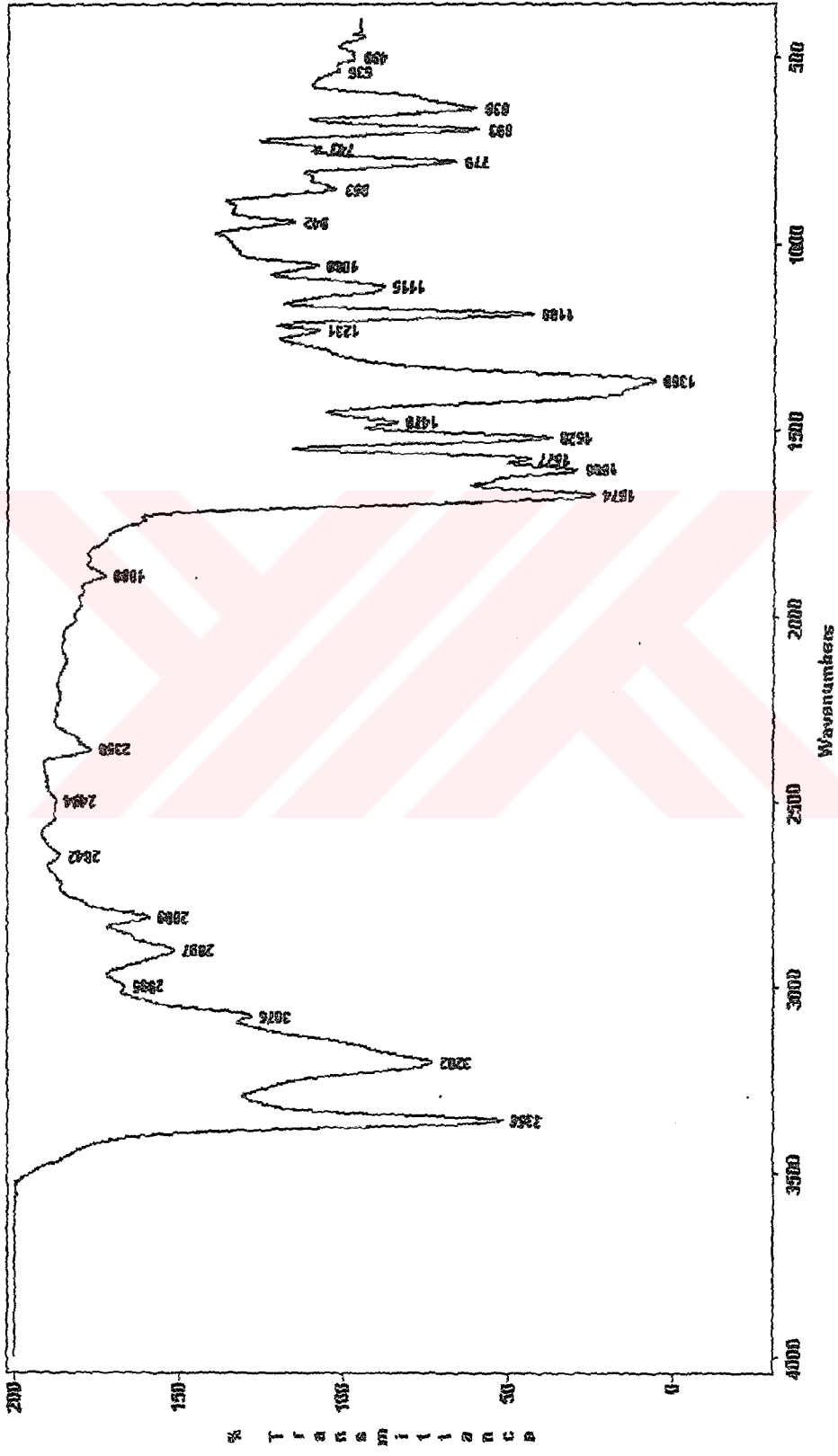
Kompleksler	%C	%H	%N
	<i>Denel-teorik</i>	<i>Denel-teorik</i>	<i>Denel-teorik</i>
$\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$	49,41-49,47	5,38-5,78	6,45-6,41
$\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2$	53,18-53,33	5,56-5,48	6,95-6,91
$\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	41,09-40,69	6,93-6,84	5,35-5,27
$\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	43,62-43,99	6,26-6,58	5,65-5,70
$\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	56,09-56,63	4,35-5,08	13,06-13,22
$\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	49,56-49,56	5,16-5,90	11,68-9,64
$\text{Mn}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	50,33-49,94	4,99-5,87	11,88-11,65
$\text{Mn}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	51,12-51,49	5,24-5,77	11,88-12,01

6.2. Infrared Spektrum

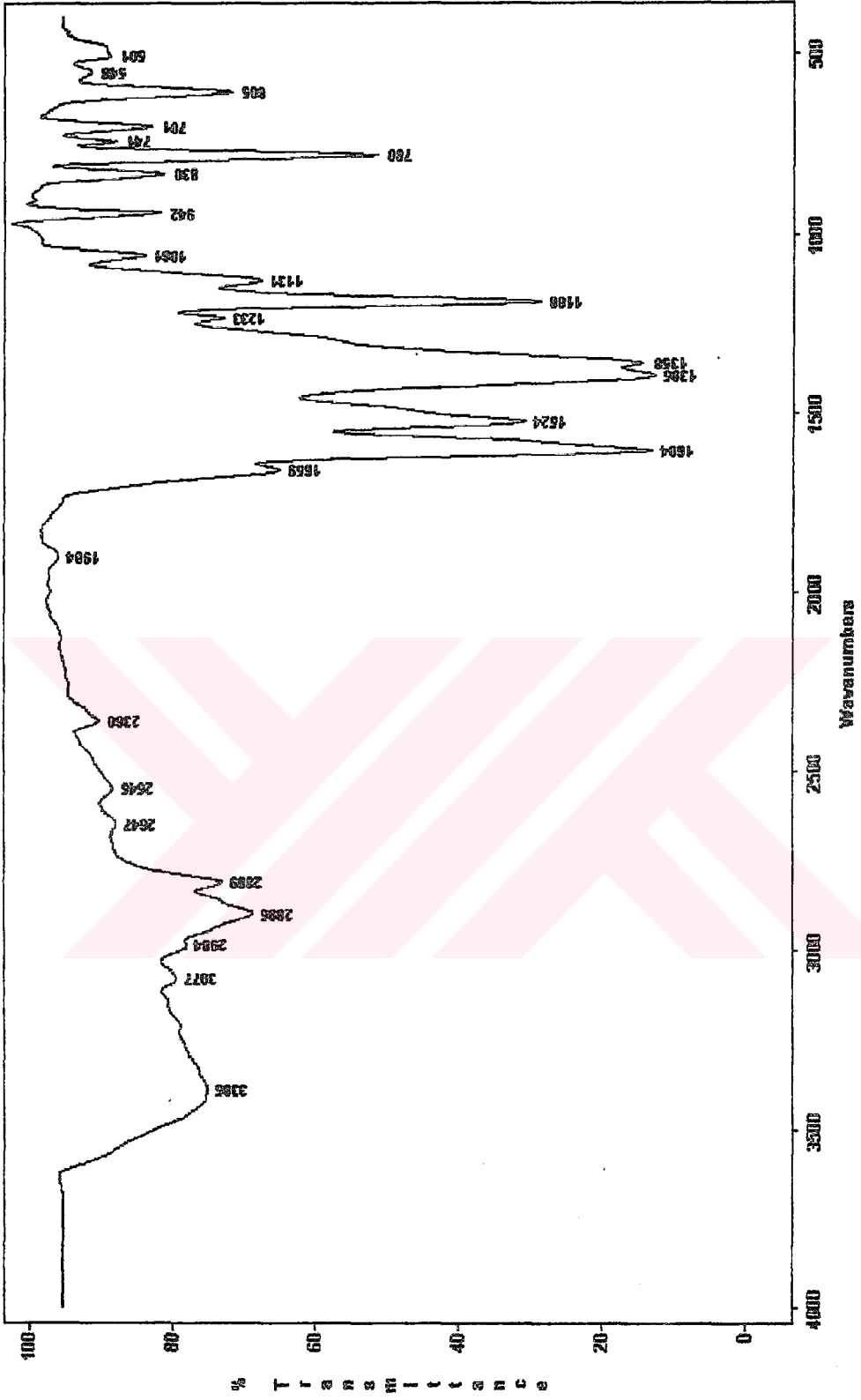
4-dimetilaminobenzoik asidin ve sentezlenen komplekslerin infrared spektrum eğrileri şekil 5-12' de verilirken, IR spektrum pikleri de çizelge 2' de verilmiştir.



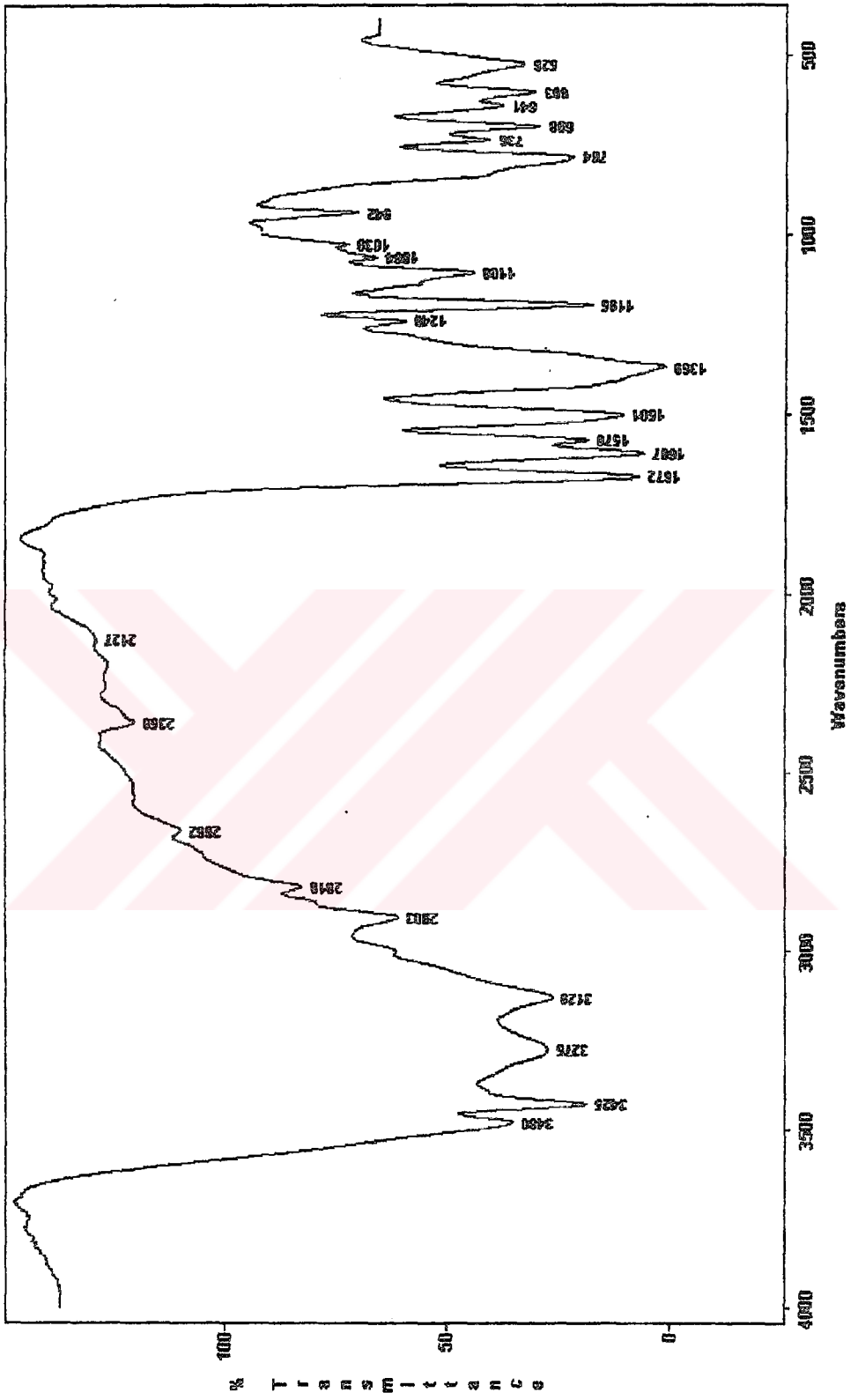
Şekil 5. $\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR spektrumu



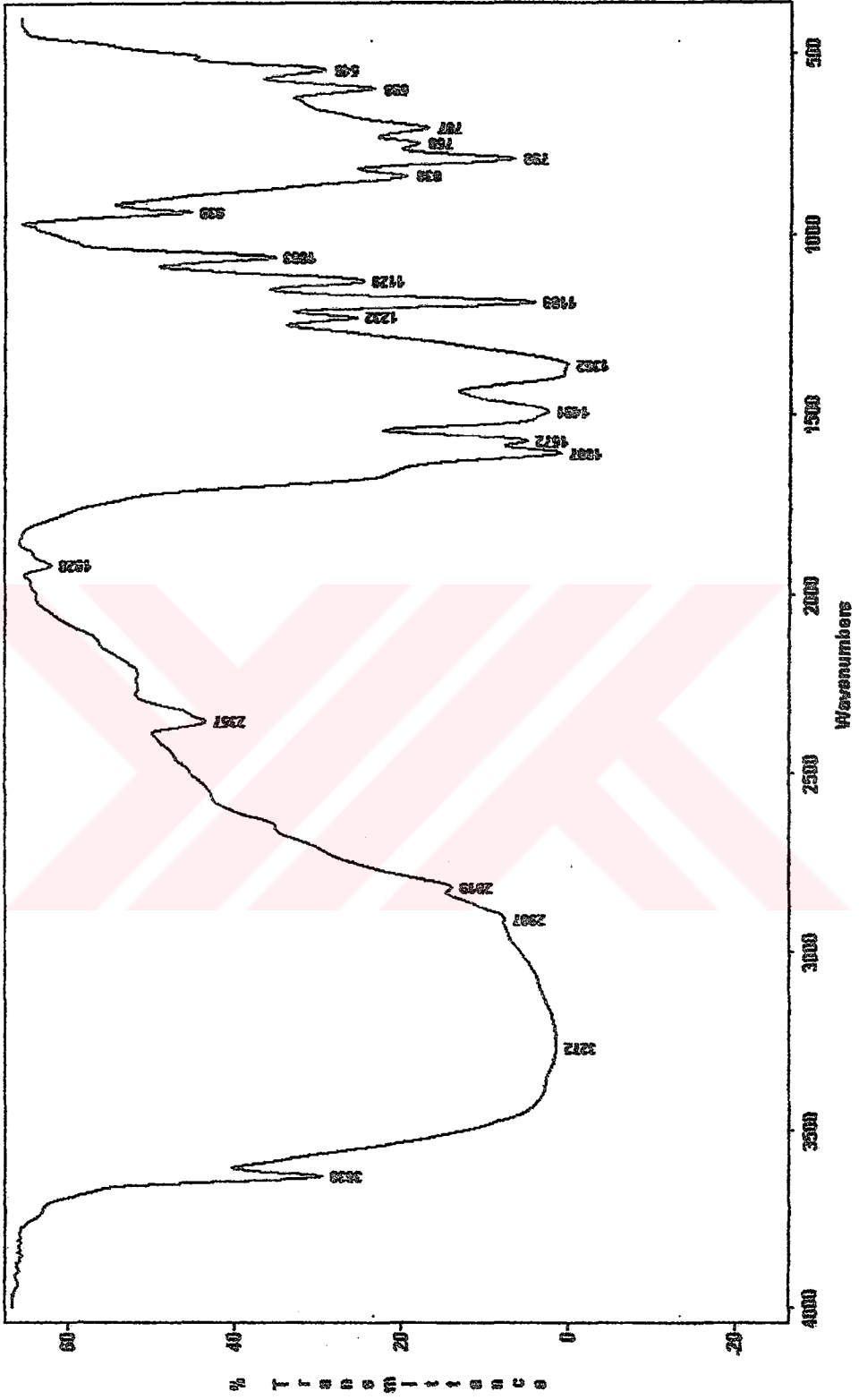
Şekil 6. $\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{O})_2$ kompleksinin IR spektrumu



