



T.C.
KAFKAS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI



GEÇİŞ METALLERİN 4-SÜLFAMOİL BENZOİK ASİT VE PİRİDİN
TÜREVLERİ İLE KARIŞIK LİGAND KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE
ÖZELLİKLERİ

Vijdan YAVUZ
DOKTORA TEZİ

DANIŞMAN
Prof. Dr. Hacali NECEFOĞLU

OCAK-2022
KARS

T.C. Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Doktora öğrencisi Vijdan YAVUZ'un Prof. Dr. Hacı NECEFOĞLU danışmanlığında doktora tezi olarak hazırladığı “Geçiş Metallerin 4-Sülfamoilbenzoik Asit ve Piridin Türevleri ile Karışık Ligand Komplekslerinin Sentezi ve Özellikleri” adlı bu çalışma, yapılan tez savunması sınavı sonunda jüri tarafından Lisansüstü Eğitim Öğretim Yönetmeliği uyarınca değerlendirilerek **oy birliği** ile kabul edilmiştir.

25 / 01/ 2022

Adı ve Soyadı

İmza

Başkan : Prof. Dr. Hacı NECEFOĞLU

Üye : Prof. Dr. Ertan ŞAHİN

Üye : Doç. Dr. Mustafa SERTÇELİK

Üye : Doç. Dr. Afşin Ahmet KAYA

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Güventürk UĞURLU

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun . . / . . / 2022 gün ve / sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Fikret AKDENİZ

Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

25.01.2022

Vijdan YAVUZ

ÖZET

(Doktora Tezi)

GEÇİŞ METALLERİN 4-SÜLFAMOİL BENZOİK ASİT VE PİRİDİN TÜREVLERİ İLE KARIŞIK LİGAND KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİ

Vijdan YAVUZ

Kafkas Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Bölümü
Anorganik Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Hacı NECEFOĞLU

Bu tez çalışmasında bazı iki değerlikli geçiş metallerinin 4-sülfamoilbenzoatlarının nikotinamid ile $[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_4\text{S})_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})]$ ve $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4].2(\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_4\text{S}).2(\text{H}_2\text{O})$, izonikotinamid ile $[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_4\text{S})_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2].2\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$, $[\text{Mn}(\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_4\text{S})_2(\text{H}_2\text{O})_4].(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})$ ve $[\text{Zn}(\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_4\text{S})_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4].2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})$, *N,N'*-dietilnikotinamid ile $[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_4\text{S})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$, $[\text{Mn}(\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_4\text{S})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ve $[\text{Zn}(\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_4\text{S})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, 4-siyanopiridin ile $[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_4\text{S})_2(\text{H}_2\text{O})_4].\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2$ ve metilnikotinat ile $[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_4\text{S})_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})]$ on yeni kompleksi sentezlenmiştir. Sentezlenen bu komplekslerin yapıları elemental analiz, FT-IR spektroskopisi ve UV-Vis spektrofotometresi ile karakterize edilmiş ve tek kristal X-ışını difraksiyonu yöntemiyle aydınlatılmıştır. Ayrıca komplekslerin antibakteriyel aktiviteleri agar kuyucuk difüzyon yöntemiyle incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Metal(II) kompleksleri, 4-sülfamoilbenzoik asit, nikotinamid, izonikotinamid, *N,N'*-dietilnikotinamid, 4-siyanopiridin, metilnikotinat, antibakteriyel

2022, 183 sayfa

ABSTRACT

(PhD Thesis)

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF MIXED LIGAND COMPLEXES OF TRANSITION METALS WITH 4-SULFAMOYL BENZOIC ACID AND PYRIDINE DERIVATIVES

Vijdan YAVUZ

Kafkas University

Graduate School of Applied and Natural Sciences

Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Hacali NECEFOĞLU

In this thesis, 4-sulfamoylbenzoates of some divalent transition metals were combined with nicotinamide $[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_4\text{S})_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})]$ and $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4].2(\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_4\text{S}).2(\text{H}_2\text{O})$, with isonicotinamide $[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_4\text{S})_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2].2\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$, $[\text{Mn}(\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_4\text{S})_2(\text{H}_2\text{O})_4].(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})$ and $[\text{Zn}(\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_4\text{S})_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4].2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})$, with *N,N'*-diethylnicotinamide $[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_4\text{S})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$, $[\text{Mn}(\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_4\text{S})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ and $[\text{Zn}(\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_4\text{S})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, with 4-cyanopyridine $[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_4\text{S})_2(\text{H}_2\text{O})_4].\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2$ and methylnicotinate $[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_4\text{S})_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})]$ ten new complexes were synthesized. The structures of these synthesized complexes were characterized by elemental analysis, FT-IR spectroscopy and UV-Vis spectrophotometer and by single crystal X-ray diffraction method. In addition, the antibacterial activities of the complexes were investigated by agar well diffusion method.

Key Words: Metal(II) complexes, 4-sulfamoylbenzoic acid, nicotinamide, isonicotinamide, *N,N'*-diethylnicotinamide, 4-cyanopyridine, methylnicotinate, antibacterial

2022, 183 pages

ÖNSÖZ

Doktora süresince bilgi ve tecrübeleriyle yardımcı olan, destek ve hoşgörüsünü esirgemeyen danışman hocam Sayın Prof. Dr. Hacı NECEFOĞLU'na,

Kristal yapıların aydınlatılmasında ve çözümünde yardımlarını gördüğüm Sayın Prof. Dr. Tuncer HÖKELEK'e,

Antibakteriyel çalışmasında yolumuzu aydınlatan Sayın Doç. Dr. Mustafa SERTÇELİK ve Sayın Doç. Dr. Giray Buğra AKBABA'ya,

Bilgi, deneyim ve güler yüzüyle daima yanımda olan Sayın Doç. Dr. Füreye Elif ÖZTÜRKKAN'a,

UV-Vis spektrofotometrede destekleriyle Sayın Doç. Dr. Hüseyin ERTAP'a,

FT-IR spektrumlarının alınmasında yardımcı olan Sayın Dr. Öğr. Üyesi Sevdâ MANAP'a,

Kafkas Üniversitesi Bilimsel Araştırma Koordinatörlüğü'ne 2019-FM-45 nolu araştırma projesi ile desteklerinden dolayı,

Hayatım boyunca destek ve dualarını esirgemeyen canım aileme

İçtenlikle teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	ii
ABSTRACT	iii
ÖNSÖZ.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
TABLolar DİZİNİ.....	xiii
SEMBOLLER VE KISALTMALAR.....	xv
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR BİLGİLERİ	2
2.1. Sülfonamidler ve Biyolojik Özellikleri Hakkında Genel Bilgi	2
2.2. Sülfonamid Türevlerinin Metal Kompleksleri.....	6
3. MATERYAL VE YÖNTEM	29
3.1. Materyal.....	29
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	29
3.1.2. Kullanılan Aletler	29
3.2. Sentez	29
3.2.1. Sodyum 4-Sülfamoilbenzoat Çözeltilisinin Hazırlanması.....	30
3.2.2. Aquabis(nikotinamid-κN) ₂ bis(4-sülfamoilbenzoat-κO ¹) ₂ bakır(II).....	30
3.2.3. Tetraaquabis(nikotinamid)kobalt(II)bis(4-sülfamoilbenzoat)dihidrat	31
3.2.4. Diaquabis(izonikotinamid)bis(4-sülfamoilbenzoat)kobalt(II)bis (izonikotinamid).....	32
3.2.5. Tetraaquabis(4-sülfamoilbenzoat)mangan(II)izonikotinamid	33
3.2.6. Diaquabis(izonikotinamid)bis(4-sülfamoilbenzoat)çinko(II)bis (izonikotinamid).....	34
3.2.7. Triaquabis(4-sülfamoilbenzoat)bakır(II)	35
3.2.8. Diaquabis(N,N'-dietilnikotinamid-κN) ₂ bis(4-sülfamoilbenzoatκO ¹) ₂ mangan(II)	36
3.2.9. Diaquabis(N,N'-dietilnikotinamid-κN) ₂ bis(4-sülfamoilbenzoat- κO ¹) ₂ çinko(II)	37
3.2.10. Tetraaquabis(4-sülfamoilbenzoat)kobalt(II)(4-siyanopiridin)	38
3.2.11. Aquabis(metilnikotinat)bis(4-sülfamoilbenzoat)bakır(II)	39
3.3. Antibakteriyel aktivitelerinin incelenmesi.....	40

4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	42
4.1. Komplekslerin Elemental Analiz Verileri	42
4.2. Komplekslerin Kristal Yapısı ve Hirshfeld Yüzey Analizi	43
4.2.1. Aquabis(nikotinamid-κN)bis(4-sülfamoilbenzoat-κO1)bakır(II)	43
4.2.2. Tetraaquabis(nikotinamid-κN)kobalt(II)bis(4-sülfamoilbenzoat)dihidrat ...	50
4.2.3. Diaquabis(izonikotinamid-κN)bis(4-sülfamoilbenzoato-κO)kobalt(II) bis(izonikotinamid)	55
4.2.4. Tetraaquabis(4-sülfamoilbenzoato)mangan(II)izonikotinamid	60
4.2.5. Diaquabis(izonikotinamid)bis(4-sülfamoilbenzoato)çinko(II) bis(izonikotinamid)	64
4.2.6. Triaquabis(4-sülfamoilbenzoato)bakır(II)	70
4.2.7. Diaquabis(N,N'-dietilnikotinamid-κN) ₂ bis(4-sülfamoilbenzoat- κO1) ₂ mangan(II)	74
4.2.8. Diaquabis(N,N'-dietilnikotinamid-κN) ₂ bis(4-sülfamoilbenzoat- κO1) ₂ çinko(II).....	80
4.2.9. Tetraaquabis(4-sülfamoilbenzoato)kobalt(II)(4-siyanopiridin)	85
4.2.10. Aquabis(metilnikotinat)bis(4-sülfamoilbenzoato)bakır(II)	90
4.3. X-Işınları Diffraksiyon Verileri	95
4.4. FT-IR Spektroskopisi	129
4.5. UV-Görünür Bölge Spektrumu	137
4.6. Antibakteriyel Aktivite Etkileri	144
5. SONUÇ	155
6. KAYNAKLAR	157

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. 4-Sülfamoilbenzoik Asitin Moleküler Yapısı.....	3
Şekil 2.2. Nikotinamidin Moleküler Yapısı	4
Şekil 2.3. İzonikotinamid Moleküler Yapısı	4
Şekil 2.4. <i>N,N'</i> -Dietilnikotinamid Moleküler Yapısı	5
Şekil 2.5. 4-Siyanopiridin Moleküler Yapısı	5
Şekil 2.6. Metilnikotinatin Moleküler Yapısı	6
Şekil 2.7. [Fe(furo) ₂] Kompleksinin Molekül Yapısı	7
Şekil 2.8. [Co(furo)ClH ₂ O] Kompleksinin Molekül Yapısı	8
Şekil 2.9. [Cu(furo)H ₂ O].Cl Kompleksinin Molekül Yapısı	8
Şekil 2.10. CuFu ₂ .2MeOH Kompleksinin Yapısı	9
Şekil 2.11. [Zn(furo) ₂ (MeOH) ₂] Kompleksinin Molekül Yapısı	10
Şekil 2.12. [Zn(furo) ₂ (2-ampy) ₂] Kompleksinin Molekül Yapısı	10
Şekil 2.13. [Zn(furo) ₂ (2-ammepy) ₂] Kompleksinin Molekül Yapısı	11
Şekil 2.14. [Zn(furo) ₂ (H ₂ O)(2,2-bipy)] Kompleksinin Molekül Yapısı.....	11
Şekil 2.15. [Zn(furo) ₂ (H ₂ O)(4,4'-bipy)] Kompleksinin Molekül Yapısı	12
Şekil 2.16. [Zn(furo) ₂ (1,10-phen)] Kompleksinin Molekül Yapısı.....	12
Şekil 2.17. [Zn(furo) ₂ (2,9-dmp)] Kompleksinin Molekül Yapısı	13
Şekil 2.18. [Zn (furo) ₂ (quin) ₂] Kompleksinin Molekül Yapısı	13
Şekil 2.19. [Zn(sba) ₂ (amp)(H ₂ O)].H ₂ O Kompleksinin Yapısı.....	15
Şekil 2.20. Co(II) ve Fe(II) Metal Komplekslerinin Muhtemel Yapısı	16
Şekil 2.21. Cu(II) 2-Metoksi-5-Sülfamoilbenzoat ve 4-Sülfamoilbenzoatın 2-Amino-3-Metilpiridin İle Oluşan Komplekslerin Tahmini Yapısı	17
Şekil 2.22. 2-Metoksi-5-Sülfamoilbenzoik Asit ve 4-Sülfamoilbenzoat'ın Cu(II) Komplekslerinin Muhtemel Yapıları	18
Şekil 2.23. Fe(II)-Sülfamoilbenzoat Türevlerinden Sentezlenmiş Komplekslerin Önerilen Yapıları	19
Şekil 2.24. [Cu ₂ (C ₇ H ₆ NO ₄ S) ₂ Cl ₂ (C ₁₀ H ₉ N ₃) ₂].2H ₂ O Kompleksinin Molekül Yapısı	20
Şekil 2.25. [Cu ₂ (C ₇ H ₆ NO ₄ S) ₂ Cl ₂ (C ₁₀ H ₉ N ₃) ₂].2H ₂ O Kompleksinde Moleküllerarası Hidrojen Bağlarının Gösterimi	20
Şekil 2.26. [Mn(C ₇ H ₆ NO ₄ S) ₂ (H ₂ O) ₄] Kompleksinin Molekül Yapısı	21