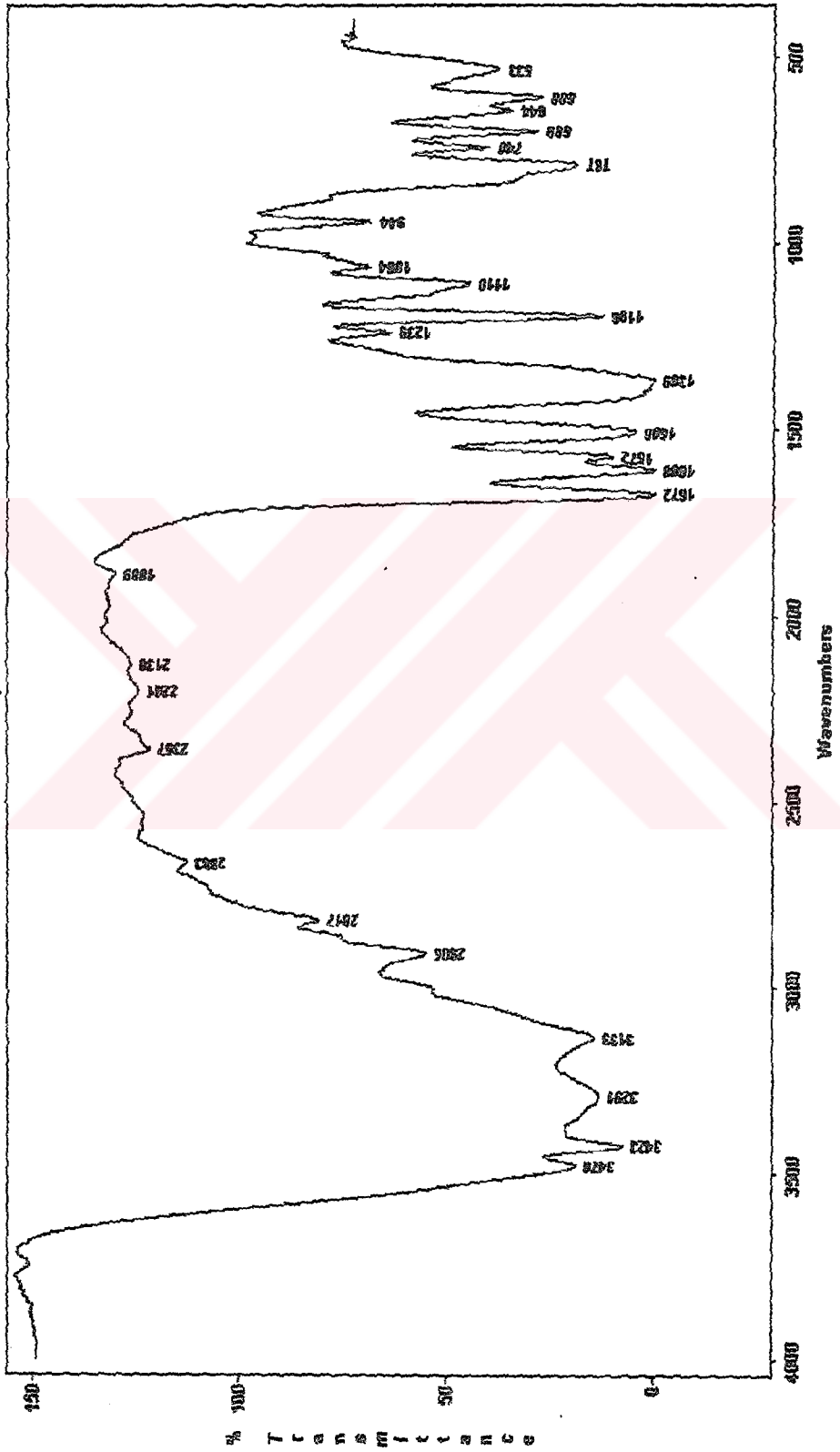
Şekil 7. $\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR spektrumu



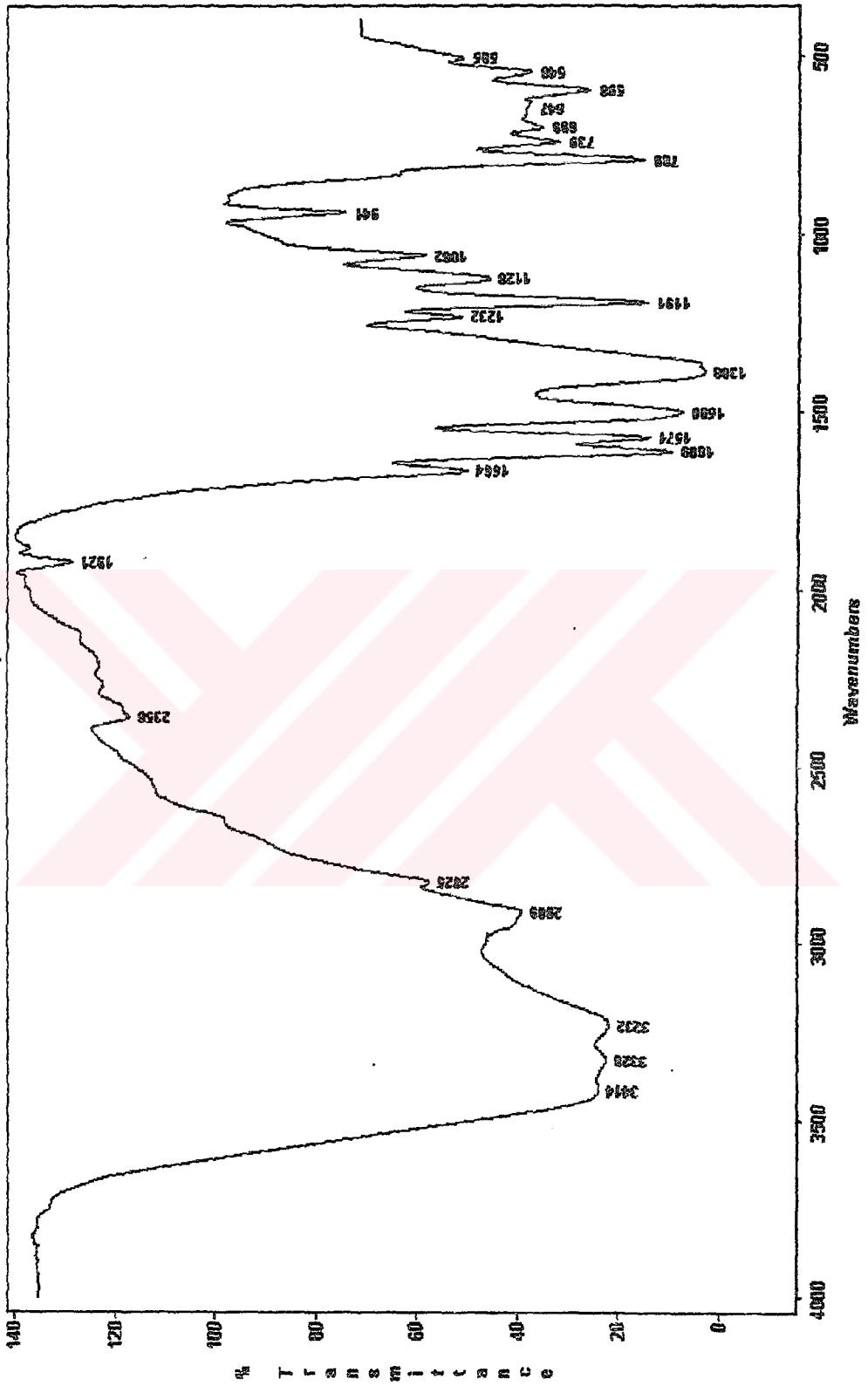
Şekil 8. $\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_4\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR spektrumu



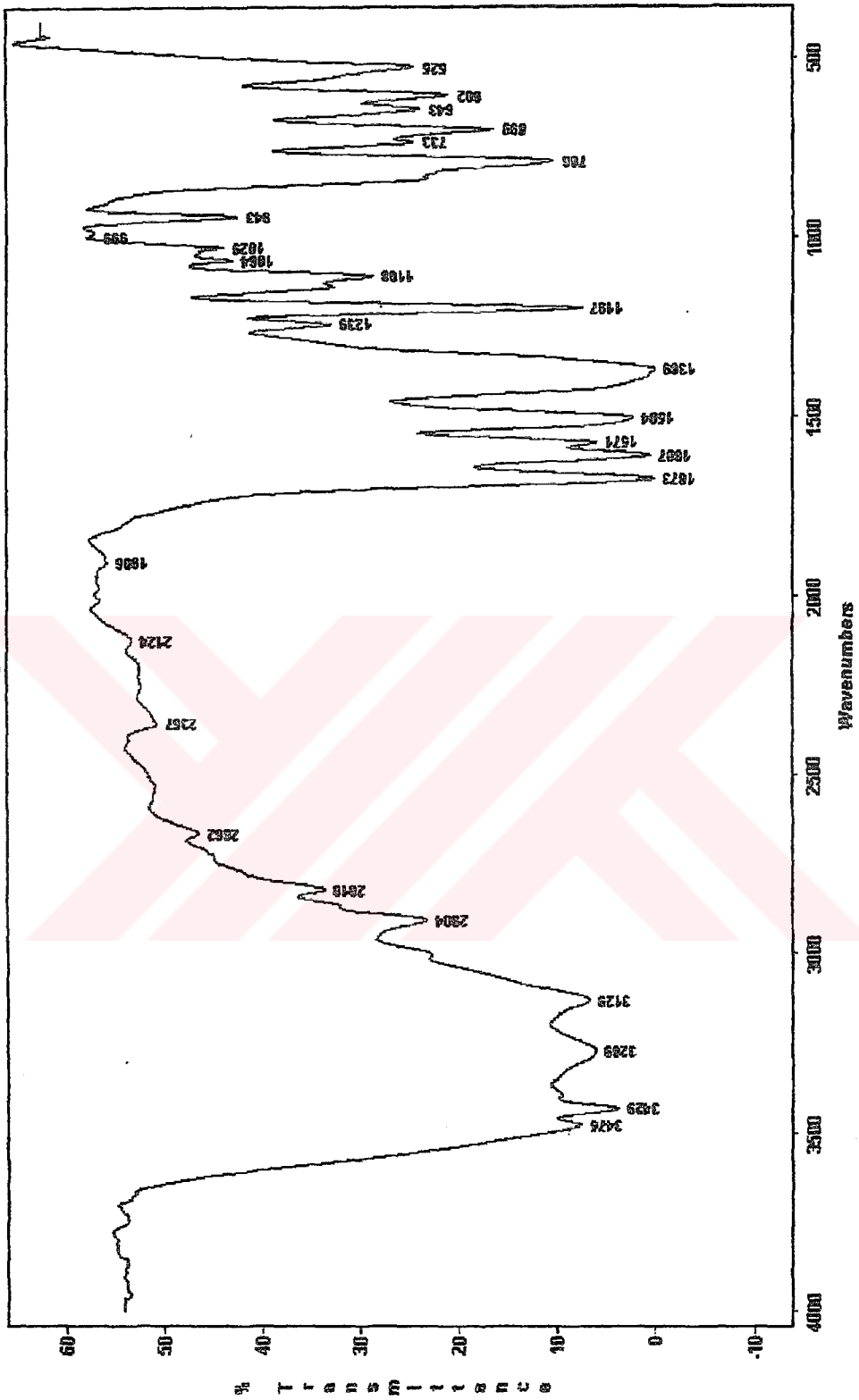
Şekil 9. $\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR spektrumu



Şekil 10. $\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR spektrumu



Şekil 11. $Mn(C_9H_6NO_2)_2 \cdot 6H_2O$ kompleksinin IR spektrumu



Şekil 12. $\text{Mn}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR spektrumu

Çizelge 2. Komplekslerin IR spektrum eğrileri

Gruplar	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
$\nu(\text{-OH})_{\text{asit}}$	—	—	—	—	—	—	—	—
$\nu(\text{-OH})_{\text{hidroksi}}$	3081	3075	3077	3129	2907	3133	2909	3129
$\nu(\text{-OH})_{\text{H}_2\text{O}}$	3200-2813	—	3300-2809	3450-2818	3580-2819	3450-2817	3400-2825	3450-2818
$\nu(\text{C=O})_{\text{asit}}$	1603	1577	1604	1570	1572	1572	1571	1571
$\nu(\text{C-O})$	1287	1231	1233	1240	1232	1239	1232	1239
$\nu(\text{COO})_{\text{asit}}$	1396	1368	1358	1369	1362	1369	1388	1369
$\nu(\text{NH})_{\text{gerilme}}$	—	3356	—	3480	—	3478	—	3475
$\nu(\text{NH})_{\text{eğilme}}$	—	1603	—	1607	—	1608	—	1607
$\nu(\text{C-H})$	1528	1520	1524	1501	1491	1506	1500	1504
$\nu(\text{C-N})_{\text{py}}$	—	942	—	942	—	944	—	943
$\nu(\text{C-N})_{\text{amid}}$	—	1189	—	1195	—	1196	—	1197
$\nu(\text{C=O})_{\text{amid}}$	—	1674	—	1672	—	1672	—	1673
$\nu(\text{Me-N})$	—	779	780	784	790	787	789	786
$\nu(\text{Me-O})$	699	693	701	698	707	699	699	699

6.3. Manyetik Moment

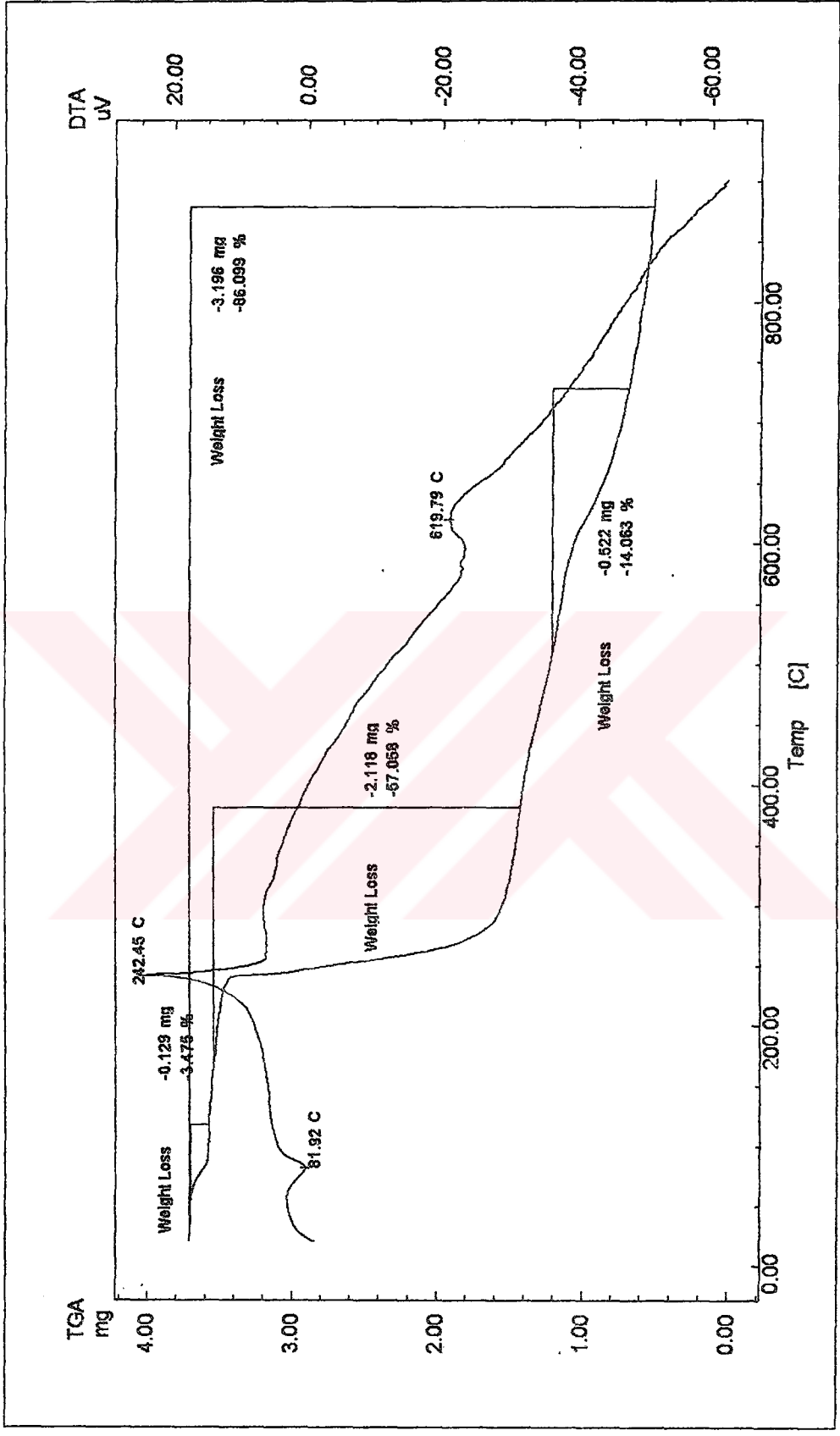
Komplekslerin deneysel ve teorik manyetik momentleri bulunarak sonuçlar çizelge 3' de verilmiştir.

Çizelge 3. Komplekslerin manyetik moment ölçüm verileri

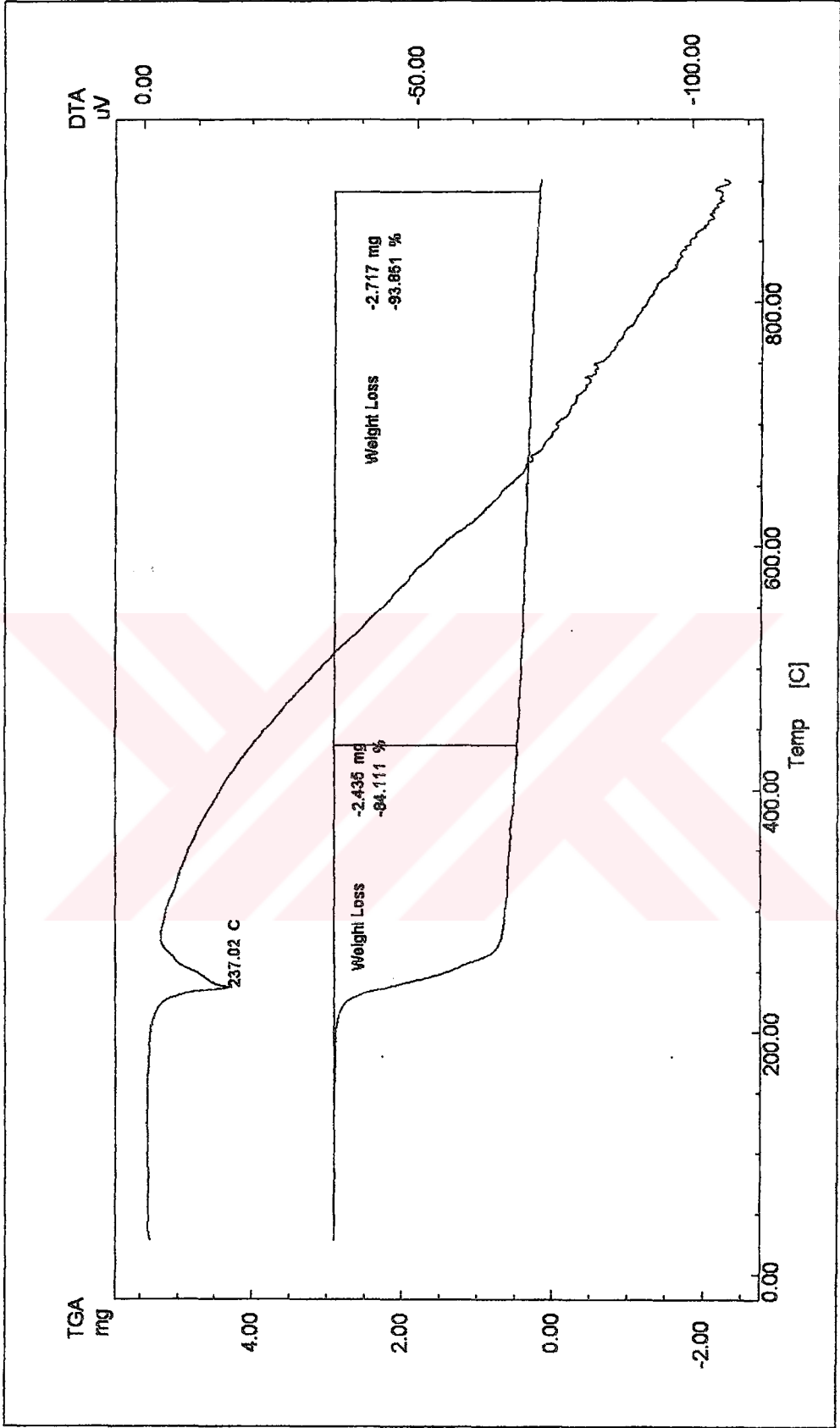
Kompleksler	d ve f e^- sayısı	n	$\mu = \sqrt{n(n+2)}$ (BM)	Deneysel μ (BM)
$\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$	d^9	1	1,73	1,67
$\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2$	d^9	1	1,73	1,90
$\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	d^7	3	3,87	4,81
$\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	d^7	3	3,87	5,88
$\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	d^8	2	2,83	3,08
$\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	d^8	2	2,83	3,10
$\text{Mn}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	d^5	5	5,92	5,83
$\text{Mn}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	d^5	5	5,92	5,92

6.4. Termik Analiz

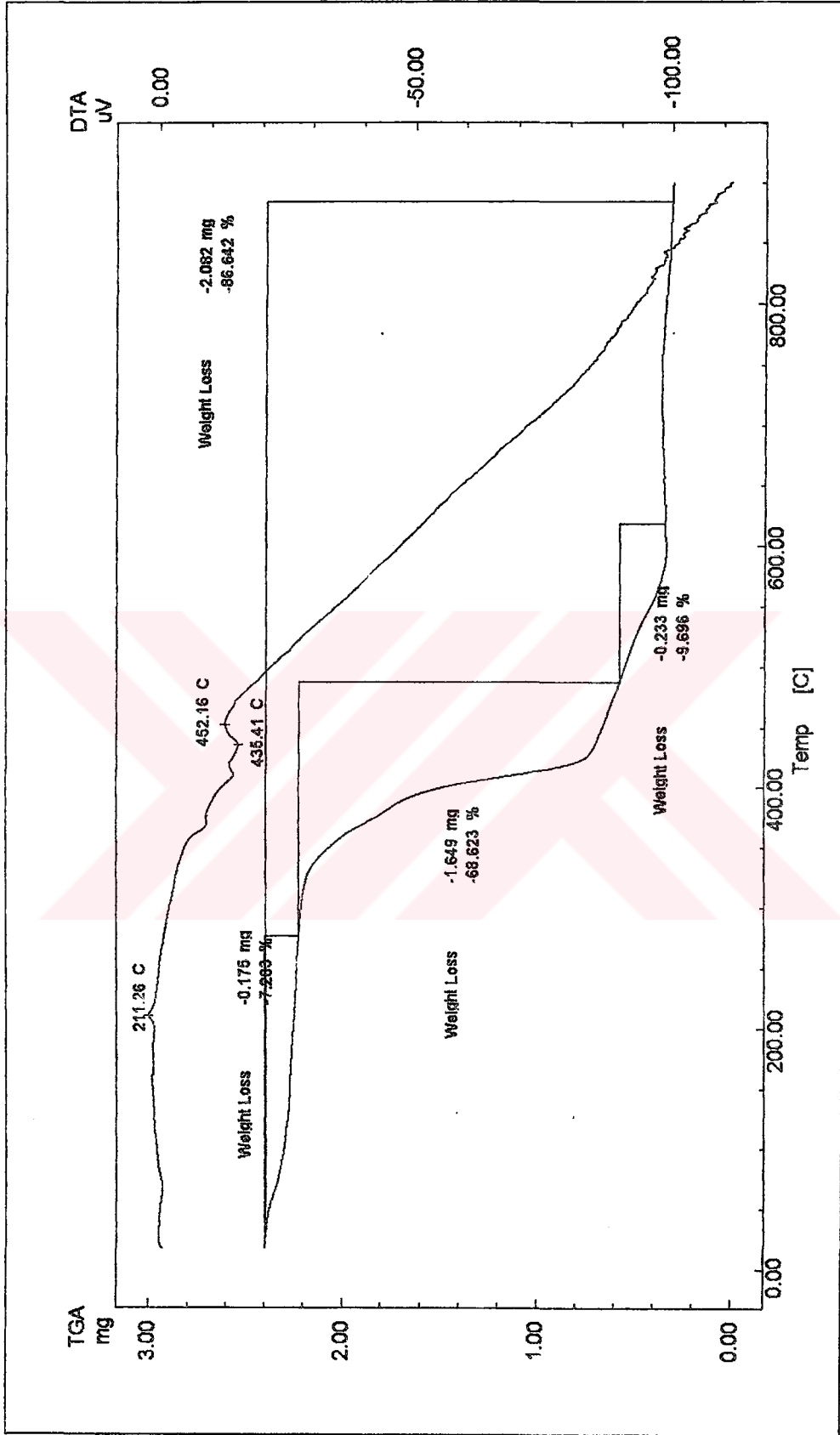
Komplekslerin termik analiz eğrileri (TG, DTG, DTA) şekil 13-20'de verilirken komplekslerin termik analiz verileri kısaca çizelge 4-11'de özetlenmiştir.



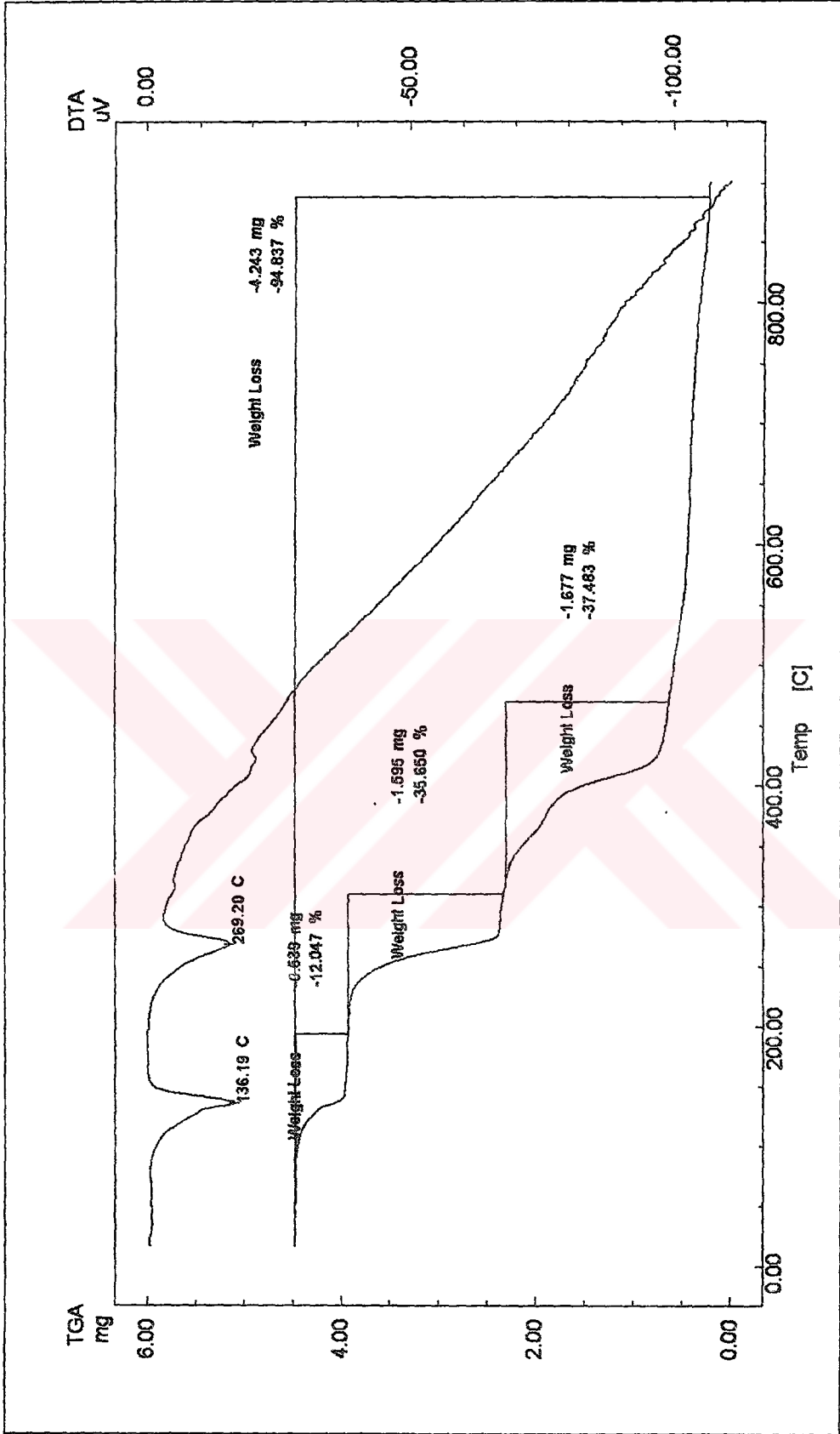
Şekil 13. $\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin TG-DTG-DTA eğrileri



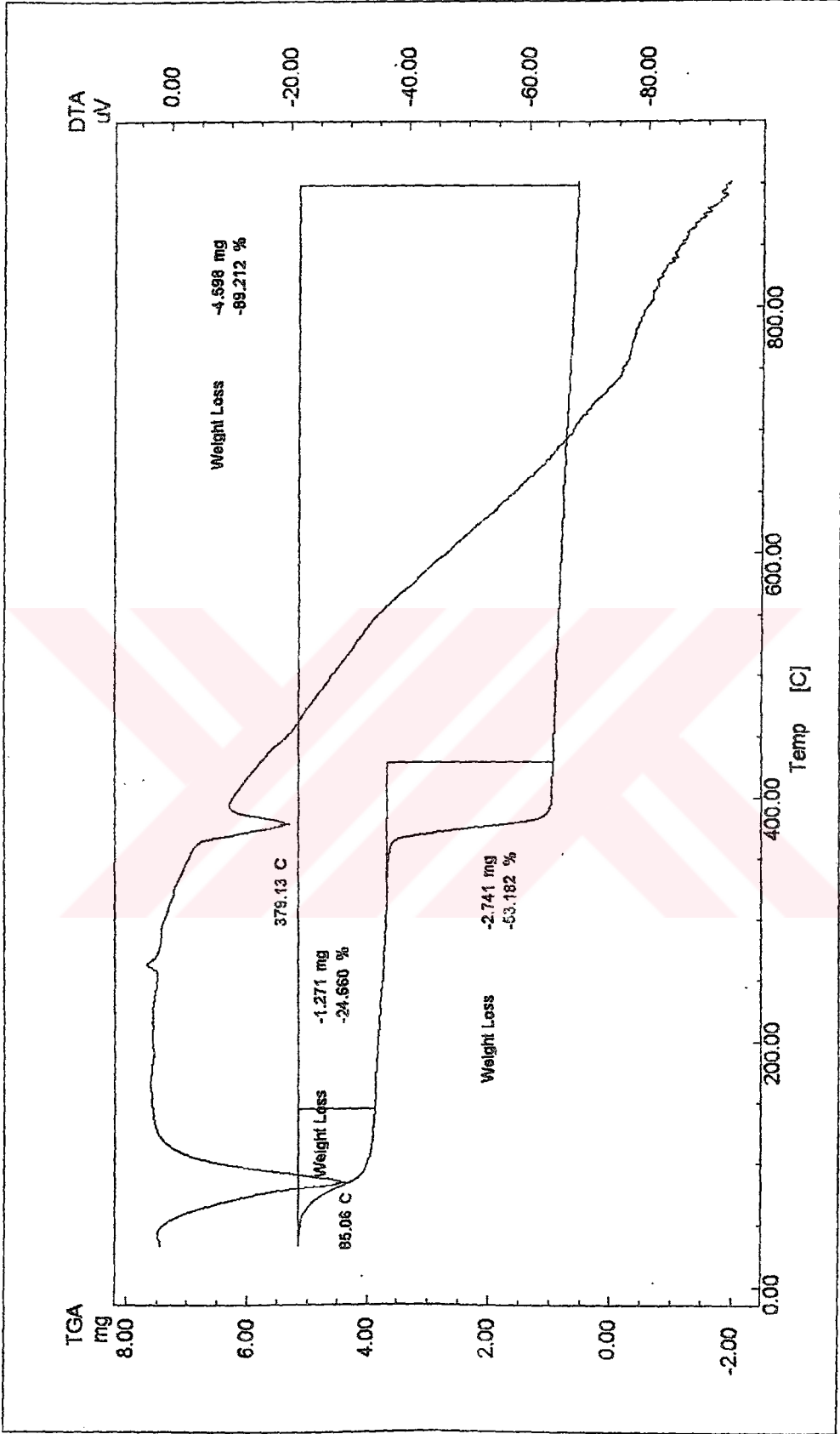
Şekil 14. $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_5\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2$ kompleksinin TG-DTG-DTA eğrileri