Şekil 2.27. 2-Hidroksi-1-Naftaldehit Türevi Sülfonamidlerin Metal Komplekslerinin Muhtemel Yapıları.....	22
Şekil 2.28. 4-[[(L) - (5-kloro-2hidroksifenil)metiliden]amino]-N-(4,6-dimetil pirimidin-2-il) Benzen Sülfonamid Türevlerinin Metal Komplekslerinin Muhtemel Yapıları	23
Şekil 2.29. Komplekslerin Tahmini Yapıları	24
Şekil 2.30. [Zn(4,4'-bipy)(H ₂ O) ₄].2(C ₇ H ₆ NO ₄ S) Kompleksinin Yapısı	24
Şekil 2.31. 3D Supramoleküler Yapıdaki Molekülde Hidrojen Bağlarının Gösterimi ..	25
Şekil 2.32. [Me ₃ Sn(C ₇ H ₆ NO ₄ S)] Kompleksinin Yapısı	25
Şekil 2.33. [n-Bu ₃ Sn(C ₇ H ₆ NO ₄ S)] Kompleksinin Yapısı	26
Şekil 2.34. [Ph ₃ Sn(C ₇ H ₆ NO ₄ S)] Kompleksinin Yapısı	26
Şekil 2.35. [(Me ₂ Sn) ₄ (μ ₃ -O) ₂ (μ ₂ -OCH ₃) ₂ (C ₇ H ₆ NO ₄ S) ₂] Kompleksinin Yapısı	27
Şekil 2.36. [(n-Bu ₂ Sn) ₄ (μ ₃ -O) ₂ (μ ₂ -OCH ₃) ₂ (C ₇ H ₆ NO ₄ S) ₂] Kompleksinin Yapısı.....	27
Şekil 3.1. 1 Nolu Kompleksin Sentezi.....	31
Şekil 3.2. 2 nolu kompleksin sentezi	32
Şekil 3.3. 3 Nolu Kompleksin Sentezi.....	33
Şekil 3.4. 4 Nolu Kompleksin Sentezi.....	34
Şekil 3.5. 5 nolu kompleksin sentezi	35
Şekil 3.6. 6 Nolu Kompleksin Sentezi.....	36
Şekil 3.7. 7 Nolu Kompleksin Sentezi.....	37
Şekil 3.8. 8 Nolu Kompleksin Sentezi.....	38
Şekil 3.9. 9 Nolu Kompleksin Sentezi.....	39
Şekil 3.10. 10 Nolu Kompleksin Sentezi	40
Şekil 4.1. 1 Nolu Kompleksin Yapısı	43
Şekil 4.2. 1 Nolu Kompleksin Molekül Yapısı	44
Şekil 4.4. 1 Nolu Kompleksin (a) d _{norm} Haritası, (b) Şekil İndeksi ve (c) Kavislilik Haritası Çizimi.....	46
Şekil 4.5. 1 Nolu Kompleksin Üç Boyutlu Hirshfeld Yüzeyinin Görünümü, Elektrostatik Potansiyel Enerjisi Üzerinde, 0.1045 ila 0.2914 Aralığında Çizimi	47
Şekil 4.6. 1 Nolu Kompleksin İki Boyutlu Parmak İzi Grafikler İçin (a) Tüm Etkileşimleri ve (b) H···O/O···H, (c) H···H, (d) H···C/C···H, (e) H···N/ N···H (f) O···C/C···O, (g) O···O ve (h) N···C/C···N Etkileşimlerini Gösterimi.....	48

Şekil 4.7. 1 Nolu Kompleksdeki Etkileşimlerin d_{norm} Haritaları, (a) $H\cdots O/O\cdots H$, (b) $H\cdots H$, (c) $H\cdots C/C\cdots H$, (d) $H\cdots N/N\cdots H$ ve (e) $O\cdots C/C\cdots O$ Etkileşimleri	49
Şekil 4.8. 2 Nolu Kompleksin Moleküler Yapısı	50
Şekil 4.9. 2 Nolu Kompleksin Moleküllerarası ve Molekül İçi Etkileşimleri	51
Şekil 4.10. 2 Nolu Kompleksin (a) d_{norm} Haritası, (b) Şekil İndeksi ve (c) Kavislilik Haritası	52
Şekil 4.11. 2 Nolu Kompleksin İki Boyutlu Parmak İzi Grafikleri.....	53
Şekil 4.12. 2 Nolu Kompleksdeki Etkileşimlerin d_{norm} Haritaları, (a) $H\cdots O/O\cdots H$, (b) $H\cdots H$, (c) $H\cdots C/C\cdots H$, (d) $C\cdots C$ Etkileşimleri	54
Şekil 4.13. 3 Nolu Kompleksin Moleküler Yapısı	55
Şekil 4.14. 3 Nolu Kompleksin Hidrojen Bağ Etkileşimlerinin Moleküllerarası ve Molekül İçi Gösterimi	56
Şekil 4.15. 3 Nolu Kompleksin (a) d_{norm} Haritası, (b) Şekil İndeksi ve (c) Kavislilik Haritası	57
Şekil 4.16. 3 Nolu Kompleksin İki Boyutlu Parmak İzi Grafikleri.....	58
Şekil 4.17. 3 Nolu Kompleksdeki Etkileşimlerin d_{norm} Haritaları, (a) $H\cdots O/O\cdots H$, (b) $H\cdots H$, (c) $H\cdots C/C\cdots H$, (d) $C\cdots O/O\cdots C$ ve (e) $H\cdots N/N\cdots H$ Etkileşimleri	59
Şekil 4.18. 4 Nolu Kompleksin Moleküler Yapısı	60
Şekil 4.19. 4 Nolu Kompleksin Hidrojen Bağ Etkileşimler.....	61
Şekil 4.20. 4 Nolu Kompleksin (a) d_{norm} Haritası, (b) Şekil İndeksi ve (c) Kavislilik Haritası	62
Şekil 4.21. 4 Nolu Kompleksin İki Boyutlu Parmak İzi Grafikleri.....	63
Şekil 4.22. 4 nolu Kompleksdeki Etkileşimlerin d_{norm} Haritaları, (a) $H\cdots O/O\cdots H$, (b) $H\cdots H$, (c) $H\cdots C/C\cdots H$, (d) $H\cdots N/N\cdots H$ etkileşimleri.....	64
Şekil 4.23. 5 Nolu Kompleksin Moleküler Yapısı	64
Şekil 4.24. 5 Nolu Kompleksdeki Hidrojen Bağlarının Gösterimi	66
Şekil 4.25. 5 Nolu Kompleksin (a) d_{norm} Haritası, (b) Şekil İndeksi ve (c) Kavislilik Haritası	67
Şekil 4.26. 5 Nolu Kompleksin İki Boyutlu Parmak İzi Grafikleri.....	68
Şekil 4.27. 5 Nolu Kompleksdeki Etkileşimlerin d_{norm} Haritaları, (a) $H\cdots O/O\cdots H$, (b) $H\cdots H$, (c) $H\cdots C/C\cdots H$, (d) $C\cdots O/O\cdots C$ (e) $H\cdots N/N\cdots H$ Etkileşimleri.....	69
Şekil 4.28. 6 Nolu Kompleksin Moleküler Yapısı	70

Şekil 4.29. 6 Nolu Kompleksin Hidrojen Bağlarının Gösterimi	71
Şekil 4.30. 6 Nolu Kompleksin (a) d_{norm} Haritası, (b) Şekil İndeksi ve (c) Kavislilik Haritası.....	72
Şekil 4.31. 6 Nolu Kompleksin İki Boyutlu Parmak İzi Grafikleri.....	73
Şekil 4.32. 6 Nolu Kompleksdeki Etkileşimlerin d_{norm} Haritaları, (a) $H\cdots O/O\cdots H$, (b) $H\cdots H$, (c) $H\cdots C/C\cdots H$, (d) $O\cdots O$ Etkileşimleri	74
Şekil 4.33. 7 Nolu Kompleksin Moleküler Yapısı	74
Şekil 4.34. 7 Nolu Kompleksin Hidrojen Bağlarının Gösterimi	76
Şekil 4.35. 7 Nolu Kompleksin (a) d_{norm} Haritası, (b) Şekil İndeksi ve (c) Kavislilik Haritası.....	77
Şekil 4.36. 7 Nolu Kompleksin İki Boyutlu Parmak İzi Grafikleri, (a)Tüm Etkileşimleri, (b) $H\cdots H$, (c) $H\cdots O/O\cdots H$, (d) $H\cdots C/C\cdots H$, (e) $H\cdots N/N\cdots H$ ve (f) $C\cdots C$ Etkileşimleri	78
Şekil 4.37. 7 Nolu Kompleksdeki Etkileşimlerin d_{norm} Haritaları, (a) $H\cdots H$, (b) $H\cdots O/O\cdots H$, (c) $H\cdots C/C\cdots H$ ve (d) $H\cdots N/N\cdots H$ Etkileşimleri.....	79
Şekil 4.38. 8 Nolu Kompleksin Moleküler Yapısı	80
Şekil 4.39. 8 Nolu Kompleksin Hidrojen Bağlarının Gösterimi	81
Şekil 4.40. 8 Nolu Kompleksin (a) d_{norm} Haritası, (b) Şekil İndeksi ve (c) Kavislilik Haritası.....	82
Şekil 4.41. 8 Nolu Kompleksin İki Boyutlu Parmak İzi Grafikleri, (a)Tüm Etkileşimleri, (b) $H\cdots H$, (c) $H\cdots O/O\cdots H$, (d) $H\cdots C/C\cdots H$, (e) $H\cdots N/N\cdots H$ ve (f) $C\cdots C$ Etkileşimleri	83
Şekil 4.42. 8 Nolu Kompleksdeki Etkileşimlerin d_{norm} Haritaları, (a) $H\cdots H$, (b) $H\cdots O/O\cdots H$, (c) $H\cdots C/C\cdots H$ ve (d) $H\cdots N/N\cdots H$ Etkileşimleri.	84
Şekil 4.43. 9 Nolu Kompleksinin Moleküler Yapısı	85
Şekil 4.44. 9 Nolu Kompleksin Hidrojen Bağlarının Gösterimi	86
Şekil 4.45. 9 Nolu Kompleksin (a) d_{norm} Haritası, (b) Şekil İndeksi ve (c) Kavislilik Haritası.....	87
Şekil 4.46. 9 Nolu Kompleksin İki Boyutlu Parmak İzi Grafikleri.....	88
Şekil 4.47. 9 Nolu Kompleksdeki Etkileşimlerin d_{norm} Haritaları, (a) $H\cdots O/O\cdots H$, (b) $H\cdots H$, (c) $H\cdots C/C\cdots H$, (d) $H\cdots N/N\cdots H$ Etkileşimleri	89
Şekil 4.48. 10 Nolu Kompleksin Moleküler Yapısı	90
Şekil 4.49. 10 Nolu Kompleksdeki Hidrojen Bağlarının Gösterimi	91

Şekil 4.50. 10 Nolu Kompleksin (a) d_{norm} Haritası, (b) Şekil İndeksi ve (c) Kavislilik Haritası	92
Şekil 4.51. 10 Nolu Kompleksin İki Boyutlu Parmak İzi Grafikleri	93
Şekil 4.52. 10 Nolu Kompleksdeki Etkileşimlerin d_{norm} Haritaları, (a) $\text{H}\cdots\text{O}/\text{O}\cdots\text{H}$, (b) $\text{H}\cdots\text{H}$, (c) $\text{H}\cdots\text{C}/\text{C}\cdots\text{H}$, (d) $\text{C}\cdots\text{O}/\text{O}\cdots\text{C}$ Etkileşimleri	94
Şekil 4.53. 1 Nolu Kompleksin FT-IR Spektrumu	130
Şekil 4.54. 2 Nolu Kompleksin FT-IR Spektrumu	130
Şekil 4.55. 3 Nolu Kompleksin FT-IR Spektrumu	131
Şekil 4.56. 4 Nolu Kompleksin FT-IR Spektrumu	131
Şekil 4.57. 5 Nolu Kompleksin FT-IR Spektrumu	132
Şekil 4.58. 6 Nolu Kompleksin FT-IR Spektrumu	132
Şekil 4.59. 7 Nolu Kompleksin FT-IR Spektrumu	133
Şekil 4.60. 8 Nolu Kompleksin FT-IR Spektrumu	133
Şekil 4.61. 9 Nolu Kompleksin FT-IR Spektrumu	134
Şekil 4.62. 10 Nolu Kompleksin FT-IR Spektrumu	134
Şekil 4.63. 1 Nolu Kompleksin UV-Vis Spektrumu	137
Şekil 4.64. 2 Nolu Kompleksin UV-Vis Spektrumu	138
Şekil 4.65. 3 Nolu Kompleksin UV-Vis Spektrumu	138
Şekil 4.66. 4 Nolu Kompleksin UV-Vis Spektrumu	139
Şekil 4.67. 5 Nolu Kompleksin UVVis Spektrumu	139
Şekil 4.68. 6 Nolu Kompleksin UV-Vis Spektrumu	140
Şekil 4.69. 7 Nolu Kompleksin UV-Vis Spektrumu	140
Şekil 4.70. 8 Nolu Kompleksin UV-Vis Spektrumu	141
Şekil 4.71. 9 Nolu Kompleksin UV-Vis Spektrumu	141
Şekil 4.72. 10 Nolu Kompleksin UV-Vis Spektrumu	142
Şekil 4.73. Bakır (II) 4-Sülfamoilbenzoat Nikotinamid/ <i>N,N'</i> -Dietilnikotinamid/ Metilnikotinat Komplekslerinin UV-Vis Spektrum Grafiği	143
Şekil 4.74. Kobalt(II) 4-Sülfamoilbenzoat Nikotinamid/ İzonikotinamid/ 4-Siyanopiridin Komplekslerinin UV-Vis Spektrum Grafiği	144
Şekil 4.75. 1 Nolu Kompleksin Karşılaştırılan Antibiyotiklerle Antibakteriyel Zon Çaplarının Grafiği	146