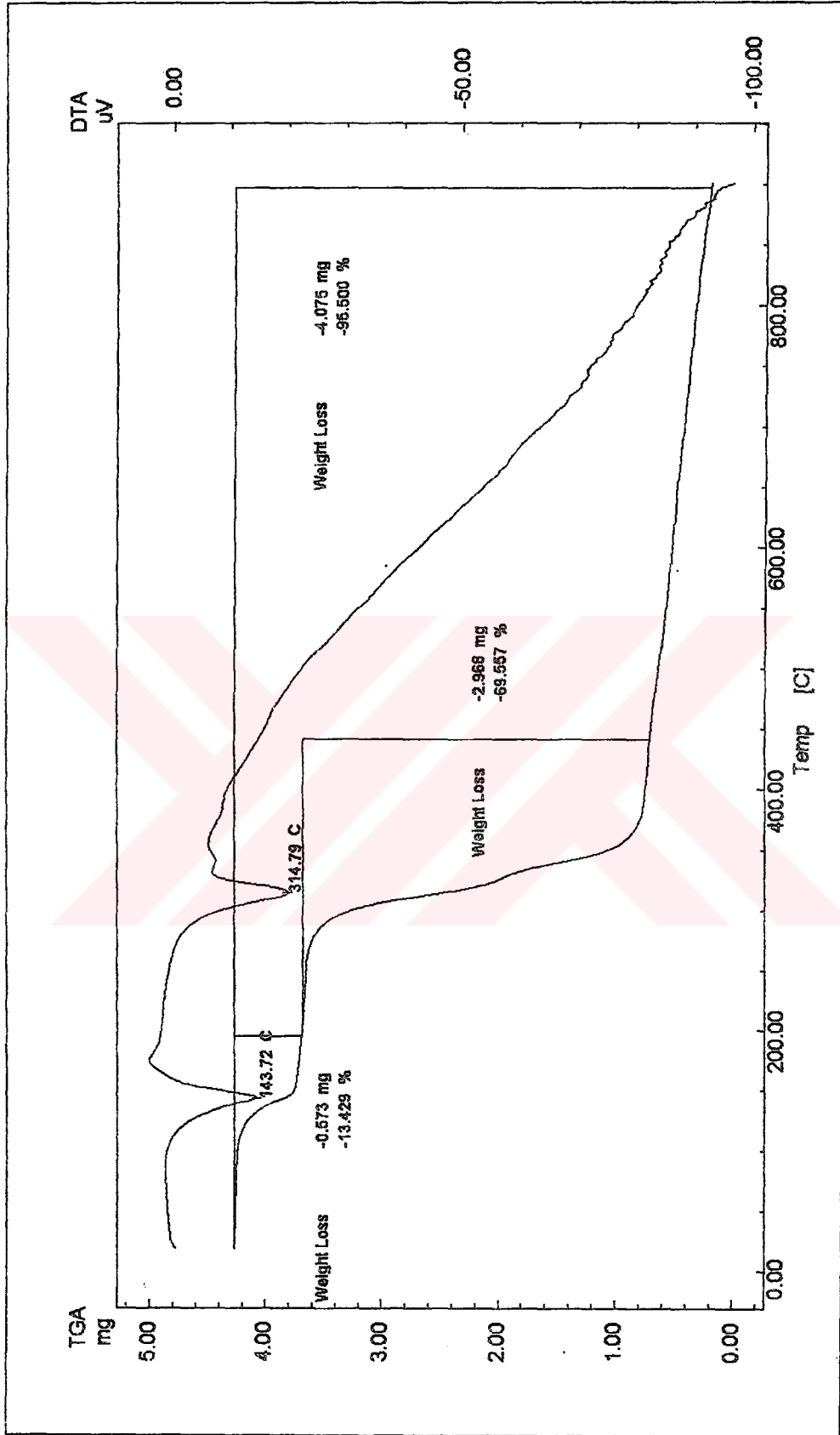
Şekil 15. $\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin TG-DTG-DTA eğrileri



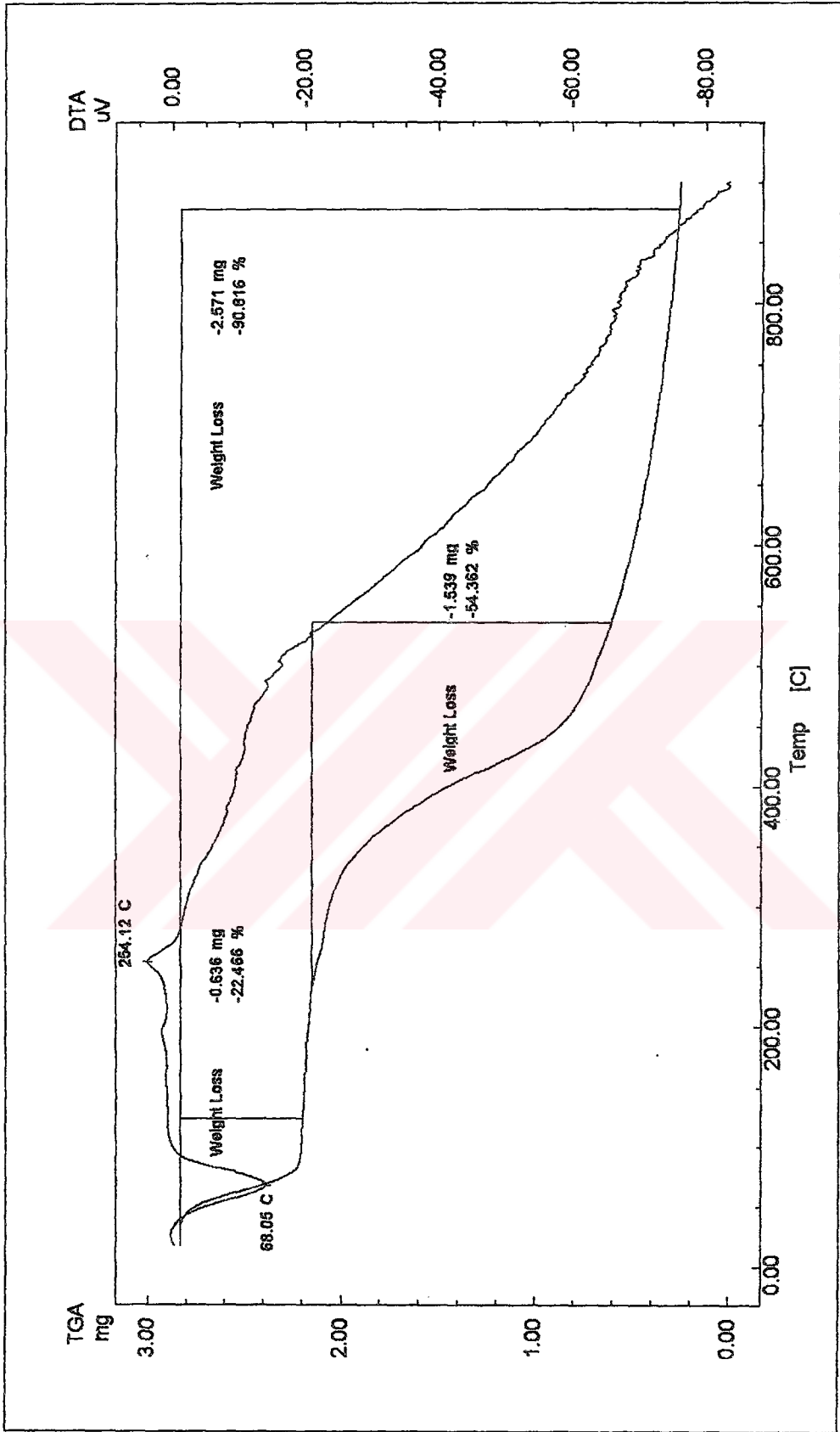
Şekil 16. $\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_4\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin TG-DTG-DTA eğrileri



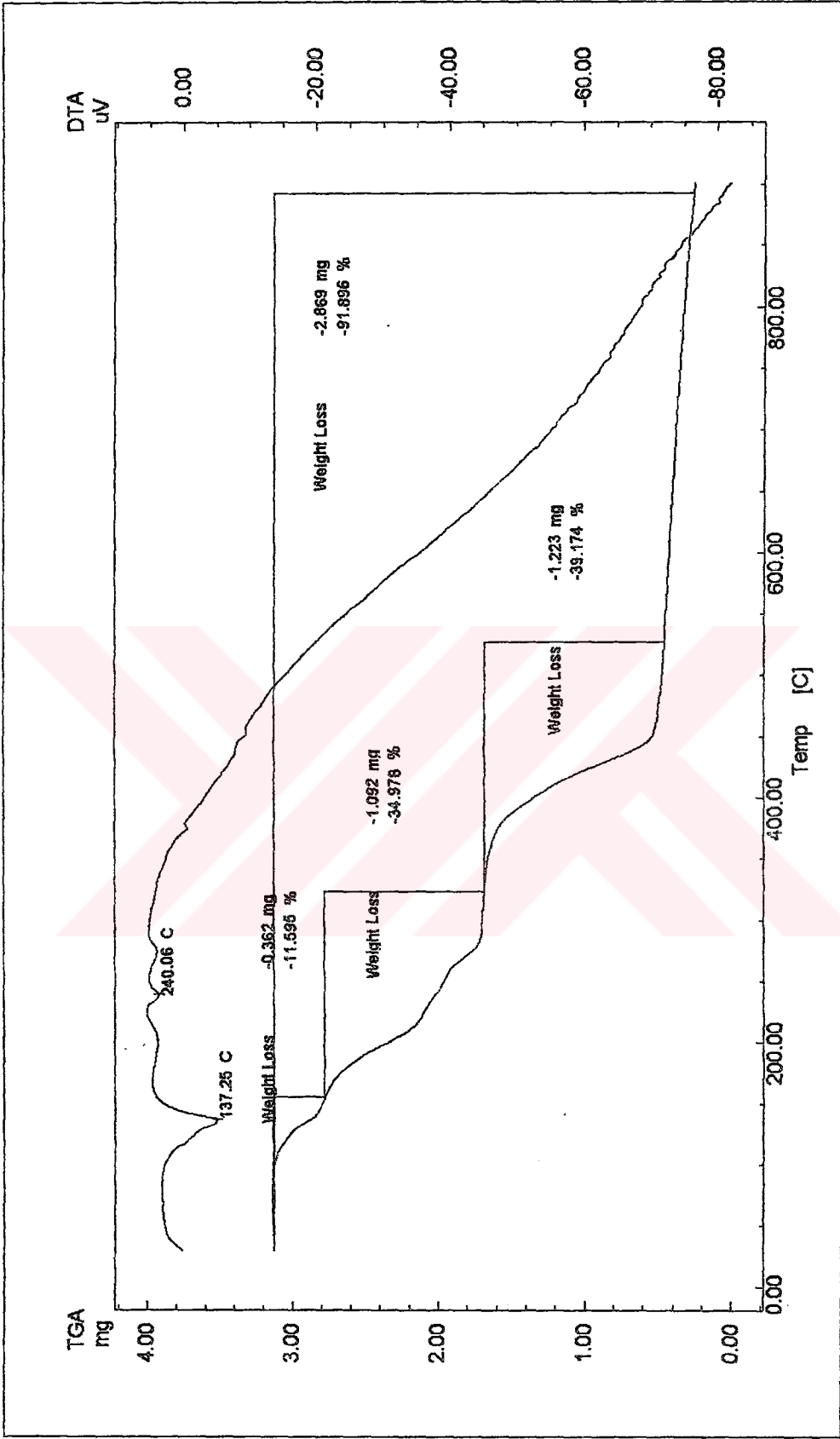
Şekil 17. $\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin TG-DTG-DTA eğrileri



Şekil 18. $\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin TG-DTG-DTA eğrileri



Şekil 19. $\text{Mn}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin TG-DTG-DTA eğrileri



Şekil 20. $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin TG-DTG-DTA eğrileri

Çizelge 4. $\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin termik analiz verileri

Bileşik	Stoklık Aralığı °C	Max.Boz.Sic. °C DTG max.	Uzaklaşan Grup	Ağırlık Kaybı % Deneysel – Teorik	Top.Ağırlık Kaybı% Deneysel – Teorik	Kat Bozunma ürünü	Renk
$\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ M.A = 436,99							Koyu yeşil
1	20 -85	82 (-)	H_2O	3,47 – 4,12		$\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	
2	120-275	242 (+)		57,06			
3	300-800	620 (+)		14,06	86,09 – 85,46	Cu	kırmızı

Çizelge 5. $\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2$ kompleksinin termik analiz verileri

Bileşik	Stoklık Aralığı °C	Max.Boz.Sic. °C DTG max.	Uzaklaşan Grup	Ağırlık Kaybı % Deneysel – Teorik	Top.Ağırlık Kaybı% Deneysel – Teorik	Kat Bozunma ürünü	Renk
$\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2$ M.A = 636,22							Açık yeşil
1	180-300	237 (-)		84,11	93,85-90,02	Cu	Kırmızı

Çizelge 6. $\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin termik analiz verileri

Bileşik	Sıcaklık Aralığı °C	Max.Boz.Sıc. °C DTG max.	Uzaklaşan Grup	Ağırlık Kaybı % Deneysel – Teorik	Top.Ağırlık Kaybı% Deneysel – Teorik	Katı Bozunma ürünü	Renk
$\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ M.A = 405,35							pembe
1	20-280	211 (+)	H_2O	7,29		$\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2$	
2	420-435	430 (+)		68,02			
3	435-580	452 (+)		9,69	86,64 - 86,46	Co	beyaz

Çizelge 7. $\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin termik analiz verileri

Bileşik	Sıcaklık Aralığı °C	Max.Boz.Sıc. °C DTG max.	Uzaklaşan Grup	Ağırlık Kaybı % Deneysel – Teorik	Top.Ağırlık Kaybı% Deneysel – Teorik	Katı Bozunma ürünü	Renk
$\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ M.A = 581,55							turuncu-pembe
1	100-175	136(-)	4 H_2O	12,04-12,39		$\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})$	
2	225-275	269(-)		35,65			
3	275-475	425(-)		37,43	86,64 -89,87	Co	beyaz

Çizelge 8. $\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin termik analiz verileri

Bileşik	Sıcaklık Aralığı °C	Max.Boz.Sic. °C DTG max.	Uzaktlaşan Grup	Ağırlık Kaybı % Deneysel – Teorik	Top.Ağırlık Kaybı % Deneysel – Teorik	Katı Bozunma Ürünü	Renk
$\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ M.A = 531,25							Açık yeşil
1	50-125	85 (-)	7 H ₂ O	24,66 – 23,74		$\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	
2	360-410	379 (-)		53,18	89,21-88-96	Ni	beyaz

Çizelge 9. $\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin termik analiz verileri

Bileşik	Sıcaklık Aralığı °C	Max.Boz.Sic. °C DTG max.	Uzaktlaşan Grup	Ağırlık Kaybı % Deneysel – Teorik	Top.Ağırlık Kaybı % Deneysel – Teorik	Katı Bozunma Ürünü	Renk
$\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ M.A = 721,47							Mavi-yeşil
1	75-190	144 (-)	5H ₂ O	13,42 – 12,49		$\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2$	
2	250-440	315 (-)		69,55	95,50 – 91,87	Ni	beyaz

Çizelge 10. $Mn(C_9H_{10}NO_2)_2 \cdot 6H_2O$ kompleksinin termik analiz verileri

Bileşik	Sıcaklık Aralığı °C	Max.Boz.Sic. °C DTG max.	Uzaktılan Grup	Ağırlık Kaybı % Deneysel – Teorik	Top.Ağırlık Kaybı% Deneysel – Teorik	Kat Bozunma ürünü	Renk
$Mn(C_9H_{10}NO_2)_2 \cdot 6H_2O$ M.A = 491,46							ten rengi
1	20-100	68 (-)	6H ₂ O	22,46 – 22,00		$Mn(C_9H_{10}NO_2)_2$	
2	325-540	254 (-)		54,36	90,81-88,83	Mn	gri

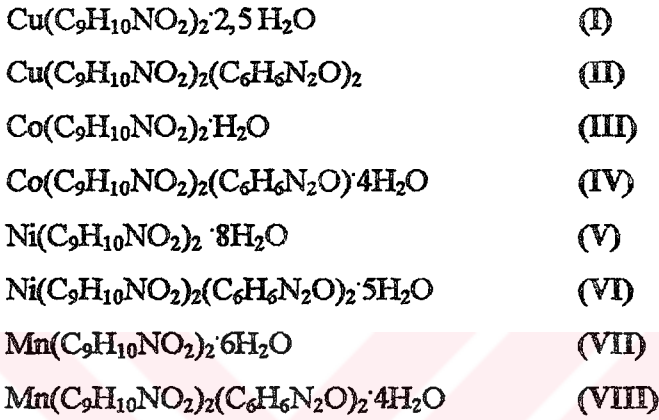
Çizelge 11. $Mn(C_9H_{10}NO_2)_2(C_6H_6N_2O)_2 \cdot 4H_2O$ kompleksinin termik analiz verileri

Bileşik	Sıcaklık Aralığı °C	Max.Boz.Sic. °C DTG max.	Uzaktılan Grup	Ağırlık Kaybı % Deneysel – Teorik	Top.Ağırlık Kaybı% Deneysel – Teorik	Kat Bozunma ürünü	Renk
$Mn(C_9H_{10}NO_2)_2(C_6H_6N_2O)_2 \cdot 4H_2O$ M.A = 699,7							limon rengi
1	100-160	137 (-)	4H ₂ O	11,59 - 10,03		$Mn(C_9H_{10}NO_2)_2(C_6H_6N_2O)_2$	
2	160-325	240 (-)	2(C ₆ H ₆ N ₂ O)	34,98 - 34,98		$Mn(C_9H_{10}NO_2)_2$	
3	325-530	475 (-)		39,17	91,89-92,15	Mn	gri

7. SONUÇ VE TARTIŞMA

İlk kez sentezlenen *p*-dimetilaminobenzoat komplekslerinde metal : 4-dimetilaminobenzoik asit oranının 1 : 2; nikotinamid adduktlarında metal : 4-dimetilaminobenzoik asit : nikotinamid oranlarının IV kompleksinde 1 : 2 : 1, diğerlerinde ise 1 : 2 : 2 oldukları bulunmuştur.