Şekil 4.76. 2 Nolu Kompleksin Karşılaştırılan Antibiyotiklerle Antibakteriyel Zon	
Çaplarının Grafiği	147
Şekil 4.77. 3 Nolu Kompleksin Karşılaştırılan Antibiyotiklerle Antibakteriyel Zon	
Çaplarının Grafiği	148
Şekil 4.78. 4 Nolu Kompleksin Karşılaştırılan Antibiyotiklerle Antibakteriyel Zon	
Çaplarının Grafiği	148
Şekil 4.79. 5 Nolu Kompleksin Karşılaştırılan Antibiyotiklerle Antibakteriyel Zon	
Çaplarının Grafiği	149
Şekil 4.80. 6 Nolu Kompleksin Karşılaştırılan Antibiyotiklerle Antibakteriyel Zon	
Çaplarının Grafiği	150
Şekil 4.81. 7 Nolu Kompleksin Karşılaştırılan Antibiyotiklerle Antibakteriyel Zon	
Çaplarının Grafiği	150
Şekil 4.82. 8 Nolu Kompleksin Karşılaştırılan Antibiyotiklerle Antibakteriyel Zon	
Çaplarının Grafiği	151
Şekil 4.83. 9 Nolu Kompleksin Karşılaştırılan Antibiyotiklerle Antibakteriyel Zon	
Çaplarının Grafiği	152
Şekil 4.84. 10 Nolu Kompleksin Karşılaştırılan Antibiyotiklerle Antibakteriyel Zon	
Çaplarının Grafiği	152

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 4.1. Metal(II) 4-sülfamoilbenzoatın nikotinamid, izonikotinamid, <i>N,N</i> -dietilnikotinamid, 4-siyanopiridin ve metilnikotinat komplekslerinin elemental analiz verileri	42
Tablo 4.2. Komplekslerin İki Boyutlu Parmak İzi Grafiklerinin Moleküllerarası Etkileşim Yüzdeleri	95
Tablo 4.3. 1 Nolu Kompleksin Kristal Verileri, Veri Toplama ve Yapı Arıtma	96
Tablo 4.4. 1 Nolu Kompleksin Bağ Uzunlukları, Bağ ve Torsiyon Açılırları ($\text{\AA}$, $^{\circ}$)	97
Tablo 4.5. 1 Nolu Kompleksin Hidrojen Bağ Geometrisi	99
Tablo 4.6. 2 Nolu Kompleksin Kristal Verileri, Veri Toplama Ve Yapı Arıtma	99
Tablo 4.7. 2 Nolu Kompleksin Bağ Uzunlukları, Bağ Ve Torsiyon Açılırları ($\text{\AA}$, $^{\circ}$)	100
Tablo 4.8. 2 Nolu Kompleksin Hidrojen Bağları Geometrisi.....	102
Tablo 4.9. 3 Nolu Kompleksin Kristal Verileri, Veri Toplama ve Yapı Arıtma	103
Tablo 4.10. 3 Nolu Kompleksin Bağ Uzunlukları, Bağ ve Torsiyon Açılırları ($\text{\AA}$, $^{\circ}$)	104
Tablo 4.11. 3 Nolu Kompleksin Hidrojen Bağları Geometrisi.....	106
Tablo 4.12. 4 Nolu Kompleksin Kristal Verileri, Veri Toplama ve Yapı Arıtma	107
Tablo 4.13. 4 Nolu Kompleksin Bağ Uzunlukları, Bağ ve Torsiyon Açılırları ($\text{\AA}$, $^{\circ}$)	108
Tablo 4.14. 4 Nolu Kompleksin Hidrojen Bağları Geometrisi.....	111
Tablo 4.15. 5 Nolu Kompleksin Kristal Verileri, Veri Toplama Ve Yapı Arıtma	112
Tablo 4.16. 5 Nolu Kompleksin Bağ Uzunlukları, Bağ ve Torsiyon Açılırları ($\text{\AA}$, $^{\circ}$)	113
Tablo 4.17. 5 Nolu Kompleksin Hidrojen Bağları Geometrisi.....	115
Tablo 4.18. 6 Nolu Kompleksin Kristal Verileri, Veri Toplama ve Yapı Arıtma	116
Tablo 4.19. 6 Nolu Kompleksin Bağ Uzunlukları, Bağ ve Torsiyon Açılırları ($\text{\AA}$, $^{\circ}$)	117
Tablo 4.20. 6 Nolu Kompleksin Hidrojen Bağları Geometrisi.....	118
Tablo 4.21. 7 Nolu Kompleksin Kristal Verileri, Veri Toplama ve Yapı Arıtma	119
Tablo 4.22. 7 Nolu Kompleksin Bağ Uzunlukları, Bağ ve Torsiyon Açılırları ($\text{\AA}$, $^{\circ}$)	120
Tablo 4.23. 7 Nolu Kompleksin Hidrojen Bağları Geometrisi.....	121
Tablo 4.24. 8 Nolu Kompleksin Kristal Verileri, Veri Toplama Ve Yapı Arıtma	121
Tablo 4.25. 8 Nolu Kompleksin Bağ Uzunlukları, Bağ ve Torsiyon Açılırları ($\text{\AA}$, $^{\circ}$)	122
Tablo 4.26. 8 Nolu Kompleksin Hidrojen Bağ Geometrisi.....	122
Tablo 4.27. 9 Nolu Kompleksin Kristal Verileri, Veri Toplama ve Yapı Arıtma	123
Tablo 4.28. 9 Nolu Kompleksin Bağ Uzunlukları, Bağ ve Torsiyon Açılırları ($\text{\AA}$, $^{\circ}$)	124

Tablo 4.29. 9 Nolu Kompleksin Hidrojen Bağı Geometresi	126
Tablo 4.30. 10 Nolu Kompleksin Kristal Verileri, Veri Toplama ve Yapı Arıtma	127
Tablo 4.31. 10 Nolu Kompleksin Bağ Uzunlukları, Bağ ve Torsiyon Açıları ($\text{\AA}$, $^\circ$) ...	128
Tablo 4.32. 10 Nolu Kompleksin Hidrojen Bağ Geometrisi	129
Tablo 4.33. Metal(II) 4-Sülfamoilbenzoatın Nikotinamid (1, 2, 3) ve İzonikotinamid (4, 5) Komplekslerinin IR Spektrum Verileri.....	135
Tablo 4.34. Metal(II) 4-sülfamoilbenzoatın <i>N,N</i> -dietilnikotinamid (6 , 7 , 8), 4-siyanopiridin (9) ve metilnikotinat (10) komplekslerinin IR spektrum verileri.....	135
Tablo 4.35. Sentezlenen Komplekslerin UV-Görünür Bölge Değerleri (Λ_{max} , Nm)...	142
Tablo 4.36. Komplekslerin Antibakteriyel Aktivite Sonuçları.....	145

SEMBOLLER VE KISALTMALAR

DENA	<i>N,N'</i> -dietilnikotinamid
HSAB	4-sülfamoilbenzoik asit
SB	4-sülfamoilbenzoat
FURO	Furosemid
NA	Nikotinamid
İNA	İzonikotinamid
MN	Metilnikotinat
CPY	4-siyanopiridin
PABA	<i>p</i> -aminobenzoik asit
2,2'-bipy	2,2'-bipiridin
4,4'bipy	4,4'-bipiridin
2-ampy	2-aminopiridin
1,10-phen	1,10-fenantrolin
2-ammepy	2-aminometilpiridin
2,9-dmy	2,9-dimeti-1,10-fenantrolin
Quin	Kinolin
MeOH	Metanol
W	Saf su
C	Karboksilat
Pyr	Piridin
UV	Ultraviyole
IR	Infrared
TG	Termogravimetri
DTA	Diferansiyel termik analiz
DTG	Diferansiyel termogravimetri
HS	Hirshfeld yüzey analizi
LC/MS	Sıvı kromatografisi/kütle spektrometresi
ESR	Eritrosit sedimentasyon hızı
HeLA	Rahim ağzı kanser hücresi
HepG-2	Karaciğer kanser hücresi
Λ	Dalga boyu (nm)

1. GİRİŞ

Sülfonamid, - SO₂N - grubunu içeren kimyasal bileşikler sınıfının bir üyesidir. Geçmişte sülfonamid türevleri üzerine birçok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmaların çoğu antibakteriyel araştırmalar odaklı moleküler komplekslerdir. Sülfonamid grubu içeren bileşiklerden biri 4-sülfamoilbenzoik asittir. Ancak literatürde 4-sülfamoilbenzoik asit geçiş metal komplekslerine ait az sayıda çalışma bulunmaktadır. Sülfonamidler birçok gram pozitif ve gram negatif organizmalara karşı geniş spektruma sahip bakteriyostatik antibiyotiklerdir. Bu çalışmada hem sülfonamidlerin hem de ana ligand olarak kullanılan sülfonamid türevlerinden 4-sülfamoilbenzoik asitin metal komplekslerine ve biyolojik özelliklerine yer verilmiştir. Bazı geçiş metalleri ve 4-sülfamoilbenzoatların kullanılan azot türevi heterosiklik ligandlar (nikotinamid, izonikotinamid, *N,N'*-dietilnikotinamid, 4-siyonopiridin ve metilnikotinat) ile 10 adet karışık ligand kompleksi sentezlenmiştir. Sentezlenen bu komplekslerin yapısı elemental analiz, FT-IR spektroskopisi ve UV-Vis spektrofotometresi ile karakterize edilmiş ve kristal yapıları tek kristal X-ışını diffraksiyon yöntemiyle aydınlatılmıştır. Ayrıca sentezlenen ve yapısı aydınlatılan komplekslerin *in vitro* antibakteriyel aktivite çalışmaları *Bacillus subtilis*, *Bacillus cereus*, *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Klebsiella pneumoniae* ve *Escherichia coli* bakterileri kullanılarak test edilmiştir.

2. LİTERATÜR BİLGİLERİ

2.1. Sülfonamidler ve Biyolojik Özellikleri Hakkında Genel Bilgi

Sülfonamid ilk olarak 1900'lü yılların başında azo boyar madde çalışmasında sentezlenmiştir [1]. Ancak klinik açıdan önemi 1932'de alman Klarer ve Mietzch tarafından kırmızı renkli prontosil boyar maddesini sentezlemeleri ile başlamıştır. 1935'de Domagk Streptokoksik septisemili farelerin bir antibakteriyel etkiye sahip olan prontosil ile tedavi edilebileceğini gözlemlemiştir. Bu keşfinde hücreye alınan prontosilin hızlı bir şekilde sülfanilamide indirgediğini ve asıl antibakteriyel özelliğin prontosil değil de sülfanilamid olduğunu bulmuştur [2]. Böylelikle sülfonamidin birçok türevi sentezlenmiştir. Bu sentezlerin bir diğer nedeni daha az toksisiteye ve düşük maliyete sahip olmasından kaynaklanmaktadır.

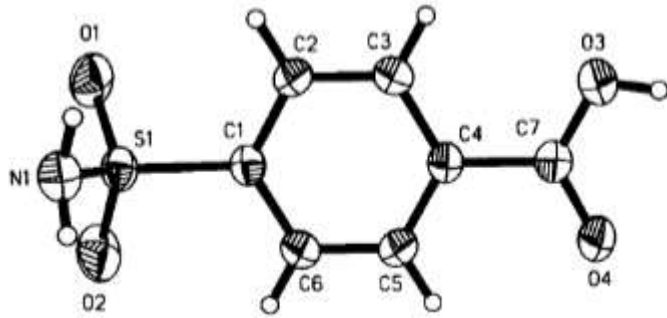
Sülfonamid fonksiyonel grubunu içeren ve geniş biyolojik aktiviteye sahip sülfonamid ilaçları tıp bilimleri alanında devrim yaratmıştır. Son yıllarda sülfonamidlerin enzim inhibitör özellikleri üzerinde pek çok çalışma yapılmaktadır. Bu karbonik anhidraz inhibitörleri ise potansiyel antikanser, antiglokom (yapıda bulunan heterosiklik ve aromatik sülfonamid ile), antidiabetik, diüretikler, antiobezite, antikonvulstant olan glokom, epilepsi, hipertansiyon tedavisinde kullanılmaktadırlar. Karbonik anhidrazlar, organizmalar için çok basit ama kritik derecede önemli bir fizyolojik reaksiyon olan karbondioksitin bikarbonat ve protonlara geri dönüşümlü hidrasyonunu katalize eder. Bu çalışmada kullanılan, karzenid, 4-karboksibenzensülfonamid ve 4-(aminosülfonil)benzoik asit adları ile bilinen 4-sülfamoilbenzoik asit karbonik anhidraz II inhibitörüdür. Rolü kan ve dokulardaki asit baz dengesini korumaktadır [3-4]. Ayrıca gözün ön kamarasında salgılanan sıvı üretiminin azalmasına sağlayarak gözdeki sıvı basıncını düşürerek ve göz tansiyonunu dengelemektedir [5].

Proteaz inhibitörü olarak ise antiretroviraller yapısında HIV/AIDS tedavisinde kullanılmaktadır [6].

Bakteri hücresinde *p*-aminobenzoik asite (PABA) benzeyen sülfonamidler *dihidropteroat sentaz* enzimini inhibe ederek folik asidin biyosentezinin bloke olması nedeniyle bakterilerin çoğalmasını engellemektedir [7].

Terapötik olarak sülfonamidler insanlarda (özellikle diğer antibiyotiklerin hastalar için dayanılmaz olduğu yerlerde) ve veterinerlik uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır [8]. Sülfonamidin birçok türevi tarım sektöründe antifungal ve herbisit olarak kullanılmaktadır [9-12]. Ayrıca tarımda antibakteriyel aktiviteler için de etkin bir şekilde kullanılmaktadır [13]. *Streptococcus*, *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* ve *Haemophilus influenzae* oral anaerob bakterilerden kaynaklı enfeksiyon tedavisinde kullanılmaktadır [14].