Yapılan elemental analiz sonuçlarına göre (Çizelge 1) komplekslerin formüllerinin aşağıdaki gibi oldukları belirlenmiştir.



Komplekslerin IR spektrumları Şekil 3-10'da görülmektedir. Komplekslerde karbonil grubu (C=O) için soğurma bantları; 1603 cm^{-1} (I), 1577 cm^{-1} (II), 1604 cm^{-1} (III), 1570 cm^{-1} (IV), 1572 cm^{-1} (V), 1572 cm^{-1} (VI), 1571 cm^{-1} (VII) ve 1571 cm^{-1} (VIII) alanlarında valans titreşimlere denk geldiği görülmektedir. Nikotinamidin karbonil grubu ise pek değişikliğe uğramadan kalmaktadır. Nikotinamid için bu değer 1679 cm^{-1} iken komplekslerde; 1674 cm^{-1} (II), 1672 cm^{-1} (IV), 1672 cm^{-1} (VI) ve 1673 cm^{-1} (VIII). Bu sonuçlar bize literatüre uygun olarak amid grubundan koordinasyona herhangi bir katılmanın olmadığını göstermektedir.

Karboksilik grubun COO^- absorpsiyon bantları; 1396 cm^{-1} (I), 1368 cm^{-1} (II), 1358 cm^{-1} (III), 1369 cm^{-1} (IV), 1362 cm^{-1} (V), 1369 cm^{-1} (VI), 1388 cm^{-1} (VII), 1369 cm^{-1} (VIII) alanlarında valans titreşimlere denk geldiği görülmektedir. Piridin halkasının C-N grubunun absorpsiyon bantları da 1027 cm^{-1} den; 942 cm^{-1} (II), 942 cm^{-1} (IV), 944 cm^{-1} (VI) ve 943 cm^{-1} (VIII) alanlarında deformasyon pikleri verdiği saptanmıştır.

Nikotinamid molekülünün N-H gerilme piki 3364 cm^{-1} ve eğilme piki 1598 cm^{-1} bantlarında görülen bu değerler nikotinamid içeren komplekslerde; 3356 cm^{-1} - 1603 cm^{-1} (II), 3480 cm^{-1} - 1607 cm^{-1} (IV), 3478 cm^{-1} - 1608 cm^{-1} (VI) ve 3475 cm^{-1} - 1607 cm^{-1} (VIII) titreşim frekanslarında ortaya çıkmaktadırlar.

Komplekslerin yapısındaki halka C-H titreşim frekansları 1528 cm^{-1} (I), 1520 cm^{-1} (II), 1524 cm^{-1} (III), 1501 cm^{-1} (IV), 1491 cm^{-1} (V), 1506 cm^{-1} (VI), 1500 cm^{-1} (VII), 1504 cm^{-1} (VIII) bölgelerinde çıkmaktadır.

Nikotinamid içeren komplekslerin Me-N bağlanmasına uygun gelen absorpsiyon bantları; 779 cm^{-1} (II), 784 cm^{-1} (IV), 787 cm^{-1} (VI) ve 786 cm^{-1} (VIII) valans titreşimlerini verirler. Komplekslerin temelini oluşturan Me-O bağlanmaları da; 699 cm^{-1} (I), 693 cm^{-1} (II), 701 cm^{-1} (III), 698 cm^{-1} (IV), 707 cm^{-1} (V), 699 cm^{-1} (VI), 699 cm^{-1} (VII) ve 699 cm^{-1} (VIII) valans titreşimlerini verirler.

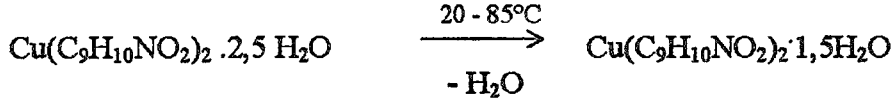
Komplekslerin yapısındaki suyun -OH grubundan dolayı oluşabilecek olan soğurma pikleri 3400 - 2800 cm^{-1} aralığında kuvvetli ve geniş bir bant şeklinde gözlenmiştir. Ancak II nolu nikotinamid içeren komplekste elemental analiz sonuçlarına uygun olarak su ligandından oluşabilecek olan karakteristik O-H bandı görülmemektedir. Fakat komplekslerde asidin hidroksi grubundan ileri gelen 2907 - 3129 cm^{-1} bölgeleri arasında pikler verdiği görülmüştür.

Sentezlediğimiz komplekslerin $\nu(\text{Me-O})$, $\nu(\text{Me-N})$, $\nu(\text{C=O})_{\text{asit}}$, $\nu(\text{COO}^-)_{\text{asit}}$, $\nu(\text{C-N})_{\text{py}}$, $\nu(\text{C-O-C})$, $\nu(\text{C-N})_{\text{amid}}$, $\nu(\text{-OH})_{\text{H}_2\text{O}}$, $\nu(\text{NH})$ gruplarına denk gelen absorpsiyon bantları literatürdekilerle uyum içinde oldukları saptanmıştır [84, 86, 87, 107-119].

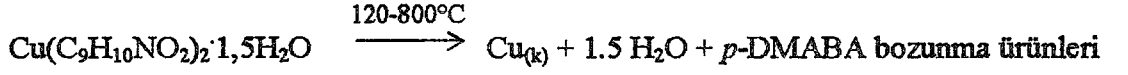
Sentezlenen komplekslerin anlatıldığı gibi yapılan manyetik ölçümleri ve verilen formüllerle Bohr Magnetonu cinsinden hesaplanan manyetik momentleri deneysel olarak bulunan manyetik momentlerle müzakere edildi (Çizelge 3). Komplekslerden I ve II hariç, III-VIII komplekslerinin yüksek spinli oldukları görülmüştür.

Cu(II) bis(*p*-dimetilaminobenzoat) hidrat (I) kompleksinin DTG eğrisi incelendiğinde 82 , 242 ve $620 \text{ }^\circ\text{C}$ maksimum sıcaklıklara karşılık gelen üç basamakta bozunma gösterdiği görülmektedir (Şekil 13).

20 - $85 \text{ }^\circ\text{C}$ dereceler arasındaki ilk bozunma basamağı yapıdaki bir mol aqua ligandının uzaklaşmasına ilişkindir.

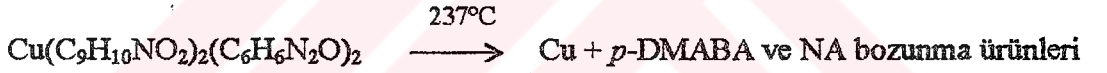


Bir mol suyunu kaybeden kompleksin yapısındaki diğer su moleküllerinin ayrılması ve organik ligandların parçalanmasının 120-800°C arasında iki basamakta yürüdüğü belirlenmiştir.



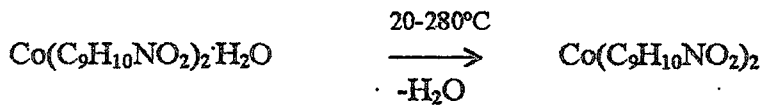
Başlangıçta koyu yeşil renkli olan kompleks, termik parçalanma sonucunda kırmızı renkli metalin kendisine dönüşmüştür.

Cu(II) bis(*p*-dimetilaminobenzoat) bis(nikotinamid) (II) kompleksi 180-300°C sıcaklık aralığında tek basamakta bozunma göstermektedir (Şekil 14). Bu bozunma basamağı endotermik DTA pikine (237°C) karşılık gelmektedirler. Bozunma basamağının 180°C'de başlıyor olması bize komplekste su molekülünün olmadığına işaret ediyor ki, elemental analiz ve IR sonuçları da kompleksin yapısında su molekülünün olmadığını desteklemektedir.



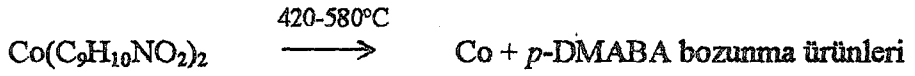
Başlangıçta açık yeşil renkli olan kompleks, termik parçalanma sonucunda kırmızı renkli bakır metaline dönüşmüştür.

Co(II) bis(*p*-dimetilaminobenzoat) monohidrat (III) kompleksinin DTG eğrisi incelendiğinde kompleksin 211, 435 ve 452°C maksimum sıcaklıklara karşılık gelen üç basamakta bozunma gösterdiği görülmektedir (Şekil 15). İlk bozunma basamağı kompleksin suyunun ayrıldığı basamağa karşılık gelmektedir.

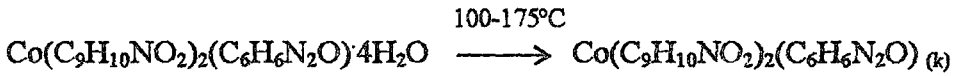


Suyunu kaybeden kompleksin yapısındaki organik ligandların 420-580°C arasında iki basamakta bozunma gösterdiği belirlenmiştir. Ancak bozunma

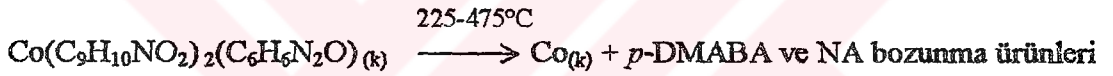
basamakları arasında çok büyük bir ısı farkı olmadığından ligandların yapıdan birlikte çıktığı tahmin edilmektedir.



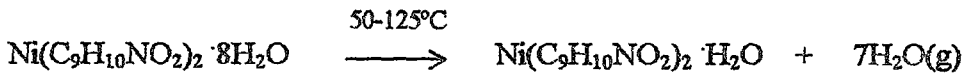
Co(II) bis(*p*-dimetilaminobenzoato) mono(nikotinamid) tetrahidrat (IV) kompleksinin DTG eğrisi incelendiğinde kompleksin 4 mol suyu 100-175°C sıcaklıkları arasında uzaklaşır(Şekil 16).



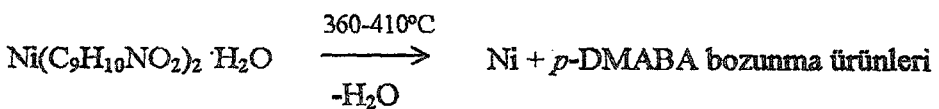
225-475°C sıcaklık aralığında kompleksin yapısındaki bütün organik grupların parçalanarak ortamdan ayrıldığı ve sadece beyaz renkli metalik kobaltın kaldığı düşünülmektedir.



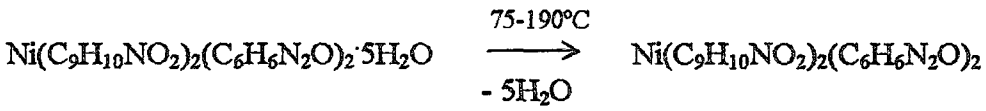
Ni(II) bis(*p*-dimetilaminobenzoat) oktahidrat (V) kompleksinin DTG eğrisine bakıldığında 85 ve 379°C maksimum sıcaklıklara karşılık gelen iki basamakta bozunduğu görülmektedir (Şekil 17). $\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ kompleksi 7 mol suyunu 50-125°C sıcaklık aralığında kaybeder.



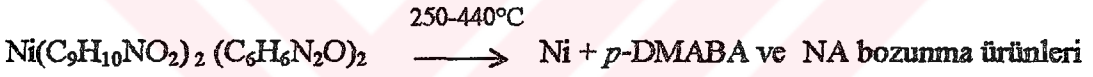
360-410°C sıcaklık aralığında kompleksin geriye kalan bir mol suyun ayrılması ve *p*-dimetilaminobenzoat ligandının parçalanması ile bozunduğu ve başlangıçta açık yeşil renkli kompleksten geriye beyaz renkli nikel metali kaldığı saptanmıştır.



$\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (VI) kompleksinin yapısında bulunan beş mol ligand suyunun hepsi 75-190°C (144°C maksimum) sıcaklık aralığında uzaklaşır. 190-250°C sıcaklık aralığında dayanıklı susuz kompleks oluşuyor. Susuz kompleksin organik ligandlarının bozunmaları arasında ayırt edici bir basamak olmadığından her iki ligandın da aynı anda bozunmaya başladığı düşünülür. VI kompleksinin DTG eğrisi incelendiğinde, kompleksin 144°C ve 315°C maksimum sıcaklıklara karşılık gelen iki basamaklı bir bozunma gösterdiği görülmektedir (Şekil 18). Bu bozunma basamaklarına endotermik DTA pikleri karşılık gelir.



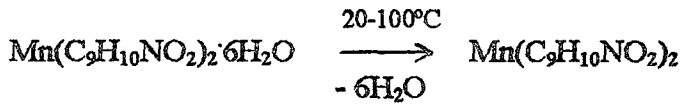
Susuz kompleksin organik ligandların uzaklaşması ise 250-440°C sıcaklık aralığında olur.



Başlangıçta mavi-yeşil renkli olan kompleksin 440°C' den sonra parçalanarak beyaz renkli nikel metaline dönüştüğü görülmektedir.

$\text{Mn}(\text{II})$ bis(*p*-dimetilaminobenzoat) heksahidrat (VII) kompleksinin verdiği DTG eğrisine bakıldığında 68 ve 254°C maksimum sıcaklıklara denk gelen iki basamakta bozunduğu görülmektedir (Şekil 19).

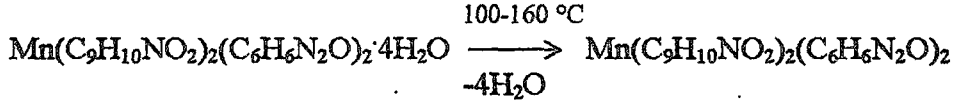
20-100°C aralığında kompleksin altı mol suyunu tamamen kaybettiği saptanmıştır.



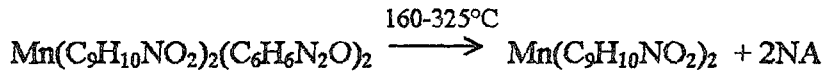
Başlangıçta ten renginde olan kompleks 325-540°C sıcaklık aralığında parçalanması sonunda gri renkli mangan metaline dönüşmüştür.



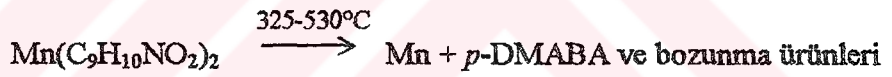
$Mn(C_9H_{10}NO_2)_2(C_6H_6N_2O)_2 \cdot 4H_2O$ (VIII) kompleksinin DTG eğrisi incelendiğinde 137, 240 ve 475°C maksimum sıcaklıklara karşılık gelen üç basamakta bozunma gösterdiği saptanmıştır. Limon renginde olan kompleksin bünyesindeki dört mol ligand suyun 100-160°C sıcaklık aralığında uzaklaştığı görülmektedir(Şekil 20).



160-325°C sıcaklık aralığında kompleksin nikotinamid ligandları parçalanarak ortamdan uzaklaşmaktadır.:



325-530°C sıcaklık aralığında kompleksin kalan kısmının parçalandığı, artık ortamda hiçbir organik fazın kalmadığı ve anorganik faz olarak gri renkli Mn elementinin kaldığı saptanmıştır

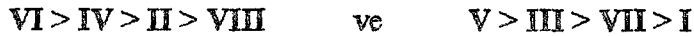


Sulu komplekslerin dayanıklılığı aşağıdaki sıraya göre değişmektedir.



Komplekslerde II hariç, III, IV, VI, VII, VIII komplekslerinin sularını tek basamakta, I ve V komplekslerinin ise iki basamakta kaybettikleri saptanmıştır.

Susuz komplekslerin termal kararlılıkları ise aşağıdaki sıraya göre değişmektedir.



Yapılmış olan analizlerin sonuçlarına ve daha önce literatürlerde belirtilmiş olan benzer metal komplekslerin yapılarına dayanılarak sentezlediğimiz komplekslerin tahmini olarak yapı formülleri Şekil 21-28'de verilmiştir.