Günümüz hastalığı olan ve ölümcül sonuçları ile dünya nüfusunu ciddi oranda etkileyen yeni koronavirüs, Virüs Taksonomisi Komitesi (ICTV) tarafından Şiddetli Akut Solunum Yolu Sendromu Koronavirüs (SARS-CoV-2) olarak adlandırılmıştır. Shin ve arkadaşları tarafından yapılan bu çalışmada seri olarak siklik sülfonamid türevleri sentezlenmiş ve bu bileşiklerin 25 µM ve üzerindeki konsantrasyonlarda SARS-CoV-2 inhibitörleri olarak kullanılabileceği önerilmiştir. Ayrıca, 3-kloro, 3-kloro-4-floro ve 4-kloro gibi substitue gruplarının varlığında bileşiğin antiviral aktivitesini güçlendirdiğini bulmuşlardır [15].

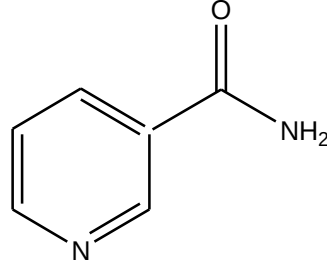


Şekil 2.1. 4-Sülfamoilbenzoik Asitin Moleküler Yapısı

4-Sülfamoilbenzoik asit (Şekil 2.1), *p*-toluenesülfamidin oksidasyonu sonucu elde edilmiştir. Kapalı formülü $C_7H_7NO_4S$, molekül ağırlığı 201,20 g/mol'dür. Beyaz toz görünümündeki katı maddenin erime noktası 285- 295 °C'dir. Ayrıca monoklinik sistemde kristallendirilmiştir. Birim hücre parametreleri $a= 5,1885 (3) \text{ \AA}$, $b= 22,865 (1) \text{ \AA}$, $c= 7,2080 (5) \text{ \AA}$, $\beta= 108,076 (6)^\circ$ 'dir. Karbonik anhidraz inhibitörü ve diüretik madde olarak kullanılmaktadır [16].

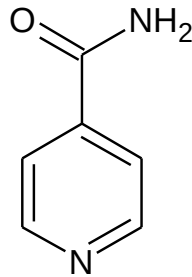
Bu tez çalışmasında yardımcı ligand olarak nikotinamid, izonikotinamid, *N,N'*-dietilnikotinamid, 4-siyanopiridin ve metilnikotinat gibi piridin türevleri kullanılmıştır.

Piridin türevleri birçok biyolojik sistemde çeşitli vitamin, nükleik asit, enzim ve protein bileşeni olarak önemli rol oynamaktadır [17]. Piridin türevleri, antitüberküler, antihelmintik, fungisidal, antitümör ve antibakteriyel gibi bazı önemli biyolojik özelliklere sahiptir [18].



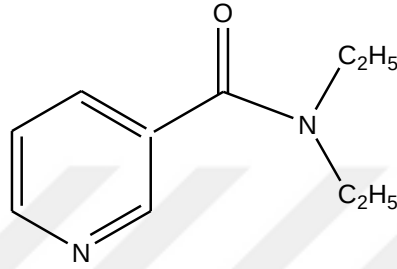
Şekil 2.2. Nikotinamidin Moleküler Yapısı

Heterosiklik bileşikler özellikle N-donör ligandlarından biri olan nikotinamidin (Şekil 2.2) çeşitli vitamin ve ilaçların bir bileşeni olarak birçok biyolojik sistemde önemli rol oynamaktadır. Temel olarak, nikotinik asidin bir amid türevi olan nikotinamid, niasinamid, niasin ve B3 vitamini olarak da adlandırılır. Nikotinamid piridin halkasına sahip olduğundan, karakteristik piridin reaksiyonları verir. Nikotinamid, B vitamini kompleksinin bir bileşeni olmasının yanı sıra nikotinamid adenin dinükleotit (NAD) şeklinde koenzimin bir bileşeni olarak bilinmektedir. Hücre solunumundaki hidrojen transferi için çok önemlidir. Çok sayıda bileşikte bulunan piridin halkasının varlığı nikotinamide bilimsel ilgi uyandırmaktadır. Bu nedenle nikotinamidin yapısı pek çok çalışmaya konu olmuştur [19]. Nikotinamid egzama, akne vulgaris ve cilt kanseri gibi çeşitli cilt hastalıklarının tedavisinde kullanılmaktadır. Anti-anksiyete özelliklere sahip olduğu da bilinmektedir. Nikotinamid eksikliği, pellegraya ve sinir sisteminde bozukluğuna neden olmaktadır [20].



Şekil 2.3. İzonikotinamid Moleküler Yapısı

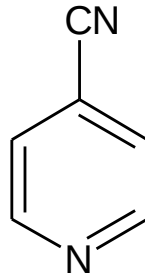
İzonikotinamid (Şekil 2.3), izonikotinik asidin amidi olup, IUPAC ismi 4-piridinkarboksilamittir. γ konumunda amid grubu ($-\text{CONH}_2$) bulunan bir piridin türevidir. Güçlü farmakolojik etkileri nedeniyle, karışık izonikotinamid tuzları çeşitli biyolojik ve tıbbi süreçlerde ilaç olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Güçlü anti-tüberküler, anti-piretik, fibrinolitik ve antibakteriyel özelliklere sahiptir. Metal kompleksleri biyolojik açıdan serbest ligandlara göre daha etkilidir. İzonikotinamidin piridin halkasındaki azot veya karbonil grubu yoluyla tek dişli veya iki dişli ligand olarak bağlanmaktadır [21].



Şekil 2.4. *N,N'*-Dietilnikotinamid Moleküler Yapısı

N,N'-dietilnikotinamidin (Şekil 2.4) IUPAC ismi 3-piridin dietilkarboksamid'dir. Genelde *N,N'*-dietilnikotinamid olarak adlandırılan bu bileşiğin kordiamin, niketamid gibi ticari adları da bilinmektedir. Yukarıdaki yapı formülüne sahip olan *N,N'*-dietilnikotinamid renksiz, kendine has kokusu ve tadı olan kristalin bir maddedir. Nikotinamid gibi dietilnikotinamid de piridin halkasına sahip olduğundan dolayı piridin karakteristlik reaksiyonlarını vermektedir.

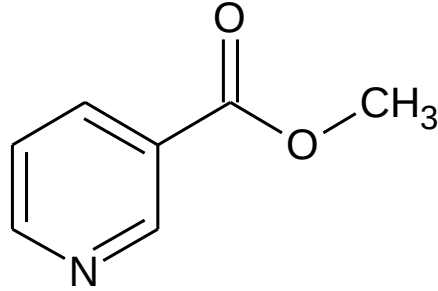
N,N'-dietilnikotinamid de tıpta solunum sisteminde solunum stimülatörü olarak kullanılmaktadır [22].



Şekil 2.5. 4-Siyanopiridin Moleküler Yapısı

4-siyanopiridin (Şekil 2.5) kahverengi kristalin olarak bulunmaktadır ve maddenin IUPAC ismi 4-piridinkarbonitrildir. İzonikotinamid sentezinde ve farmasotik

araştırmalarda biyotransformasyon olarak kullanılmaktadır [23]. Ayrıca literatürde anti-inflamatuar ve antikanser aktivitesi üzerine çalışmalara rastlanmaktadır [24].



şekil 2.6. Metilnikotinatın Moleküler Yapısı

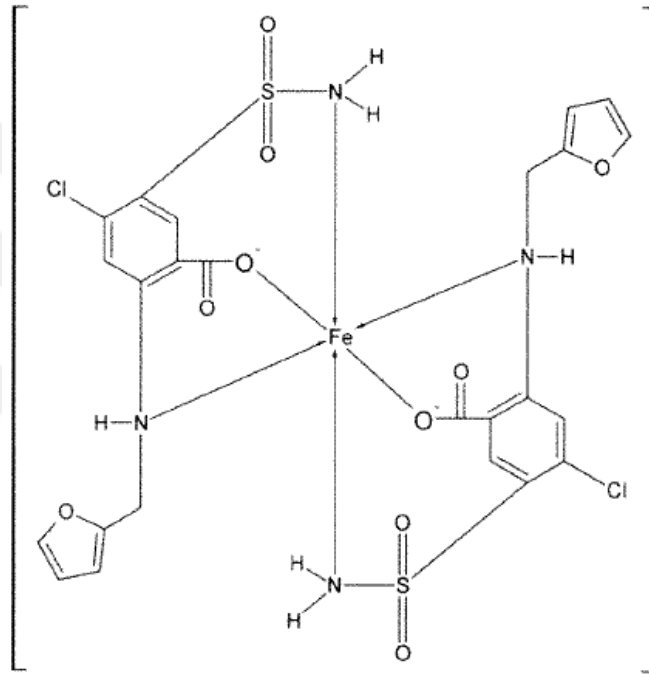
Metilnikotinat (şekil 2.6), B vitamini niasin olarak bilinen nikotinatın metil esteridir. Metilnikotinat, kaslar, tendonlar ve eklemlerdeki ağrıların giderilmesi için cilt kızartıcı ilaç olarak ve tüberküloz tedavilerinde biyobelirteç olarak kullanılmaktadır [25, 26].

2.2. Sulfonamid Türevlerinin Metal Kompleksleri

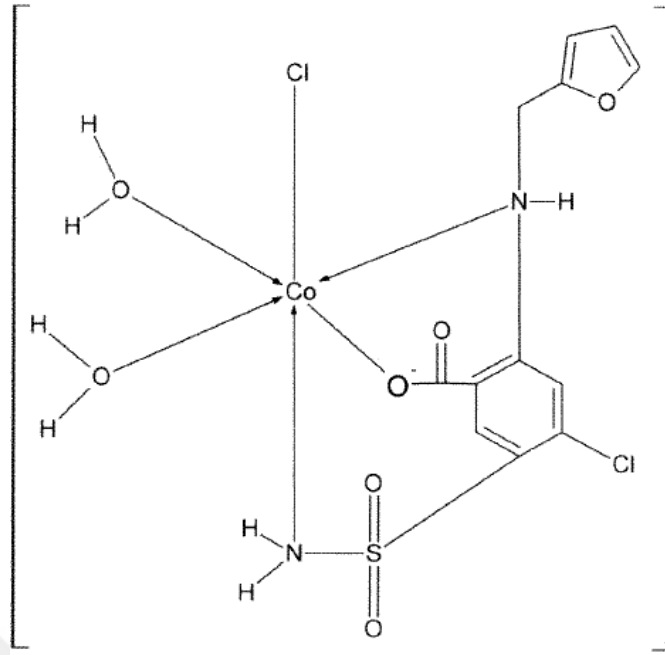
Hondrellis ve arkadaşları [27] tarafından yapılan çalışmada 5-(aminosulfonil) -4-kloro-2-[(2-furanilmetil)amino]benzoik asit kullanılarak, $M(\text{furo})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Mn}, \text{Cu}, \text{Zn}$), $M(\text{furo})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cd}$), $\text{Hg}_2(\text{furo})_3\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pd}(\text{furo})\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Rh}(\text{furo})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ metal kompleksleri sentezlenmiş ve bunların molar iletkenlik, toz X-ışını analizi, termal analiz, magnetik duyarlılık, FT-IR, ^1H -NMR ve ESR spektroskopik yöntemler kullanarak yapılarını önermişlerdir. Termogravimetrik (TG) ve diferansiyel termogravimetrik (DTG) eğrileri Hg, Pd ve Rh komplekslerin sırasıyla 50-100, 75-135 ve 60-110 °C arasındaki ilk kütle kaybı su molekülünün uzaklaşmasına ilişkindir. Düşük sıcaklıktaki, koordine olmayan su moleküllerinin uzaklaştığını göstermektedir. Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) komplekslerinin TG-DTG eğrileri, 65-115°C arasında ilk kütle kaybının olduğu görölmüştür.

Deshmunk ve Deshpande tarafından [28] yapılan çalışmada FeCl_2 , CoCl_2 , CuCl_2 ile furosemid(4-kloro-N-furfuril-5-sulfamoilbenzoik asit) kullanılarak $[\text{Fe}(\text{furo})_2]$ (şekil 2.7), $[\text{Co}(\text{furo})\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}]$ (şekil 2.8), $[\text{Cu}(\text{furo})\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{Cl}$ (şekil 2.9) metal kompleksleri sentezlemiş ve FT-IR, UV-vis, termal analiz, manyetik duyarlılık ve tek kristal X-ışını diffraksiyonu yöntemleriyle yapıları karakterize etmişlerdir. Kristal sistemi

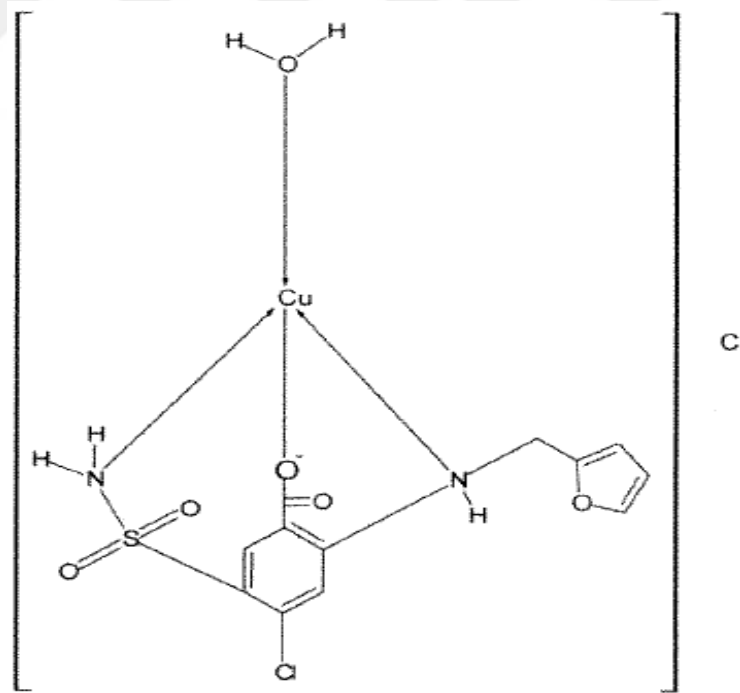
ortorombikdir. Fe(II), Co(II) kompleksleri oktahedral Cu(II) kompleksi ise tetrahedral koordinasyon oluşturmuştur. Fe(II) kompleksinin hidratsız bir bileşik olduğunu göstermişlerdir. Cu(II) kompleksini koordinasyon küresi dışında Cl⁻ iyonu yerleşmiştir. Agar kuyucuk difüzyon yöntemi ile hem furosemidin hemde sentezledikleri    kompleksin antibakteriyel aktivitelerine de incelenmiştir. Furosemid antibakteriyel aktiviteye sahip olmadığı halde [Co(furo)Cl.H₂O] kompleksinin *E.coli*, *S. Typhi*, *S. aureus* ve *B subtilis*'e karşı antibakteriyel aktivite sergilendiği g r lm ştur. [Fe(furo)₂] ve [Cu(furo)H₂O].Cl komplekslerinde ise antibakteriyel aktiviteye sahip olmadığını bulmuşlardır.



şekil 2.7. [Fe(furo)₂] Kompleksinin Molekül Yapısı

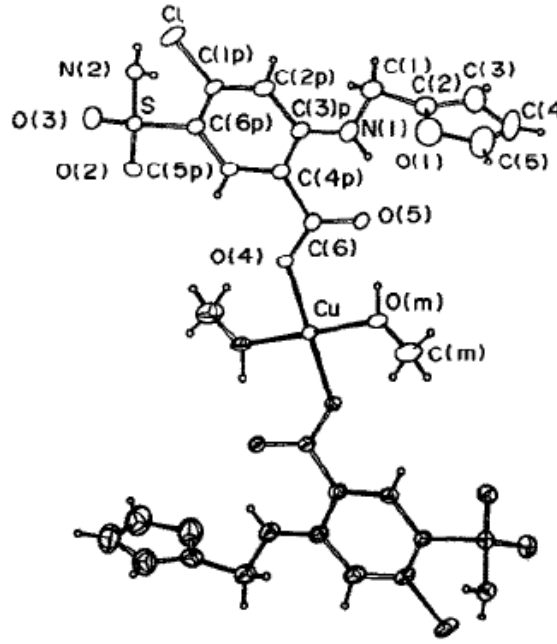


Şekil 2.8. [Co(furo)ClH₂O] Kompleksinin Molekül Yapısı



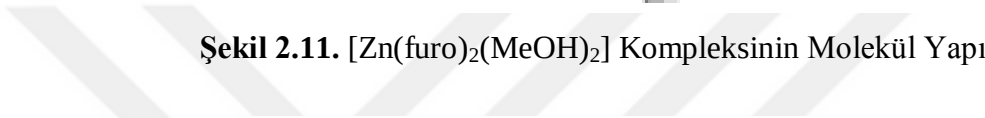
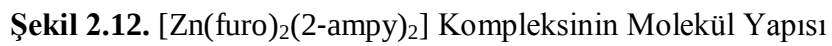
Şekil 2.9. [Cu(furo)H₂O].Cl Kompleksinin Molekül Yapısı

Bontchev ve arkadaşları [29] tarafından sentezlenen $\text{Cu(furo)}_2 \cdot 2\text{MeOH}$ kompleksinin yapısı (Şekil 2.10), elemental analiz, tek kristal X-ışını diffraksiyonu, UV-Vis, FT-IR, EPR ve magnetik duyarlılık yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Bakır atomu, altı oksijen atomu ile bozuk tetragonal bipiramidal yapıda koordine olmuştur. Bu oksijen atomlarının iki tanesi metanolden, diğer dördü ise iki karboksilat grubundan gelmektedir. Cu—O bağlarının en kısası ekvatorial konumda bulunan karboksilat grubundaki O(4)[1,924(2) Å] ve metanoldeki O(m)[1,941(2) Å] ile Cu atomları arasında oluşmuştur.

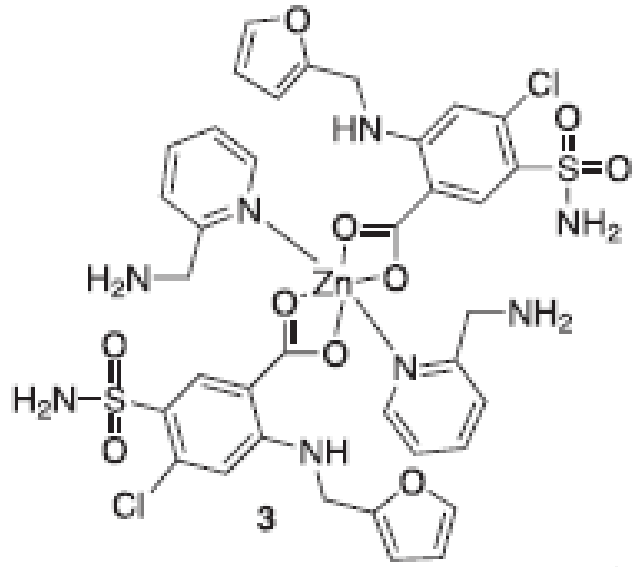


Şekil 2.10. $\text{CuFu}_2 \cdot 2\text{MeOH}$ Kompleksinin Yapısı

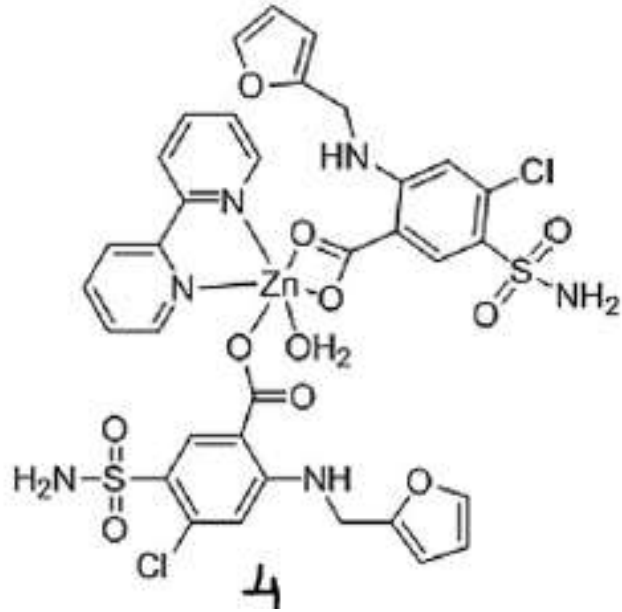
Raymoni ve Abu Ali tarafından Zn(II) ve furosemid ile furosemidin yanında farklı yedi adet ligant ile yeni sekiz adet kompleks sentezlenmişlerdir (Şekil 2.11- 2.18). Kompleksleri FT-IR, UV-Vis, ^1H NMR, ^{13}C NMR, LC/MS spektroskopik teknikler ile karakterize etmişlerdir. Tek kristal X-ışını diffraksiyonu ile kristal yapıda elde edilen $[\text{Zn(furo)}_2(\text{H}_2\text{O})(2,2\text{-bipy})]$ kompleksinin yapısı aydınlatılmıştır (Şekil 2.14). Zn(II) kasyonu monodentat ve bidentat olarak bağlanan iki furosemid ile bir bidentat olarak bağlanan 2,2'-bipiridin ve O atomuyla bağlanmış bir su molekülüyle hafif bozulmuş bir oktahedral koordinasyon oluşturmaktadır. Genel olarak sentezlenen sekiz kompleksde oktahedral geometriye sahip olduğunu göstermişlerdir.

Nc1ccc(cc1)Nc2cc(Cl)cc(S(=O)(=O)N)c2NCc3ccoc3

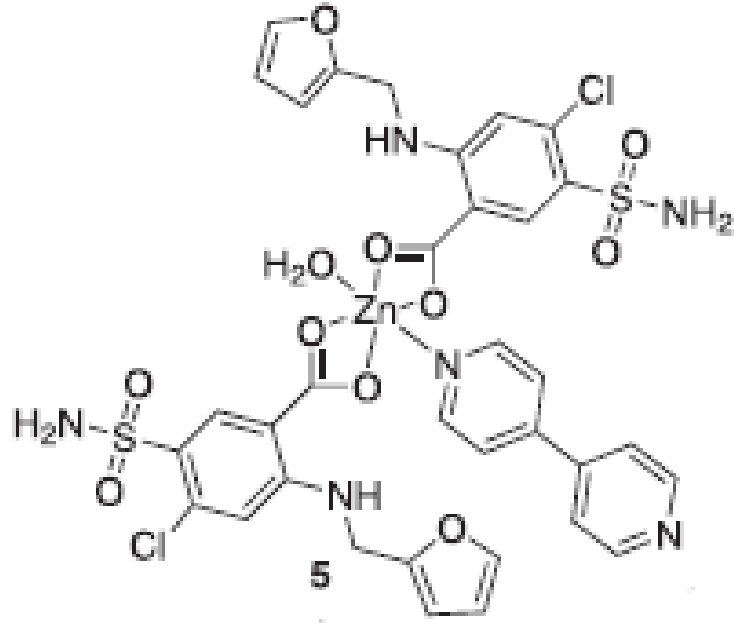
Şekil 2.12. [Zn(furo)₂(2-ampy)₂] Kompleksinin Molekül Yapısı



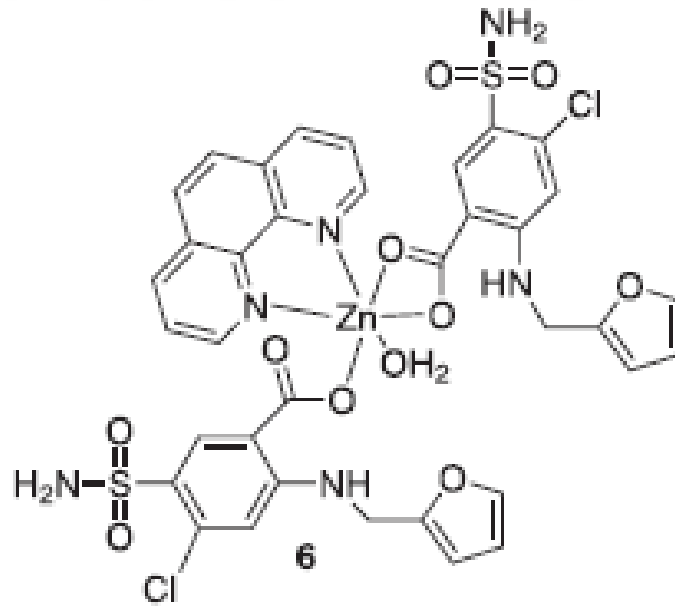
Şekil 2.13. [Zn(furo)₂(2-ammepy)₂] Kompleksinin Molekül Yapısı



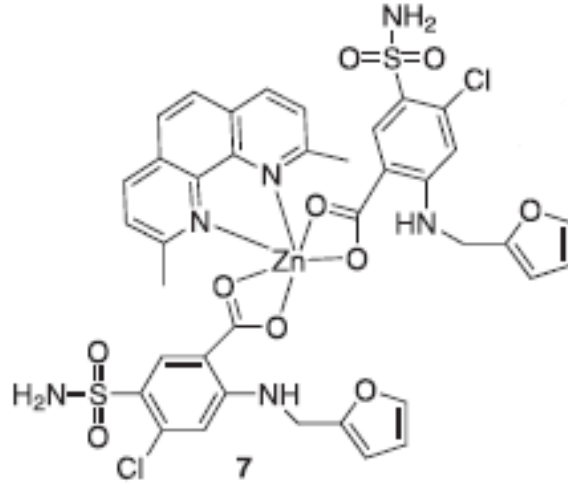
Şekil 2.14. [Zn(furo)₂(H₂O)(2,2-bipy)] Kompleksinin Molekül Yapısı



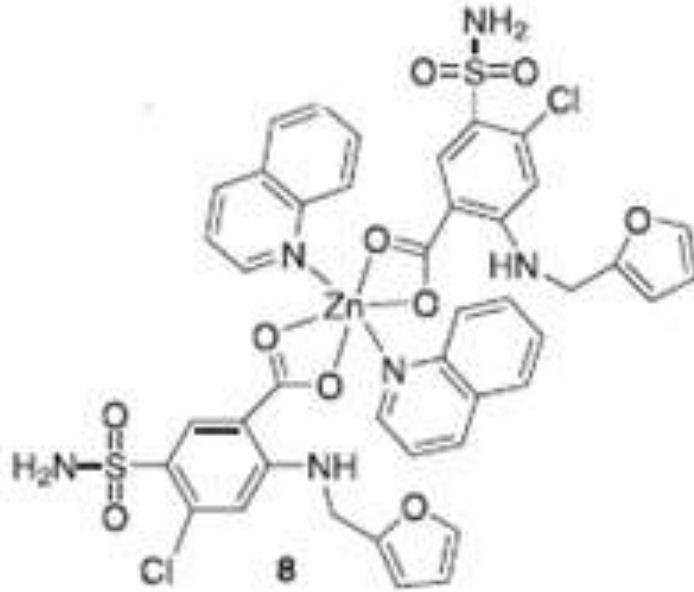
Şekil 2.15. $[Zn(furo)_2(H_2O)(4,4'-bipy)]$ Kompleksinin Molekül Yapısı