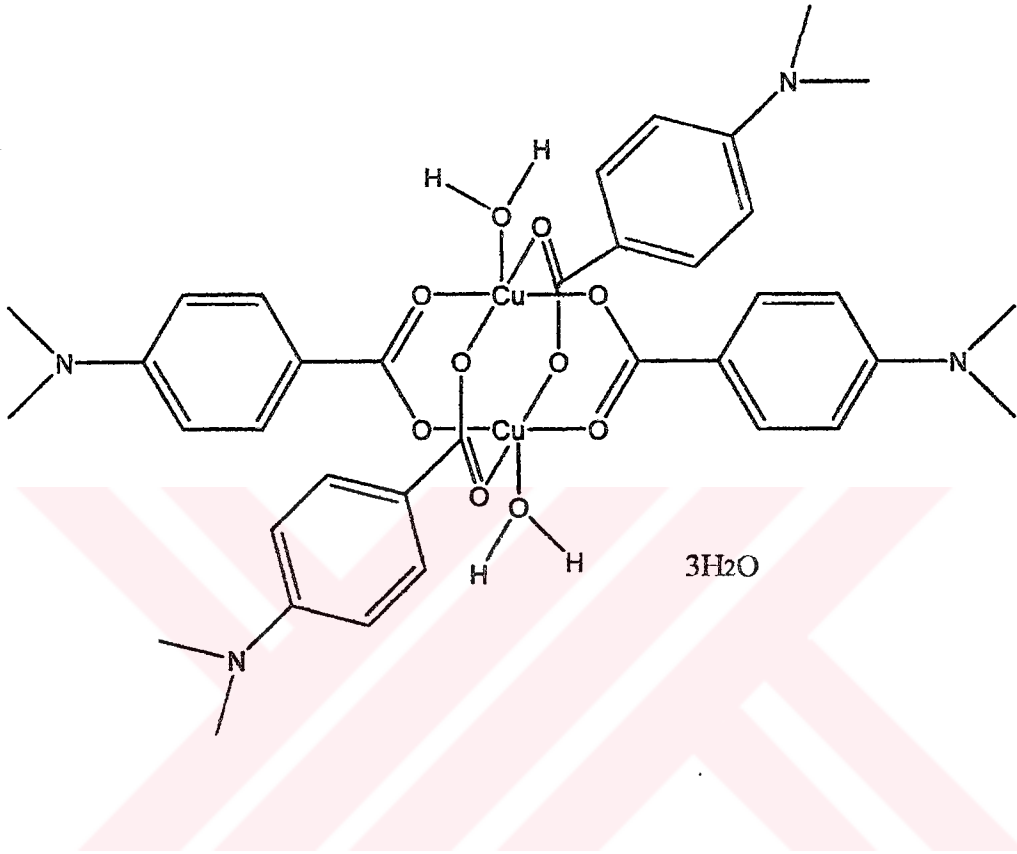
Cu(II) bis(*p*-dimetilaminobenzoat) hidrat (I) kompleksinin molekülü simetri merkezli binükleer yapıya sahip olduğu düşünülmektedir. Molekülde iki bakır atomu dört *p*-dimetilaminobenzoat ligandı ile köprü oluşturur. Bakır çevresindeki dört oksijen atomu kare düzlemsel çevre oluşturur. Kare piramidal koordinasyon iki su molekülünün oksijen atomları vasıtasıyla tamamlandığı ve formüldeki diğer su molaküllerinin kompleks molekülü arasındaki boşluklara yerleştiği düşünülmektedir (Şekil 21).

Cu(II) bis(*p*-dimetilaminobenzoat) bis(nikotinamid) (II) kompleksinin molekül yapısının I kompleksi gibi simetri merkezli binükleer yapıya sahip olduğu düşünülmektedir. Molekülde iki bakır atomu dört *p*-dimetilaminobenzoat ligandı ile köprü oluşturur. Bakır çevresindeki dört oksijen atomu kare düzlemsel çevre oluşturur. Kare düzlem koordinasyon iki nikotinamidin piridin azot atomu ile kare piramidal yapıyı tamamladığı düşünülmektedir (Şekil 22).

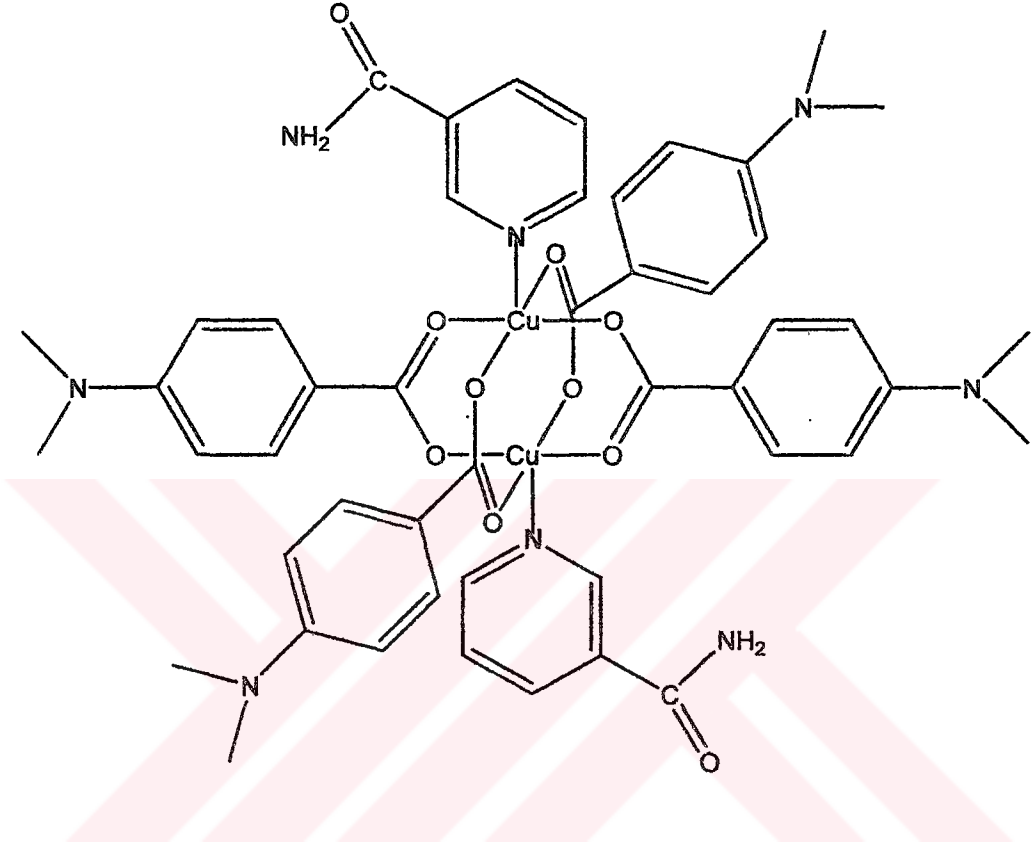
Co(II) bis(*p*-dimetilaminobenzoat) monohidrat kompleksinin (III) $[\text{Co}_2(\text{p-DMAB})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ simetri merkezli binükleer yapıya sahip olduğu düşünülmektedir. I ve II komplekslerinden farklı olarak dört *p*-dimetilaminobenzoat ligandından ikisi Co atomları ile köprü oluşturur ve diğer iki *p*-dimetilaminobenzoat ligandı metal atomları ile monodentat ligand olarak birleşir. Her bir metal atomu üç karboksil oksijeni ve bir su molekülünün oksijen atomu tetrahedrik koordinasyon geometrisi oluşturuyor (Şekil 23).

Co(II) bis(*p*-dimetilaminobenzoat) mono(nikotinamid) tetrahidrat (IV) kompleksinin yapısının III kompleksine benzer olduğu düşünülmektedir. Dört *p*-dimetilaminobenzoat ligandının ikisi bidentat ligand olarak Co atomları ile köprü oluştururken diğer iki *p*-dimetilaminobenzoat ligandı ise metal atomları ile bir karboksil oksijeni vasıtasıyla bağ oluşturur. Co atomunun koordinasyon sayısı dört olup, koordinasyon geometrisi tetrahedrondur (Şekil 24).

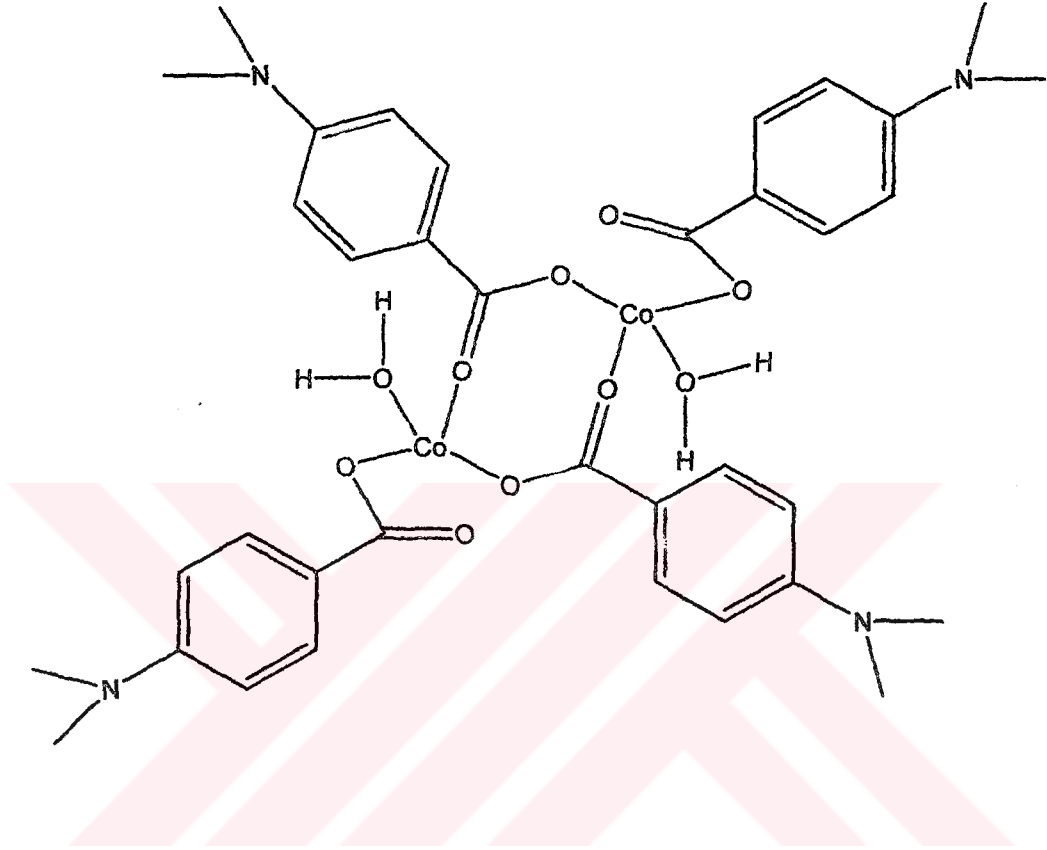
Ni(II) bis(*p*-dimetilaminobenzoat) oktahidrat (V) kompleksinin iyonik yapıya sahip olduğu düşünülmektedir. Yapının temelini $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ kanyonları oluşturuyor. Koordinasyon dışı *p*-dimetilaminobenzoat anyonları ve hidrat suları hidrojen bağı vasıtasıyla $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ kasyonu ile kristal ağını oluşturmaktadır (Şekil 25).



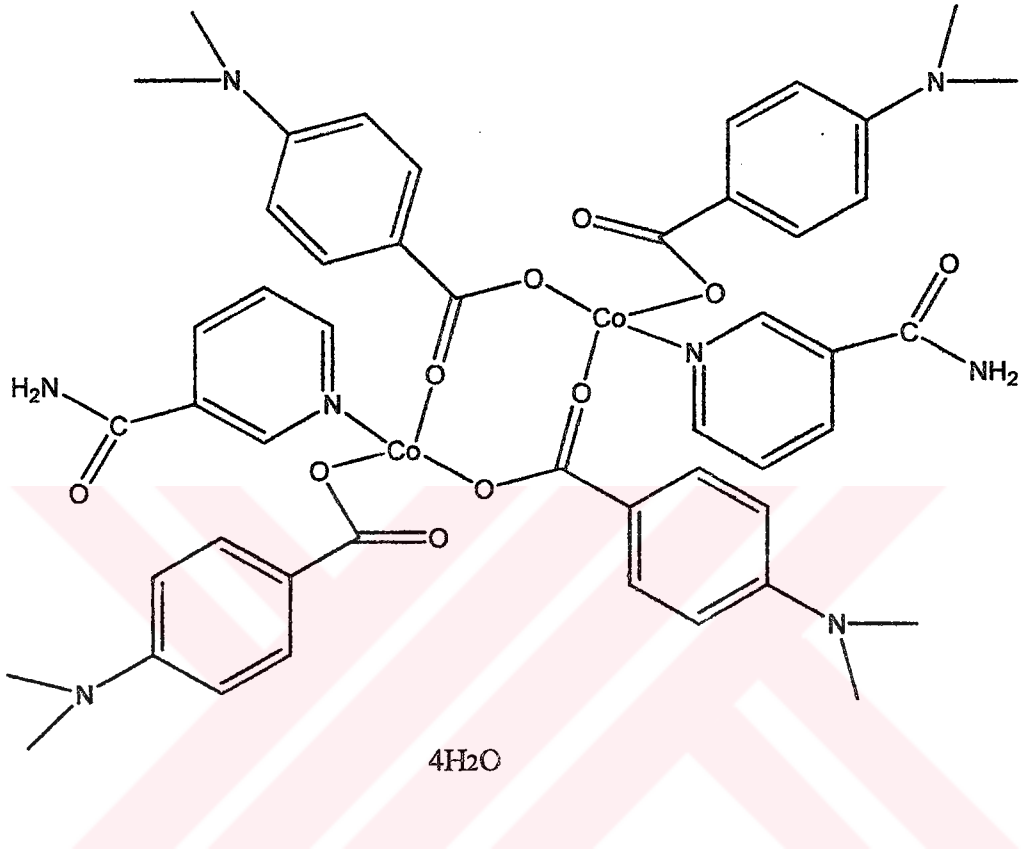
Şekil 21. $\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin muhtemel açık yapı formülü



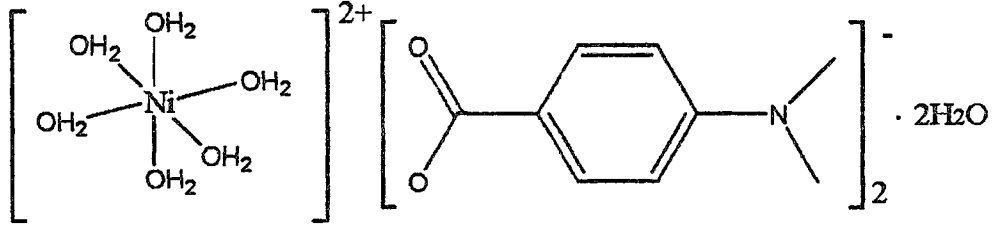
Şekil 22. $\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2$ kompleksinin muhtemel açık yapı formülü



Şekil 23. $\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin muhtemel açık yapı formülü



Şekil 24. $\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin muhtemel açık yapı formülü

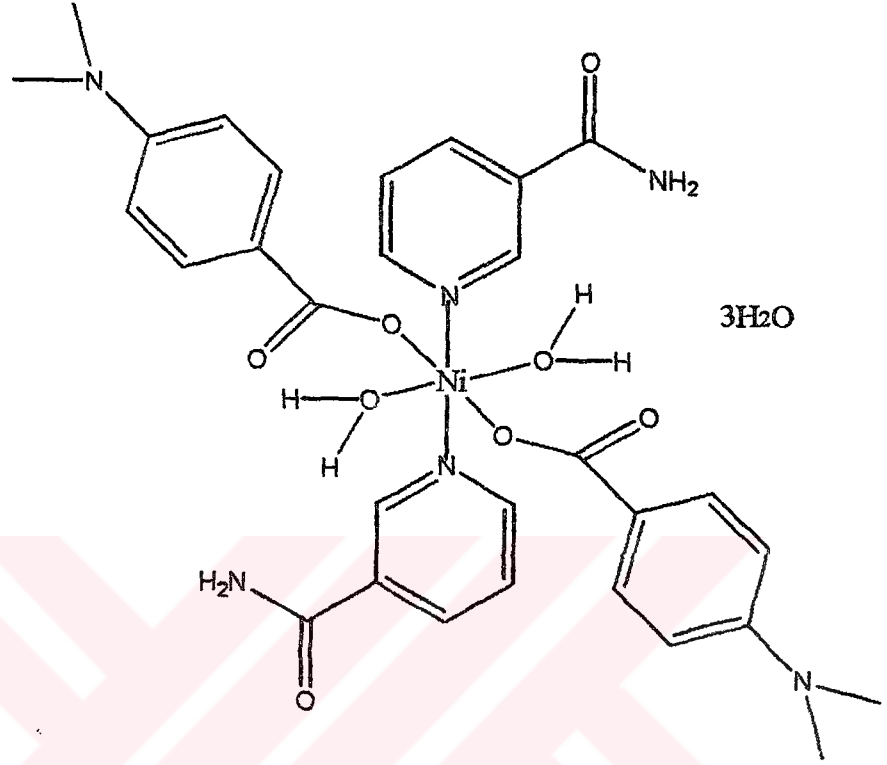


Şekil 25. $\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin muhtemel açık yapı formülü

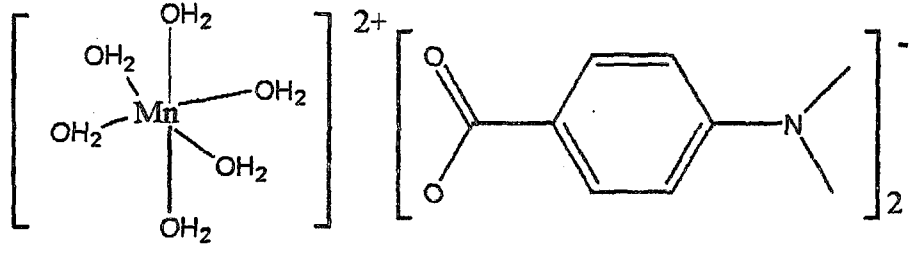
$\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (VI) kompleksinin simetri merkezli monomer yapıya sahip olduğu düşünülmektedir. Molekül nikel atomuna *trans* pozisyonunda birleşmiş iki su molekülü, iki *p*-dimetilaminobenzoat anyonu ve iki nikotinamid moleküllerinden oluşmaktadır. Tüm ligandlar monodentat özelliğe sahiptir. Nikel atomunun koordinasyon sayısı altı olup koordinasyon çevresi oktahedrondur (Şekil 26)

$\text{Mn}(\text{II})$ bis(*p*-dimetilaminobenzoat) heksahidrat (VII) kompleksinin yapısı V kompleksindeki gibi olup yapıdaki tek fark hidrat suyunun olmamasıdır (Şekil 27).