Şekil 2.16. $[Zn(furo)_2(1,10-phen)]$ Kompleksinin Molekül Yapısı



Şekil 2.17. $[Zn(furo)_2(2,9-dmp)]$ Kompleksinin Molekül Yapısı

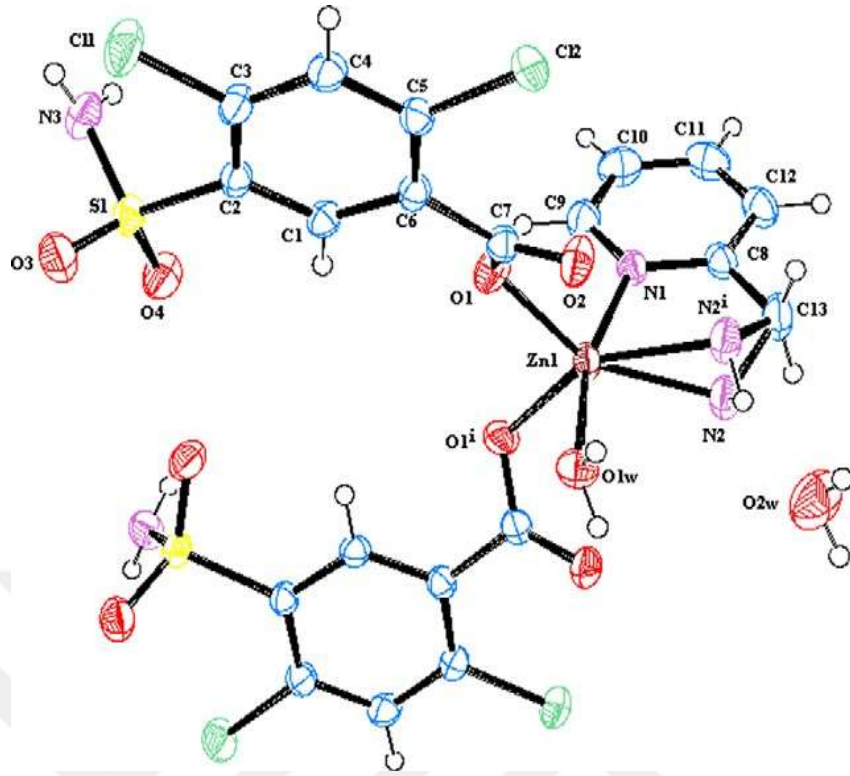


Şekil 2.18. $[Zn (furo)_2(quin)_2]$ Kompleksinin Molekül Yapısı

Yukarıda molekül yapısı verilen komplekslerin antibakteriyel aktivitesini agar difüzyon yöntemi ile test etmişlerdir. $[Zn(furo)_2(MeOH)_2]$, $[Zn(furo)_2(2-ampy)_2]$ ve $[Zn(furo)_2(quin)_2]$ kompleksleri hariç üç gram-pozitif (*Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis* ve *Staphylococcus epidermidis*) ve üç gram-negatif (*Escherichia coli*, *Proteus*

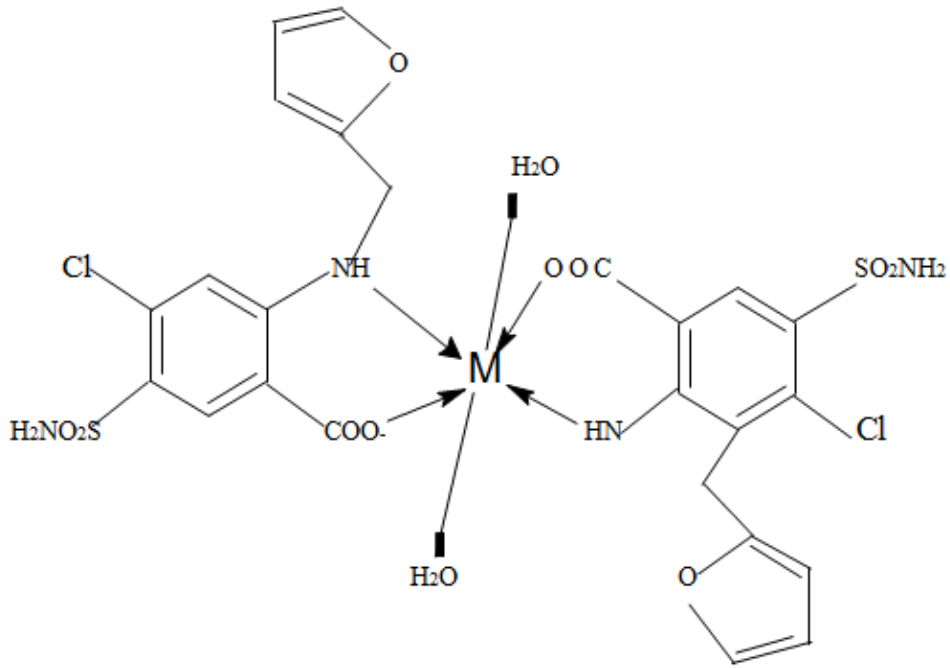
mirabilis, *Pseudomonas aeruginosa*) bakterilere karşı farklı derecelerde antibakteriyel aktivite gösterdiklerini bulmuşlardır.

Yenikaya ve arkadaşları tarafından [31] sentezlenen $[Zn(sba)_2(amp)(H_2O)] \cdot H_2O$ kompleksinin yapısında Zn(II) iyonunun koordinasyon çevresinde, iki monodentant 2,4-dikloro-4-sülfamoilbenzoat anyonunun O1 ve O1ⁱ atomları ve bidentant 2,4-aminometilpiridin anyonunun N1, N2, N2ⁱ atomları ve bir su molekülü (O1w) ile tamamlanan bozuk oktahedral koordinasyon bulunmaktadır. 2,4-aminometilpiridin molekülünün metilen karbon (C13) üzerindeki H atomlarından biri komşu asimetrik birime ait iken, 2,4-aminometilpiridin molekülündeki amin azotun (N2) bir H atomu bulunmaktadır. Serbest 2,4-aminometilpiridin molekülünün -NH₂ grubunun H atomu, kompleks içerisindeki yükü dengelemek için muhtemelen kompleks 2 oluşumu sırasında kaybedilmiştir. İki 2,4-dikloro-4-sülfamoilbenzoat anyonunun oksijen atomu (O1, O1ⁱ) ve iki 2,4-aminometilpiridin azot atomu (N1, N2) ekvatorial düzlemde yerleşirken, suyun oksijen atomu (O1w) ve 2,4-aminometilpiridin azot atomları (N1) eksen konumunda [O1w–Zn–N1 = 164,88(9) °C] yerleşmiştir. Zn–O bağ uzunlukları 1,9926(13) ila 2,191(2) Å arasında değişmektedir, Zn–N1 ve Zn–N2 bağ uzunlukları sırasıyla 2,072(3) ve 2,161(2) Å'dir. Su molekülündeki O atomu ile Zn arasındaki bağ uzunluğu karboksilat iyonunun O atomu ile Zn arasındaki mesafeden çok daha uzundur (Şekil 2.19).



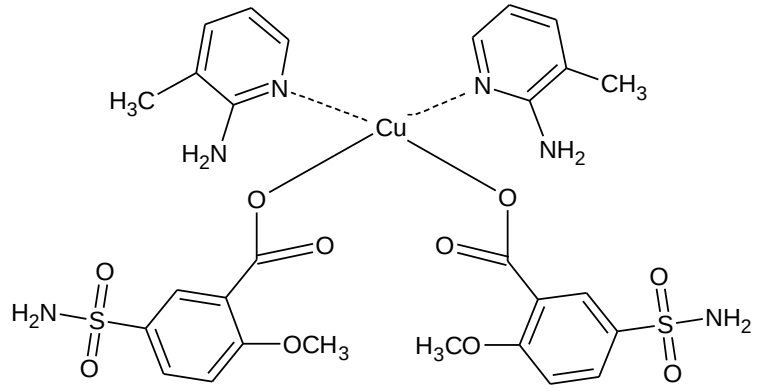
Şekil 2.19. $[Zn(sba)_2(amp)(H_2O)] \cdot H_2O$ Kompleksinin Yapısı

Malik ve Wankhede [32] ligand olarak 4-kloro-2-[(2-furanilmetil)-amino]-5-sülfamoilbenzoik asit ile Fe(III) ve Co(III) metal komplekslerini sentezlemiş ve karakterize etmişlerdir. Karakterizasyon yöntemleri olarak elemental analiz, manyetik moment ölçümleri ve iletkenlik ölçümleri kullanılmıştır. Komplekslerin elektronik absorpsiyon spektrumları ve manyetik duyarlılık ölçümleri sonuçlarına göre oktahedral geometriye sahip olduğu düşünülmektedir. Ayrıca muhtemel yapı FT-IR, UV-Vis ve SEM (taramalı elektron mikroskobu) çalışmalarıyla desteklenmiştir. Ve komplekslerin diüretik aktivite ölçümleri sonucunda metal komplekslerin ana maddeye kıyasla daha iyi sonuç verdiğini saptamışlardır (Şekil 2.20).

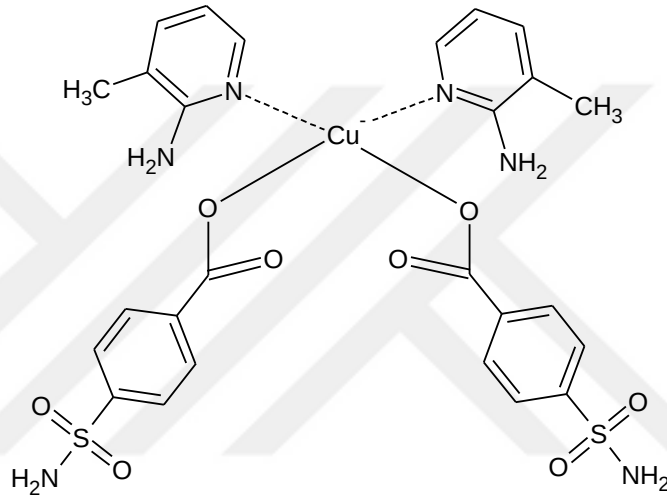


Şekil 2.20. Co(II) ve Fe(II) Metal Komplekslerinin Muhtemel Yapısı

İlkimen ve arkadaşları [33] tarafından 4-sülfamoilbenzoik asit ve 2-metoksi-5-sülfamoilbenzoik asit ligandları kullanarak dört metal kompleksi sentezlemişlerdir. Sentezlenen bu komplekslerin yapılarını FT-IR spektroskopisi, UV-vis spektrofotometresi, ^1H -NMR, elemental analiz, atomik absorpsiyon spektrometresi, molar iletkenlik ve manyetik ölçüm ile karakterize etmişlerdir. Ayrıca komplekslerin antifungal ve antibakteriyel özelliklerini mikrobrot dilüsyon yöntemini kullanarak araştırmışlardır. Antifungal aktivite için *Candida krusei* ve *Candida parapsilosis*(maya) antibakteriyel aktivitesi için ise gram negatif *Enterococcus faecalis* ve *Escherichia coli* ve gram pozitif *Staphylococcus aureus* bakteriler ile çalışmışlardır. Antibakteriyel değerlendirmeleri, bileşiklerin önemli aktiviteye sahip olduğunu göstermişlerdir (Şekil 2.21, Şekil 2.22).

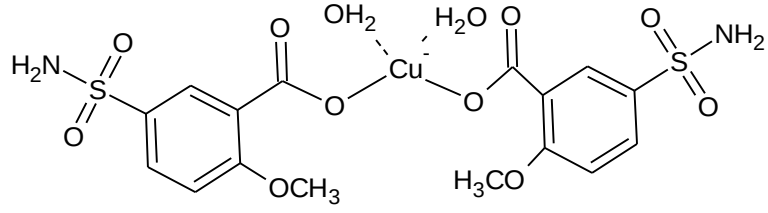


(1)

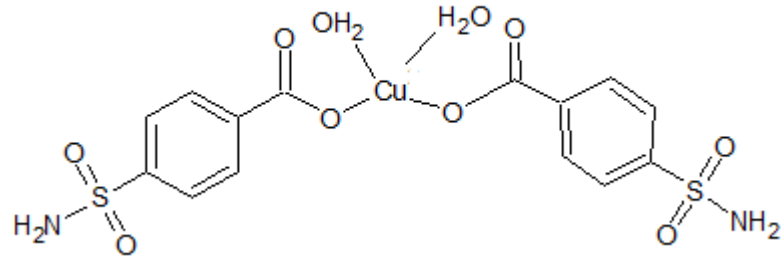


(2)

Şekil 2.21. Cu(II) 2-Metoksi-5-Sülfamoilbenzoat ve 4-Sülfamoilbenzoatın 2-Amino-3-Metilpiridin İle Oluşan Komplekslerin Tahmini Yapısı



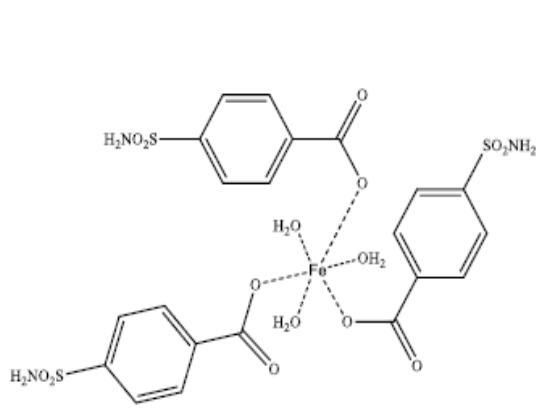
(1)



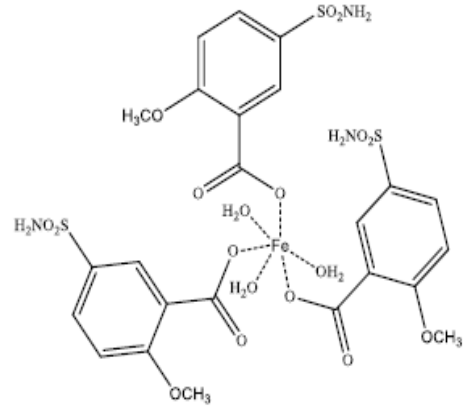
(2)

Şekil 2.22. 2-Metoksi-5-Sülfamoilbenzoik Asit ve 4-Sülfamoilbenzoat'ın Cu(II) Komplekslerinin Muhtemel Yapıları

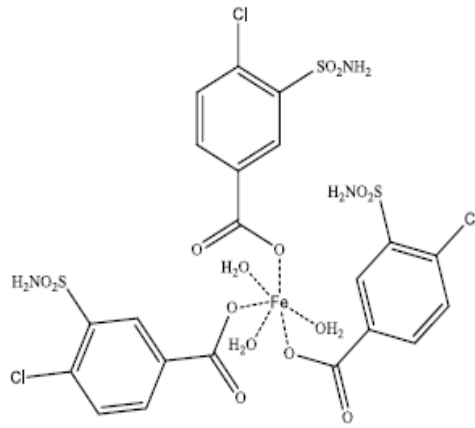
İlkimen tarafından yapılan bir çalışmada [34] 4-sülfamoilbenzoik asit, 2-metoksi-5-sülfamoilbenzoik asit, 2,4-dikloro-5-sülfamoilbenzoik asit ve 4-kloro-3-sülfamoilbenzoik asitin Fe(III) kompleksleri sentezlenmiştir. Komplekslerin muhtemel yapıları elemental analiz, FT-IR, manyetik duyarlılık ve molar iletkenlik yöntemleriyle önerilmiştir (Şekil 2.23). Fe(III) katyonunun üç karboksilat gruplarından gelen oksijen atomu ve üç su molekülü oksijen atomu ile koordine olarak oktahedral geometriye sahip olduğu önerilmiştir.



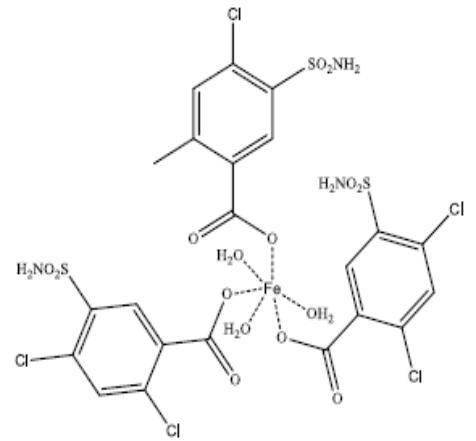
Fe4sba



Fe2MeO5sba



Fe4Cl3sba

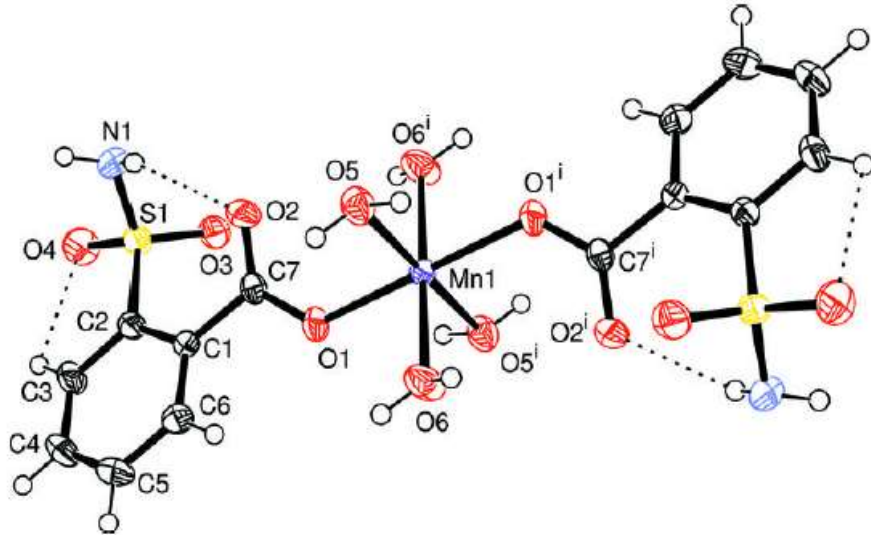


Fe24Cl15sba

Şekil 2.23. Fe(II)-Sülfamoilbenzoat Türevlerinden Sentezlenmiş Komplekslerin Önerilen Yapıları

$[\text{Cu}_2(\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_4\text{S})_2\text{Cl}_2(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_3)_2]2\text{H}_2\text{O}$ genel formülüne sahip olan kompleks Cu(II) iyonları karboksilat ve iki 4-sülfamoilbenzoat anyonlarından gelen üç oksijen atomu ve di-2-piridinamin ligandından gelen iki N atomu ve bir Cl atomu ile koordinasyonunu tamamlamışlar. Kompleksde koordine olmayan iki su molekülü bulunmaktadır. Çift çekirdekli kompleks simetrik yapıdadır ve Cu(II) iyonları altılı koordinasyon oluşturmuştur (Şekil 2.24) [35].

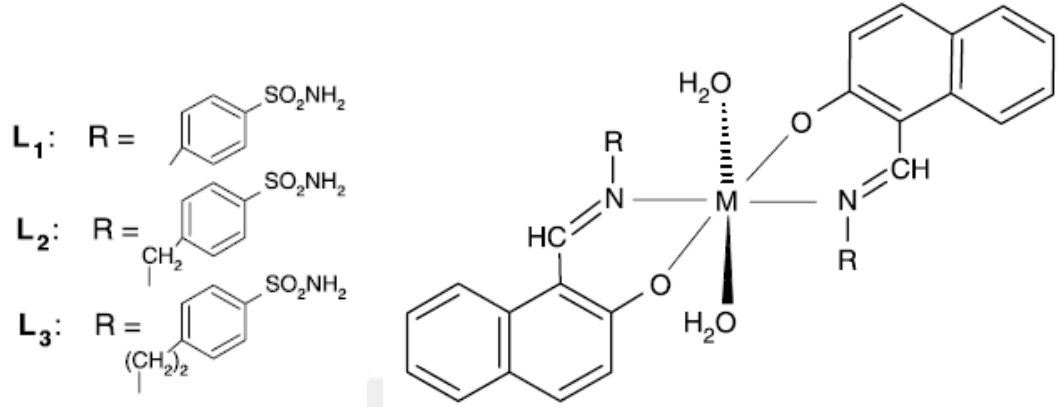
anyonlarının karboksilat gruplarından dördü ise su moleküllerinden gelen altı oksijen atomu ile oktahedral koordinasyonu oluşturmuştur. Monoklinik sistemde kristallenen Mn^{II} kompleksinin kristal verileri: uzay grubu $P2_1/c$, $a= 15,2442 (4)\text{\AA}$, $b= 8,2835 (2)\text{\AA}$, $c= 7,9188 (2) \text{\AA}$, $\beta= 99,971(1)^\circ$, $V= 984,85 (4) \text{\AA}^3$, $Z= 2$, kristal boyutu $0,20 \times 0,15 \times 0,12 \text{ mm}$ 'dir. SO_2NH_2 grubu ve su sayesinde molekül içi hidrojen bağlarının (Şekil 2.26) yanı sıra molekül dışı etkileşimler ile üç boyutlu polimerik yapı oluşturmaktadır. Moleküllerde $\pi-\pi$ etkileşimleri $4.0050 (12) \text{\AA}$ mesafesine sahiptir. Literatürde sülfamoilbenzoatların metal komplekslerinde SO_2NH_2 grubunun koordine olmadığı görülmektedir [37] ve bu bileşiklerin sulu ortamdaki monoanyonik karboksilat ligandları ile geçiş metal atomuna bağlanmasıyla komplekslerinin [38] tipik bir geometrik koordinasyonu tamamladığı görülmektedir.



Şekil 2.26. $[Mn(C_7H_6NO_4S)_2(H_2O)_4]$ Kompleksinin Molekül Yapısı

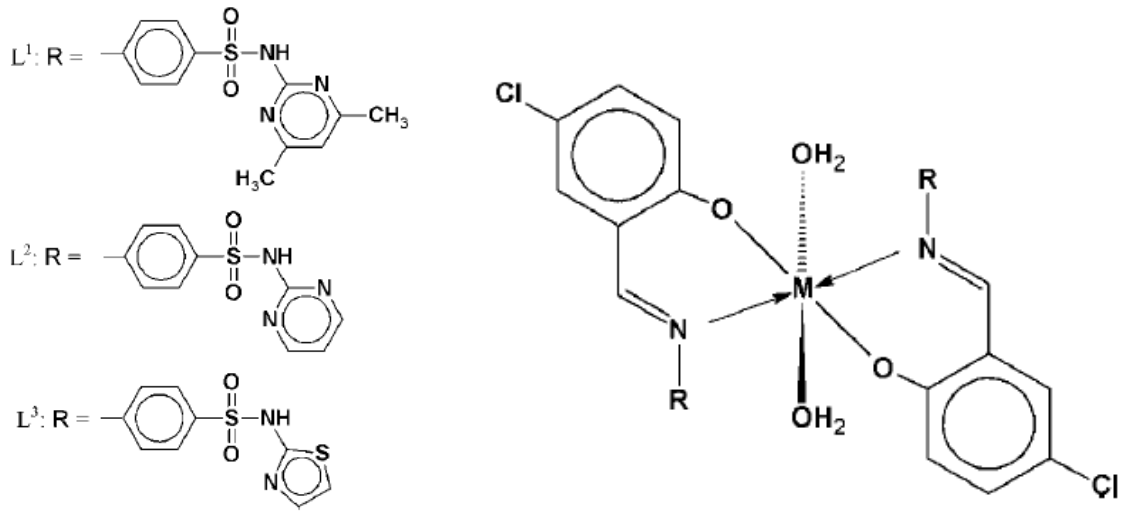
Chohan ve Shad [39] tarafından 2-hidroksi-1-naftaldehit türevi sülfonamidler ve bunların ilk sıra d-geçiş metal şelatları (kobalt (II), bakır (II), nikel (II) ve çinko (II)) sentezlenmiş ve karakterize edilmişlerdir. Sentezlenen on iki metal kompleksin yapısı, elemental analizler, FT-IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, kütle spektrometresi, elektronik spektrumlar, manyetik duyarlılık ve iletkenlik ölçümlerinden saptamışlardır. Tüm kompleksler için oktahedral geometri yapı önerilmişlerdir (Şekil 2.27). Metal kompleksleri, farklı patojenik bakteri ve mantar türleri üzerindeki antibakteriyel ve antifungal aktiviteleri araştırılmıştır. Bu çalışmada agar kuyucuk diffüzyon yöntemi

kullanılmıştır, sonucunda ise bileşiklerin tüm bakteri suşlarına karşı orta düzeyde antibakteriyel aktivite ve çeşitli mantar suşlarına karşı iyi antifungal aktivite gösterdiğini bulunmuştur.



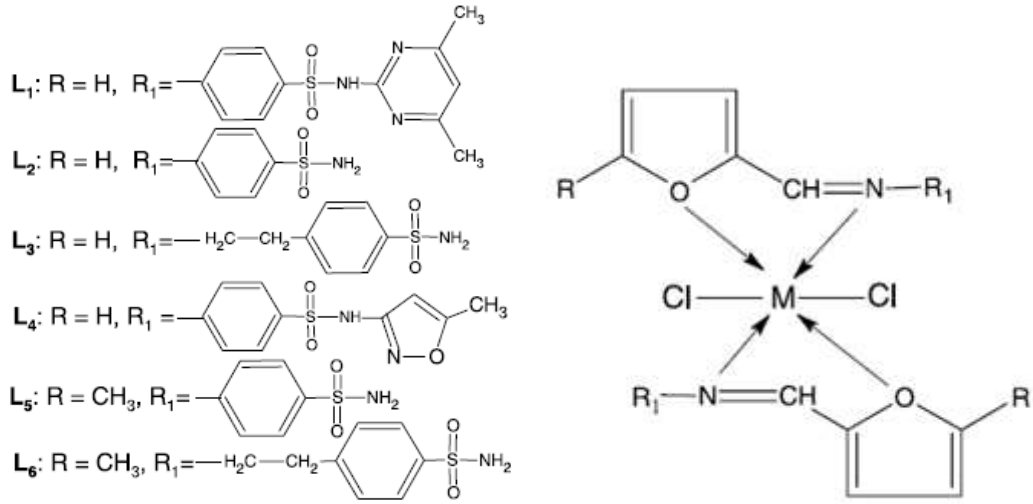
Şekil 2.27. 2-Hidroksi-1-Naftaldehit Türevi Sülfonamidlerin Metal Komplekslerinin Muhtemel Yapıları

Chohan ve arkadaşları [40] tarafından sülfonamid türevi bileşikler ve onların kobalt (II), bakır (II), nikel (II) ve çinko (II) kompleksleri sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Sentezlenen tüm bileşiklerin bağlanma doğası ve yapısına ilişkin bilgiler manyetik duyarlılık ve iletkenlik ölçümleri, FT-IR, ¹H ve ¹³C NMR, elektron spektrumları, kütle spektrometresi ve CHN analiz verileri ile elde edilmiştir. 4-[[*(E)* - (5-kloro-2-hidroksifenil)metiliden]amino]-*N*-(4,6-dimetil pirimidin-2-il)benzensülfonamid ligandının yapısı da X-ışını kırınımı ile belirlenmiştir. Tüm kompleksler için bir oktahedral geometri önerilmiştir (Şekil 2.28). Ligandlar ve metal kompleksleri, *in vitro* antibakteriyel, antifungal ve sitotoksik aktiviteleri incelenmiştir. Bu çalışmaların sonuçları, tüm bileşiklerin, bir veya daha fazla bakteri suşuna karşı orta derecede antibakteriyel aktivite ve çeşitli mantar suşlarına karşı iyi antifungal aktivite gösterdiğini ortaya koyulmuştur.