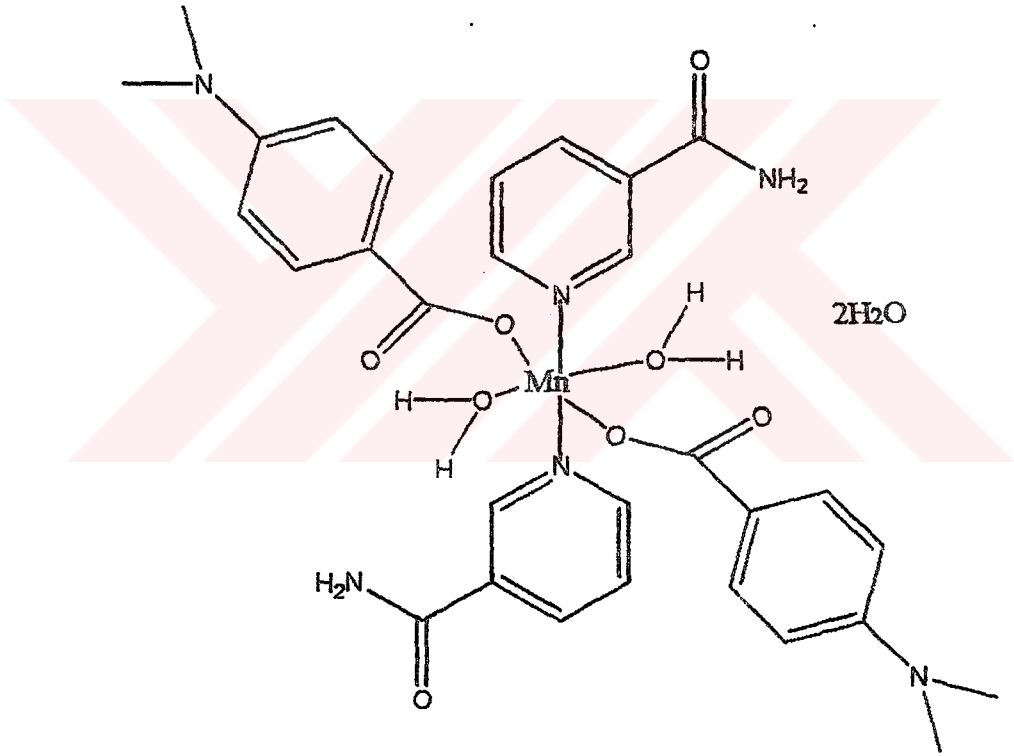
$\text{Mn}(\text{II})$ bis(*p*-dimetilaminobenzoat) bis(nikotinamid) tetrahidrat (VIII) kompleksinin yapısının VI kompleksi gibi oktahedrik koordinasyona sahip olduğu düşünülmektedir (Şekil 28).



Şekil 26. $\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin muhtemel açık yapı formülü



Şekil 27. $\text{Mn}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin muhtemel açık yapı formülü



Şekil 28. $\text{Mn}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin muhtemel açık yapı formülü

8. KAYNAKLAR

1. Anulewicz R.; Haefelinger G.; Krygowski T. M.; Regelmann C.; Ritter G. Z., 1987, Crystallographic Studies and Pysicochemical Properties of n-Electron Systems, Part 7. Refinement of the Crystal and Molecular Structure of p-N,N-Dimethylaminobenzoic Acid, Full ab initio STO-3G Optimization of its Molecular Geometry, and Empirical Analysis of Substituent Effects, *Z. Naturforsch. B* 42: 7, pp.917-927.
2. Aakerøy Christer B.; Beatty Alicia M.; Helfrich Brian A., 2001, "Total Synthesis" Supramolecular Style: Design and Hydrogen-Bond-Directed Assembly of Ternary Supermolecules, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 40(17), pp.3240-3242.
3. Sabatelli Anthony Daniel; Spirnak Josephine Ann (Procter and Gamble Co.) Eur. Pat. Appl. EP 255,157 (Cl. A61K7/42), 03 Feb 1988, US Appl. 879,725, 27 Jun 1986; pp.24.
4. Tanabe Kazuhisa; Yamazaki Masaru., 1986, Complex Formation of Caffeine with Para-Substituted Benzoate Ion Derivatives in Aqueous Solution, *Yakuzai-gaku*, 46(3), pp.189-195.
5. Tanabe Kazuhisa; Yamazaki Masaru., 1986, Complex Formation of Para-Substituted Benzoic Acid Derivatives with Caffeine by Solubility Method, *Yakuzai-gaku*, 46(3), pp.196-202.
6. Lee Seung Joon; Han Sang Woo; Yoon Minjoong; Kim Kwan., 2000, Adsorbtion Characteristics of 4-Dimethylaminobenzoic Acid on Silver and Titania: Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy Study, *Vib. Spectrosc.*, 24(2), pp.265-275.
7. Kobayashi Nagao; Osa Tetsuo., 1989, Complexation of Aromatic Carboxylic Acids with Heptakis(2,6-Di-O-Methyl)Cyclomaltoheptaose in Chloroform and Water, *Carbohydr. Res.*, 192, pp.147-158.
8. Maurin J. K., 1994, Structure of p-N,N-Dimethylaminobenzoic Anhydride, *Pol. J. Chem.*, 68(9), pp.1795-1802.
9. Crego Mercedes; Raposo Cesar; Caballero Maria Cruz; Garcia Estrella; Saez Javier G.; Moran Joaquin R., 1992, A Receptor for Aromatic Acids and Amides, *Tetrahedron Lett.*, 33(48), pp.7437-40.

10. Barabas Eugene S. (GAF Corp) PCT Int. Appl. WO 87 06,464 (Cl. A61K31/34), 05 Nov 1987, US Appl. 858,635, 02 May 1986; pp.33.
11. Ciaudelli Joseph P.; Brand Elizabeth (Revlon, Inc) U.S. US 4,567,038 (Cl. 424-59; A61K7/08), 28 Jan 1986, Appl. 708,780, 06 Mar 1985; pp.5.
12. Abedi Jaleh Azmi; Roscher Nina Matheny., 1989, Transesterification with Hydrated Aluminum Chloride: A Convenient Method for the Transesterification of Long Chain Alcohols and Acid Sensitive Carboxylic Acids, *Synth. Commun.*, 19(9), pp.1539-1550.
13. Sarma J. A. R. P.; Rao J. Laxmikanth; Bhanuprakash K., 1995, Role of Intermolecular Hydrogen Bonding in Some Supramolecules: An AM1 Study of the Binding Energies and Hyperpolarizabilities, *Chem. Mater.*, 7(10), pp.1843-8.
14. Britt B. M.; Peticoles L. W., 1992, Raman Spectral Evidence for an Anhydride Intermediate in the Catalysis of Ester Hydrolysis by Carboxypeptidase A, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, pp.5295-5303.
15. Kysel O., 1974, Interpretation of the Energy of Charge-Transfer (CT) Spectra for Series of Organic CT Complexes with A Simple MO Theory, *Z. Phys. Chem.*, 89(1-4), pp. 62-73.
16. Kim Yong Hee; Cho Dae Won; Yoon Minjoong; Kim Dongho., 1996, Excited-State Twisted Intramolecular Charge Transfer of *p*-*N,N*-Dimethylaminobenzoic Acid in Aqueous Cyclodextrin Solutions : Time-Resolved Fluorescence Study, *J. Photosci.*, 3(3), pp.153-158.
17. Jiang Y. B.; Wang X. J.; Jin M. G.; Lin L. R., 1999, The Effect of Micelle-Water Interface Electric Field on the Intramolecular Charge Transfer with in Ionic Micelle. Dual Fluorescence of Sodium *p*-Dialkylaminobenzoates in Cetyltrimethylammonium Micelles, *J.Photochem. Photobio. A* , 126(1-3), pp.125-133.
18. Wei S. L.; Lu J. Z.; Jiang Y. B.; Xu J. G., 1998, Study of New Fluorescent Probes Using Twisted Intramolecular Charge Transfer, *Huaxue Xuebao*, 56(1), pp.37-40.
19. Jiang Y. B.; Jin M. G.; Zhang Y.; Du X. Z.; Huang X. Z., 1996, Effect of $K_4Fe(CN)_6$ and $K_3Fe(CN)_6$ on TICT Dual Fluorescence of Sodium *p*-Dimethylaminobenzoate in Cetyl Trimethylammonium Chloride Micelle. Identification of the Magnetic Effect in TICT Process, *Spectrosc. Lett.*, 29(5), pp.877-884.

20. Jiang Y. B.; Jin M. G.; Xu J. G., 1996, Dual Fluorescence of Sodium *p*-Dimethylaminobenzoate in Aqueous Solution of Positive Ionic Surfactant. Probing Micelle Formation and Strength of Electric Field at Micelle Interface, *Spectrosc. Lett.*, 29(5), pp.751-761.
21. Weersink R. A.; Wallace S. C., 1994, Complexes of Methyl 4-(*N,N*-Dimethylamino)benzoate: Spectroscopy and Dynamics of the Charge Transfer State, *J. Phys. Chem.*, 98(42), pp.10710-19.
22. Paczkowski J.; Neckers D. C., 1991, Twisted Intramolecular Charge-Transfer Phenomenon as a Quantitative Probe of Polymerization Kinetics, *Macromolecules*, 24(10), pp. 3013-16.
23. Moriguchi Ikuo; Fushimi Shizuo; Kaneniwa Nobuyoshi., 1972, Spectroscopic Studies on Molecular Interactions. IX. Effect of Water on Charge-Transfer Complexations, *Chem. Pharm. Bull.*, 20(2), pp.258-61.
24. Jiang Y. B., 1994, pH Dependence of the Twisted Intramolecular Charge-Transfer (TICT) of *p-N,N*-Dimethylaminobenzoic Acid in Aqueous Solution, *J. Photochem. and Photobio. A-Chem.*, Vol 78, Iss 3, pp.205-208.
25. Jiang Y. B., 1994, Twisted Intramolecular Charge-Transfer(TICT) of *p-N,N*-Dimethylaminobenzoic Acid in Cethyltrimethylammonium Chloride Micelle, *Chinese. Sci. Bull.*, Vol 39, Iss 14, pp.1179-1183.
26. Jiang Y. B.; Wang X. J., 1994, Effect of Externally Added Inorganic Salt on the Twisted Intramolecular Charge-Transfer in Ionic Micellar Core, *Chinese. Sci. Bull.*, Vol 39, Iss 18, pp.1528-1532.
27. Jiang Y. B., 1994, Fluorescence Spectroscopic Investigation of the Effect of Alpha-Cyclodextrin on the Twisted Intramolecular Charge-Transfer of *p*-Dimethylaminobenzoic Acid in Aqueous-Media, *Appl. Spectrosc.*, 48, Iss 9, pp.1169-1173.
28. Jiang Y. B., 1995, Effect of Cyclodextrin Inclusion Complex-Formation on the Twisted Intramolecular Charge-Transfer (TICT) of the Included Compound-the *p*-Dimethylaminobenzoic Acid-Beta-Cyclodextrin, *J. Photochem. and Photobio. A-Chem.*, Vol 88, Iss 2-3, pp.109-116.

29. Jiang Y. B., Lin, L., 1995, Dual Fluorescence of *p*-Dimethylaminobenzoic Acid in Cetyltrimethylammonium Bromide(CTAB)/1-Heptanol/Water Reverse Micelle, *Appl. Spectrosc.*, Vol 49, Iss 7, pp.1017-1021.
30. Kim Y. H.; Cho D.W.; Yoon M.; Kim D., 1996, Observation of Hydrogen-Bonding Effects on Twisted Intramolecular Charge Transfer of *p*-(*N,N*-Dimethylamino)benzoic Acid in Aqueous Cyclodextrin Solutions, *J. Phys. Chem.*, Vol 100, Iss 39, pp.15670-15676.
31. Jiang Y. B., 1999, Concentration Dependent Dual Fluorescence of 4-(*N,N*-Dimethylamino)benzoic Acid in Chloroform, *Spectrochim. Acta Part A-Mol. and Biomol. Spec.*, Vol 55, Iss 4, pp.833-837.
32. Jiang Y. B.; Jin M. G., 2000, Intramolecular Charge Transfer at Reverse Micelle-Water Pool Interface: *p-N,N*-Dimethylaminobenzoic Acid in AOT/Cyclohexane/Water Reverse Micelle, *Spectrochim. Acta Part A-Mol. and Biomol. Spec.*, Vol 56, Iss 4, pp. 623-627.
33. Choi J.; Yeo K.; Yoon M.; Lee S. J.; Kim K., 2000, Photoinduced Intramolecular Charge-Transfer State of *p*-Dimethylaminobenzoic Acid in Cds and TiO₂ Colloid Solutions, *J. Photochem. and Photobio. A-Chem.*, Vol 132, Iss 1-2, pp.105-114.
34. Choi J.; Kim Y.; Yoon M.; Lee S. J.; Kim K.; Jeoung S. C., 2001, Silver Colloidal Effects on Excited-State Structure and Intramolecular Charge Transfer of *p-N,N*-Dimethylaminobenzoic Acid in Aqueous Cyclodextrin Solutions, *Bull. Korean Chem. Soc.*, Vol 22, Iss 2, pp.219-227.
35. Kim Y.; Yoon M., 2001, TiO₂/Y-Zeolite Encapsulating Intramolecular Charge Transfer Molecules: A New Photocatalyst for Photoreduction of Methyl Orange in Aqueous Medium, *J. Mol. Catal. A-Chem.*, Vol 168, Iss 1-2, pp.257-263.
36. Yoon M.; Negi D. P. S., 2002, Photoinduced Electron Transfer in Some Photosensitive Molecules-Incorporated Semiconductor/Zeolites: New Photocatalytic Systems, *Proc. Indian Acad. Sci.-Chem. Sci.*, Vol 114, Iss 6, pp.593-602.
37. Gunnlaugsson T.; Harte A. J.; Leonard J. P.; Nieuwenhuyzen M., 2003, The Formation of Luminescent Supramolecular Ternary Complexes in Water: Delayed Luminescence Sensing of Aromatic Carboxylates Using Coordinated Unsaturated Cationic Heptadentate Lanthanide Ion Complexes, *Supramol. Chem.*, Vol 15, Iss 7-8, pp.505.

38. Papper V.; Kharlanov V.; Schadel S.; Maretzki D.; Rettig W., 2003, New Fluorescent Probes for Visual Proteins. Part II. 5-(Oxo)penta-2,4-dienyl-*p*-(*N,N*-dimethylamino)benzoate, *Photochem. & Photobio. Sci.*, Vol 2, Iss 12, pp.1272-1286.
39. Yoon M.; Ryu S. Y., 2004, Characteristics of Excited-State Intermediates of TiO₂-Y-Zeolite and MCM41 Encapsulating Photosensitive Molecules: Design of New Photocatalysts, *Res. Chem. Intermediates*, Vol 30, Iss 2, pp.207-233.
40. Hazra P.; Chakrabarty D.; Chakraborty A.; Sarkar N., 2004, Effect of Hydrogen Bonding on Intramolecular Charge Transfer in Aqueous and Non-Aqueous Reverse Micelles, *J. Photochem. and Photobio. A-Chem.*, Vol 167, Iss 1, pp.23-30.
41. Kim, Y.; Cheon, H. W.; Yoon, M.; Song, N.W.; Kim, D., 1997, SiO₂ Colloidal Effects on the Twisted Intramolecular Charge Transfer of *p*-*N,N*-Dimethylaminobenzoic Acid in Acetonitrile, *Chem. Phys. Lett.*, 264, pp.673-679
42. Kim Y.; Lee B. I.; Yoon M., 1998, Excited-State Intramolecular Charge Transfer of *p*-*N,N*-Dimethylaminobenzoic Acid in Y Zeolites: Hydrogen-Bonding Effects, *Chem. Phys. Lett.*, 286: 5-6, pp.466-472.
43. Bailey D.; Tirrell D.; Vogl O., 1978, Functional Polymers. III. Endcapping and Substitution on Polymers with Compounds Containing Ultraviolet-Absorbing Groups, *J. Macromol. Sci., Chem.*, A12(5), pp.661-99.
44. Tekut Thomas F.; O'Connor Charles J.; Holwerds Robert A., 1993, Substituent Effects on the Physical Properties of (μ -Oxo)(μ -Carboxylate)bis{tris(2-pyridylmethyl)aminechromium(III)} Dimers, *Inorg. Chim. Acta*, 214(1-2), pp.145-51.
45. Rawlings J.; Mahaffy C. A. L., 1988, The Effects of Ring Substitution on the Infrared Spectra of Arenetricarbonylchromium Complexes, *Spectrosc. Lett.*, 21(7), pp.597-606.
46. Mori, Makoto (Otsuka Pharmaceutical Co., Ltd.; Mori, Masamoto; Nagamine, Takeaki; Kuboki, Makoto, Japan) PCT Int. Appl. WO 96 41,643 (Cl.A61K38/21), 27 Dec 1996, JP Appl. 96/51,784, 8 Mar 1996; pp.25.
47. Bernhardt Randal J.; Loeb Melvin L.; Kay James W. (Stepan Co.) Eur. Pat. Appl. EP 220,934 (Cl. C07F5/06), 06 May 1987, US Appl. 790,486, 23 Oct 1985; pp. 49.
48. Hennih Heinz Werner; Sartori Peter., 1983, *Chem.-Ztg.*, 107(10), pp.291-3.
49. Kanebo Ltd, Jpn. Kokai Tokyo Koho Jp 60,130,654 [85,130,654] (Cl. C09C3/08), 12 Jul 1985, Appl. 83/240,031, 19 Dec 1983; pp.9.

50. Mizuguchi Akinori; Tsubone Kazuyuki; Yonetani Toru; Shimoyama Yu (Kanebo, Ltd.) Jpn. Kokai Tokyo Koho JP 60,174,709[85,174,709] (Cl. A61K7/44), 09 Sep 1985, Appl.84/31,266, 20 Feb 1984; pp.5.
51. Mizuguchi Akinori; Tsubone Kazuyuki (Kanebo, Ltd.) Jpn. Kokai Tokyo Koho JP 60,149,515[85,149,515] (Cl. A61K7/44), 07 Aug 1985, Appl. 84/5,087, 13 Jan 1984; pp.7.
52. Kanebo Ltd. Jpn. Kokai Tokyo Koho JP 60,94,949[85,94,949] (Cl.C07C101/60), 28 May 1985, Appl. 83/203,539, 29 Oct 1983, pp. 6.
53. Paczkowski Jerzy; Bajorek Agnieszka; Wencel Kaziimierz; Sierocka Michalina., 1992, How Does the Polymer Chain Influence the Photophysical Properties of *p-N,N*-Dimetilaminobenzoate Residue, *Polymery (Warsaw)*, 37(9), pp.391-7.
54. Burger K.; Nemes-Vetessy Z.; Vertes A.; Kuzmann E.; Suba M.; Kiss J. T.; Ebel M., 1990, Moessbauer Study of Mixed-Ligand Complexes of Europium(III), *Struct. Chem.*, 1(2-3), pp.251-8.
55. Kuznetsov Yu. I.; Oleinik S. V., 1984, Effect of the Anionic Composition of Water-Ethylene Glicol Solutions on the Anodic Behavior of Iron, *Zashch. Met.*, 20(2), pp.224-31.
56. Kuznetsov Yu. I.; Oleinik S. V., 1983, Inhibition of Iron Corrosion in Water-Dimethylformamide Neutral Solutions, *Zashch. Met.*, 19(1), pp.92-97.
57. Rozenfeld I. L.; Kuznetsov Yu. I.; Kerbeleva I. Ya.; Brusnikina V. M.; Bocharov B. V.; Lyashenco A. A., 1979, Prediction of the Inhibiting Properties of σ -Arylcarboxylates in the Local Dissolution of Iron, *Elektrokhimiya*, 15(11), pp.1703-6.
58. Rozenfeld I. L.; Kuznetsov Yu. I.; Kerbeleva I. Ya.; Brusnikina V. M.; Bocharov B. V.; Lyashenco A. A., 1978, Relation of the Inhibiting Capability of Substituted Benzoic Acid Salts to Substituent Polarity, *Zashch. Met.*, 14(5), pp.601-5.
59. Kuznetsov Yu. I.; Oleinik S. V.; Andreev N. N., 1984, The Influence of Anions of the Aromatic Acids on the Passivation and Lokal Dissolution of Metals in Neutral Media, *Proc.-Int. Congr. Met. Corros.*, 4, pp.125-30.
60. Deneke Ulfert; Guethlein Werner Friedrich; Kuhr Manfred; Merdes Hartmut; Murawski Hans Ruediger; Wiellinger Hans Eckhard (Boehringer Mannheim G.m.b.H.) Ger. Offen. DE 3,411,997 (Cl. C07D233/64), 17 Oct 1985, Appl. 31 Mar 1984; pp. 40.

61. Epshtein L. M.; Saitkulova L. N.; Shubina E. S.; Isaeva L. S.; Drogunova G. I.; Kravtsov D. N., 1990, The Structure of Arylbis(triorganophosphine)nickel Carboxylates as Evidenced by Molecular Spectroscopy, *Metalorg. Khim.*, 3(2), pp.305-11.
62. Moss Michael A. J.; Christopher J., 1990, Heteroleptic Polypyrazolylborate Derivatives of Yttrium. The Syntheses of $[Y\{HB(C_3N_2H_3)\}_2(O_2CC_6H_4-P-Z)]$ ($Z = NMe_2$ and NO_2) and of $[Y/HB(C_3N_2H_3)_3\{O_2CC_6H_4-P-Bu^t\}_2]_2$, *Polyhedron.*, 9(8), pp.1119-1121.
63. Reger L. D.; Lindeman A. J.; Lebioda L., 1988, *Inorg. Chem.*, 27, p.3923.
64. Karraker D. G., 1969, *Inorg. Nucl. Chem.*, 31, p.2815.
65. Bats J. W.; Kalus R.; Fuess H., 1979, *Acta Cryst.*, B35, p.1225.
66. Favas M. C.; Kepert D. L.; Skelton B. W.; White A. H., 1980, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, p.454.
67. Taylor J. M.; Carter P. C.; Winter I. C., 1968, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 30, p.1503.
68. Khiyalov M. S.; Amirasanov I. R.; Musaev F. N.; Mamedov Kh. S., 1982, *Koord. Khim.*, 8, p.548.
69. Birmingham M. J.; Wilkinson G., 1954, *J. Am. Chem. Soc.*, 76, p.6210.
70. Baker C. E., PhD thesis, University of California, Berkeley(1977).
71. Trofimenko, S., 1970, *Inorg. Synth.*, 12, p.99.
72. Monte Salvatore J.; Sugerman Gerald (Kenrich Petrochemicals, Inc.) Ger. Offen. 2,703,829 (Cl. C08K5/56), 04 Aug 1977, US Appl. 653,773, 30 Jan 1976; pp.3.
73. Keskin H., 1981, Besin Kimyası, İstanbul Üniv. Yay. 8, İstanbul.
74. Goldberg J.; Wheeler G. A., et al., 1928, Publ. Health Rep. Wash., pp.43, 1385.
75. Elvehjem C. A., et al., 1937, Retation of Nicotinic Acid and Nicotinic Acid Amid to Canine Black Tanguie, *J. Am. Chem. Soc.*, 59, p.1767.
76. Murray R. K.; Gronner D. K.; Mayers P. A.; Rodwell V. W., 1973, Harper Biyokimya (Çev. Menteş G. ve ark.), Barış Kitabevi, Ankara, p.687.
77. Ersoy E. ve Bayşu N., 1986, Biyokimya, Ankara Vet. Fak. Yay., No: 408, Ankara, p.498.
78. Gözükar E., 1990, Biyokimya, Ofset Repromant Ltd. Şti., p.681.
79. Telefoncu A., 1993, Besin Kimyası, Ege Üniv. Fen Fak. Yay., p.149.
80. Bayşu N., 1979, Temel Biyokimya, Fırat Üniv. Vet. Fak. Yay.18, Ankara, pp.8-29.

81. Martin-Requero A.; Ayuso M. S. and Parrila R., 1986, Interaction of Oxamate with the Glucaneogenic Pathway, *Arch. Biochem. Biophys.*, 246, pp.114-127.
82. Kodieck et al., 1974, *Proc. Nutr. Soc.*, 33, p.105.
83. Gongadze N. P., 1976, Doktora Tezi, Tiflis.
84. Tsivadze A. Yu., Tsintsadze G. V., et al., 1975a, *Koord. Khim.*, pp.1-1221.
85. Tsivadze A. Yu., Tsintsadze G. V., et al., 1977, *Koord. Khim.*, pp.3-564.
86. Tsivadze A. Yu., Tsintsadze G. V., et al., 1978a, *Zh. Neorg. Khim.*, 23/2, pp.447-453.
87. Tsivadze A. Yu., Tsintsadze G. V., et al., 1975b, *Koord. Khim.*, 9, pp.1212-1220.
88. Hökelek T. and Necefoğlu H., 1999a, trans-Diaquabis(nicotinamide)bis(*p*-hydroxybenzoato)cobalt(II), *Acta Cryst.*, C55, pp.1438-1440.
89. Hökelek T. and Necefoğlu H., 1999b, trans-Diaquabis(nicotinamide)bis(*p*-aminobenzoato)cobalt(II), *Analyt. Sci.*, October, Vol.1 5, pp.1043-1044.
90. Hökelek T. and Necefoğlu H., 1998, trans-Diaquabis(nicotinamide)bis(*p*-nitrobenzoato)cobalt(II), *Acta Cryst.*, C54, pp.1242-1244.
91. Hoang N. N.; Valanch F.; Melnik M., 1999, *Z. Kristallographie.*, 208, Iss 1, Part 1, pp.27-33.
92. Hoang N. N.; Valanch F.; Dunajjurco M., 1995, *Acta Cryst. Sec. C-Crys. Struct. Comm.*, 51, Iss Jun, pp.1095-1097.
93. Antsyshkina A. S.; Poray-Koshist M. A., 1979, *Koord. Khim.*, 5, p.1716.
94. Barclay J. A. and Kennard O. H., 1961, *J. Chem. Soc.*, 12, 3289, p.5224.
95. Bukowska-Strzezewsta M., 1965, *Acta Cryst.*, 19, p.357.
96. Kirijima R. and Ibornoto H., 1954, *Acta Cryst.*, 7, p.482.
97. Tsintsadze G. V.; Kiguradze R. A., et al., 1984, *Zh. Struct. Khim.*, 25(6), p.82-87.
98. Usubaliyev B. T.; Movsumov E. M., Musaev F. N., et al, 1980, *Koord. Khim.*, 6, 7, p.109.
99. Tarkhova T. N. and Ablov A. V., 1968, *Kristallografiya*, 13, 4, p. 611.
100. Davey G. and Stephens F. S., 1970, *J. Chem. Soc. (A)*, 17, p. 2803.
101. Minacheva L. Kh.; Khodashava T. S.; Poray-Koshist M. A.; Sadikov G. G.; Butman L. A.; Sakharova V. G.; Tsintsadze G. V., 1979, *Koord. Khim.*, 5(12), pp.1889-1895.
102. Antsyshkina A. S.; Chiragov F. M.; Poray-Koshist M. A., 1980, *Koord. Khim.*, 15, pp.1098- 1103.

103. Davidovich R. L.; Timehev V. V. and Atovmyan L. O., 1995, Crystal Structure of Ethylenediaminediaminonium(2+)hexachlorobismuthactate(D)clihydrate, *Koord. Khim.*, 21, p.20.
104. Skorsepa J. S.; Gyoryova K. and Melnik M., 1995a, Diidobis(Nicotinamide-N¹ - Acetate O)Zinc(II), *J. Therm. Anal.*, 44, Iss.1, pp.169- 171.
105. Wong P. Q.; Zhou B. X., et al., 1995, *J. Therm. Anal.*, 45, pp. 221-226.
106. İçbudak H., 1996, Doktora Tezi, Samsun.
107. Köse D. A., 2000, Yüksek Lisans Tezi, Kars.
108. Karapehlivan K., 1998, Yüksek Lisans Tezi, Kars.
109. Kaya A. A., 2004, Yüksek Lisans Tezi, Kars.
110. Kupriel-Gorgol R. and Brzyska W., 1985, *Pol. J. Chem.*, 59, p.345.
111. Kupriel-Gorgol R., 1986, *Pol. J. Chem.*, 60, p.749.
112. Kupriel-Gorgol R., 1991a, *Pol. J. Chem.*, 65, p.1185.
113. Kupriel-Gorgol R., 1991b, *Pol. J. Chem.*, 65, p.2175.
114. Kupriel-Gorgol R., 1993, *Pol. J. Chem.*, 67, pp.1329-1337.
115. Khakimov Kh. Kh., Azizov M. A., Kantsepolskaya K. M., Khamrayev A. D., 1965, *Zh. Struct. Khim.*, 10/6, pp.1036-1040.
116. Brzyska W. and Kupriel-Gorgol R., 1991, *Pol. J. Chem.*, 65, p.509.
117. Kozlevar B.; Fajfar S.; Petrie M.; Pohleven F. and Segedin P., 1996, *Acta Chim. Sloven.*, 43/4, p.385-395.
118. Khakimov Kh. Kh.; Azizov M. A.; Kantsepolskaya K. M.; Khamrayev A. D.; 1965, *Zh. Struct. Khim.*, 10/6, pp.1036-1040.
119. Necefoğlu H.; İçbudak H.; Köse D. A.; and Uyanık A., 2001, Thermal Behaviour of the Nicotinamide Adducts of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) Arylcarboxylates, Challenges for Coord. Chem. in the New Century, Slovak Technical University pres. Bratislava, pp.427-432.



TÜRKİYE BİLİMSEL VE TEKNİK ARAŞTIRMA KURUMU ANKARA TEST VE ANALİZ LABORATUVARI

Konya Yolu No:67 0610 0 Beşevler-ANKARA

Telefon: (0312) 212 46 20 ; (0312) 212 62 40 Faks: (0312) 212 37 49

<http://www.atal.tubitak.gov.tr>

ANALİZ RAPORU

A-3.03-F01/Rev.00

Talep Eden : Prof.Dr. Hacali NECEFOĞLU	Rapor No : B.02.1.TBT.5.12.00.00/186
Talep Edenin Adresi : Kafkas Üni.Fen Ed.Fak. KARS	Rapor Tarihi : 23.03.2005
Telefon / Faks / e-mail : 0 533 656 75 50	Proje No : -
	Numune Geliş Tarihi : 21.03.2005
	Numune Geliş Şekli : () Elden (X) Posta/Kargo
	Numune Sayısı : 8
	Analiz Sayısı : 8
	Analiz Bitiş Tarihi : 22.03.2005

Laboratuvar Kayıt No : 250-257.EA

Dosya Adı : -

Numune Tanımı : Plastik tüpler içinde saf madde

Şahit Numune Bilgileri : (x) Müşteriye İade () Şahit Numune Mevcut (x) Şahit Numune Alınmamıştır

RAPOR

Prof.Dr. Hacali NECEFOĞLU tarafından kargo ile ATAL'a gönderilen 8 adet numunenin element analizi yapılarak sonuçlar aşağıda verilmiştir. Elementel analiz, LECO CHNS 932 cihazında yapılmıştır.

Elementler	CRM % (w/w)	CRM Bulunan* % (w/w)	CRM STDEV*(±)
C	Durene (89,49)	89,52	0,44
H	Stearic Acit (12,76)	12,72	0,13
N	Caffeine (28,78)	28,77	0,04
S	Cystine (26,68)	26,53	0,4

X ± STDEV (n=3 için hesaplanmıştır)

Numune Kodu	%C	%H	%N	%S
1	49,41	5,38	6,45	
2	53,18	5,56	6,95	
3	41,09	6,93	5,35	
4	43,62	6,26	5,65	
5	56,09	4,35	13,06	
6	49,56	5,16	11,68	
7	50,33	4,99	11,88	
8	51,12	5,24	12	

Sorumlu İmzalar :
(Ad/Soyad/Ünvan)

Dr.Dilek YALÇIN
Araştırmacı

Faruk ALTUN
ATAL Müdürü (V)

Bu rapor ve sonuçları ATAL'ın yazılı onayı alınmadan ticaret ve reklam amaçları ile kullanılamaz.

Sonuçlar testi yapılan ve raporda tanımlanan numunelere aittir.

Test sonuçları bir bütün olarak verildiğinden raporun bölümler halinde alınıp yapılamaz.

Bu rapor 1 sayfa olup, 1 asil ve 1 kopya olarak hazırlanmıştır. ATAL haricinde çoğaltılamaz.

Sayfa : 1 / 1

ÖZGEÇMİŞ

1977 yılında Ankara'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Ankara'da tamamladı. 1995 yılında girdiği Kafkas Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden 1999 yılında Kimyager ünvanıyla mezun oldu. Bu tarihten itibaren Kars Milli Eğitim Müdürlüğüne bağlı okullarda kimya öğretmeni olarak görev yapmaktadır.

2003 yılında Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya Bilim Dalında yüksek lisans öğrenimine başladı.