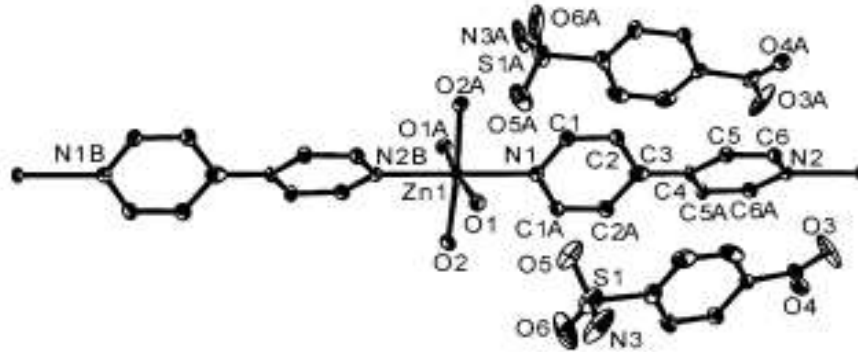
Şekil 2.28. 4-[[L - (5-kloro-2hidroksifenil)metiliden]amino]-N-(4,6-dimetil pirimidin-2-il) Benzen Sülfonamid Türevlerinin Metal Komplekslerinin Muhtemel Yapıları

Chohan ve arkadaşları [41] tarafından yeni furanil türevi sülfonamidler ve bunların kobalt(II), bakır(II), nikel(II) ve çinko(II) ile 24 kompleks sentezlenmiş ve bu komplekslerin karakterizasyonu için iletkenlik ve manyetik duyarlılık ölçümleri, FT-IR spektroskopisi, elemental analiz, elektronik spektrumlar, ¹H-NMR analizleri kullanılmıştır. Tüm metal(II) komplekslerin oktahedral geometriye sahip olduğu önerilmiştir (Şekil 2.29). Sentezlenen metal komplekslerin dört gram-negatif (*E. coli*, *S. flexneri*, *P. aeruginosa* ve *S. Typhi*) ve iki gram-pozitif (*B. subtilis* ve *S. aureus*) bakteri suşlarına karşı antibakteriyel aktiviteleri ve antifungal özellikleri *in vitro* olarak belirlenmiştir. Bunun sonucunda tüm bileşiklerin antibakteriyel aktivite gösterdiği bulunmuştur. Ancak çinko(II) komplekslerinin, diğerlerine kıyasla nispeten çok daha aktif olduğunu saptamışlardır. Ligandlardan ziyade metal komplekslerin daha fazla antibakteriyel aktivite sergiledikleri ortaya koyulmuştur. Ayrıca yapılarıdaki metil ve etil gruplarının varlığı komplekslerin antibakteriyel aktivitelerini arttırdığını bulunmuştur.

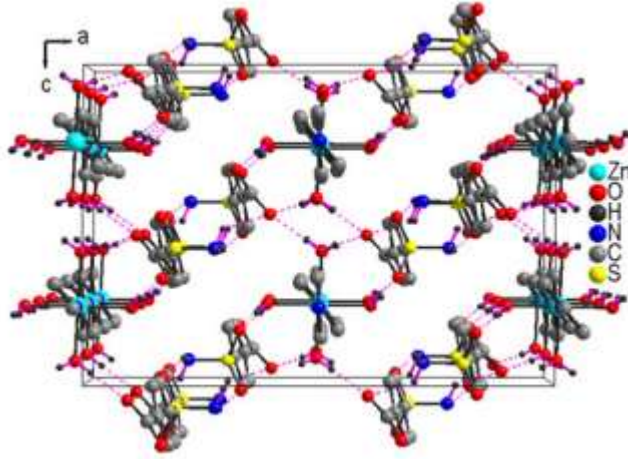


Şekil 2.29. Komplekslerin Tahmini Yapıları

Wei ve arkadaşları [42] tarafından sentezlenen ve tek kristal X-ışını diffraksiyonu ile elde edilen verilere göre 1D Zn-4,4'-bipiridin zincirleriyle 4-sülfamoilbenzoat Şekil 2.30'da gösterildiği gibi karışık iyonlarla birleşmiştir. Zn(II) iyonları bir düzlemde dört su molekülünden gelen (O1, O1A, O2, O2A) ve ekvator pozisyonuna yerleşen dört oksijen atomuyla ve eksen pozisyonundaki iki 4,4'-bipiridin ligandlarının iki piridin azot atomları (N1,N2B) ile oktahedral koordinasyon tamamlanmaktadır.

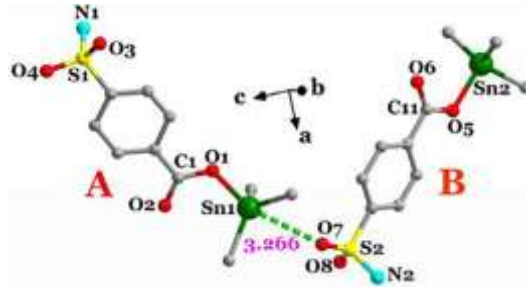


Komşu 4-sülfamoilbenzoat anyonlarından gelen oksijen ve azot atomları ayrıca molekül içi hidrojen bağlarını ($N3-H\cdots O6C$, $N3-H\cdots O4D$) tespit edilmiştir. Bu hidrojen bağları 3D supramoleküler yapısı oluşturmuştur (Şekil 2.31).



Şekil 2.31. 3D Supramoleküler Yapıdaki Molekülde Hidrojen Bağlarının Gösterimi

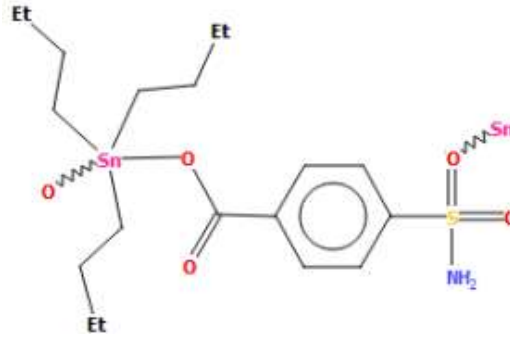
Wang ve arkadaşları tarafından [43] *p*-sülfamoilbenzoik asit ile triorganokalay(IV) klorür veya diorganokalay(IV) oksit ile altı kompleks sentezlenmiştir. Bu komplekslerin element analizi, FT-IR, NMR (^1H , ^{13}C ve ^{119}Sn) spektroskopisi ve tek kristal X-ışını kırınım analizi ile karakterize edilmiştir (Şekil 2.32- 2.37).



Şekil 2.32. [Me₃Sn(C₇H₆NO₄S)] Kompleksinin Yapısı

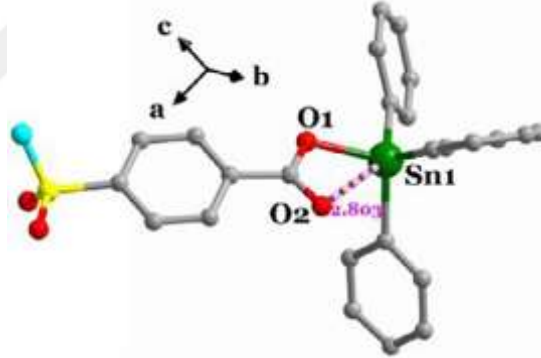
[Me₃Sn(C₇H₆NO₄S)] genel formüllü trimetilkalay klorür ve metanol içeren tek çekirdekli kompleks sentezlenmiştir. Asimetrik birimde bir zayıf moleküller arası etkileşimler [Sn(1)—O(7) 3.266 Å] ile birbirine bağlanan iki molekül (molekül A ve molekül B) vardır. Onların açıları ve bağ uzunluklarındaki küçük farklılıklar dışında konformasyonları hemen hemen aynıdır. Bu nedenle, yapının detayını moleküler A'yı örnek olarak açıklamışlardır. Molekül A, bir tane [Me₃Sn] birimi ve bir deprotonlanmış *p*-sülfamoilbenzoik asitten oluşmaktadır. Merkez kalay atomu çevresinde bir

monodentat karboksilat oksijeni ve üç metil karbon atomu ile tetrahedron geometri bulunmaktadır (Şekil 2. 32).



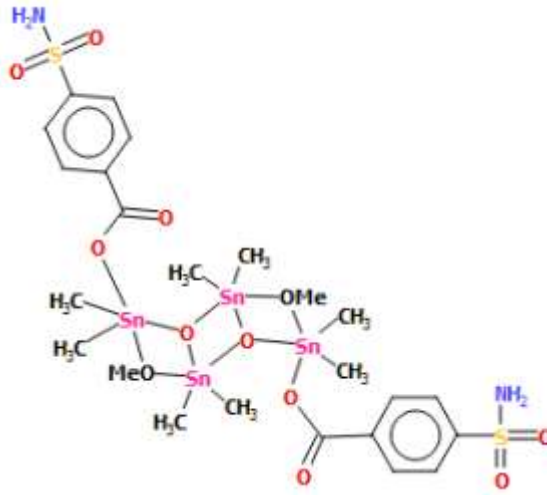
Şekil 2.33. [*n*-Bu₃Sn(C₇H₆NO₄S)] Kompleksinin Yapısı

[*n*-Bu₃Sn(C₇H₆NO₄S)] genel formüllü tri-*n*-butilkalay klorürün metanol içeren tek çekirdekli organokalay(IV) kompleksi sentezlenmiştir. Monoklinik sistemde kristallenmiştir. Kristaldeki, kalay atomu bir monodentat karboksilat oksijeni ve üç alkil karbon atomu ile tetrahedral geometriyi oluşturmaktadır (Şekil 2.33).



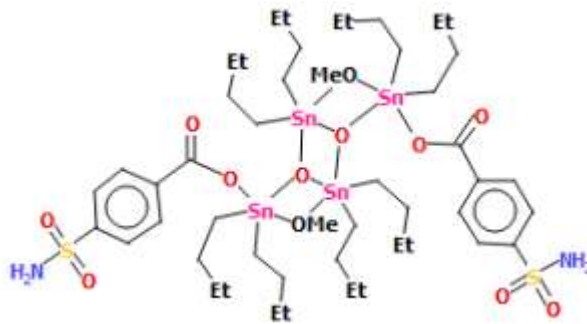
Şekil 2.34. [Ph₃Sn(C₇H₆NO₄S)] Kompleksinin Yapısı

[Ph₃Sn(C₇H₆NO₄S)] formüllü komplekste ise monomer bir [Ph₃Sn] birimi ve protonu giderilmiş bir ligandan oluşmaktadır ve merkez kalay atomu, üç fenil grubundan gelen üç karbon atomu ve bir karboksilat oksijeni ile tetrahedron geometrisini tamamlamaktadır. Sn(1) -O(1) uzunluğu, Sn-O kovalent bağ aralığı içinde 2.075 Å'dır. Koordine edilmemiş karboksilat oksijen O(2) ve merkez kalay Sn(1) arasındaki 3'lük ek Sn—O bağ uzunluğu 2.803 Å'dır ve diğer iki kompleksten [Me₃Sn(C₇H₆NO₄S)] ve [*n*-Bu₃Sn(C₇H₆NO₄S)] belirgin şekilde daha kısadır (Şekil 2.34).



Şekil 2.35. $[(\text{Me}_2\text{Sn})_4(\mu_3\text{-O})_2(\mu_2\text{-OCH}_3)_2(\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_4\text{S})_2]$ Kompleksinin Yapısı

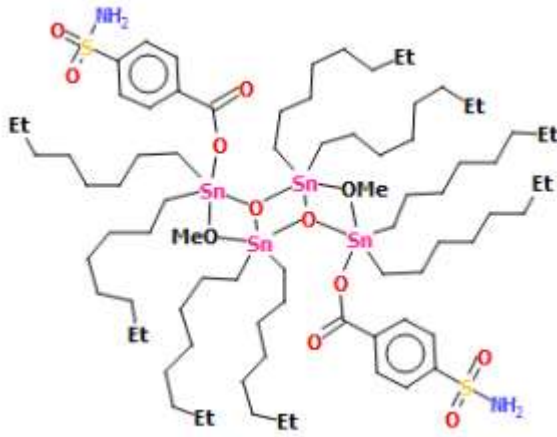
$[(\text{Me}_2\text{Sn})_4(\mu_3\text{-O})_2(\mu_2\text{-OCH}_3)_2(\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_4\text{S})_2]$ kompleksin asimetric birim, komşu monomerlerin (Molekül A ve Molekül B) hidrojen-bağı etkileşimleri $[\text{N}(1\text{A})\text{—H}(1\text{A})\text{—O}(2)]$ 1.888 Å ile birbirine bağlanmıştır ve organokalay yoğunluğuna yol açmaktadır. Ekzosiklik kalay için Sn(1), bir monodentat karboksilat oksijen (O1), bir metoksit oksijen (O5), bir köprülü tri-koordineli düzlemsel oksijen (O6) ve iki metil karbon atomu ile çevrilmektedir. Endosiklik kalay için Sn(2), bir metoksit oksijene (O5), iki köprülü üç koordinatlı düzlemsel oksijene (O6, O6A) ve iki metil karbon atomuna bağlanmış ve ayrıca çarpık bir trigonal bipiramidal koordinasyon geometrisini tanımlanmıştır (Şekil 2.35).



Şekil 2.36. $[(n\text{-Bu}_2\text{Sn})_4(\mu_3\text{-O})_2(\mu_2\text{-OCH}_3)_2(\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_4\text{S})_2]$ Kompleksinin Yapısı

$[(n\text{-Bu}_2\text{Sn})_4(\mu_3\text{-O})_2(\mu_2\text{-OCH}_3)_2(\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_4\text{S})_2]$ (Şekil 2.36) kompleksinde ise merkez simetrik merdiven benzeri yapı, $\text{Sn}_4(\text{I3-O})_2(\text{I2-OCH}_3)$ grubu ve iki deprotonlanmış ligandan oluşmuştur. Yapı $[(\text{Me}_2\text{Sn})_4(\mu_3\text{-O})_2(\mu_2\text{-OCH}_3)_2(\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_4\text{S})_2]$ kompleksine benzemektedir. $[(n\text{-Oct}_2\text{Sn})_4(\mu_3\text{-O})_2(\mu_2\text{-OCH}_3)_2(\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_4\text{S})_2]$ kompleksinin

monomer ve supramoleküler yapısı $[(n\text{-Bu}_2\text{Sn})_4(\mu_3\text{-O})_2(\mu_2\text{-OCH}_3)_2(\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_4\text{S})_2]$ kompleksi ile hemen hemen aynı olmakta ancak bağ uzunlukları ve bağ açılarındaki küçük farklılıklar bulunmaktadır. $[(\text{Me}_2\text{Sn})_4(\mu_3\text{-O})_2(\mu_2\text{-OCH}_3)_2(\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_4\text{S})_2]$ kompleksinden farklı olarak 3D supramoleküler yapı $[(n\text{-Bu}_2\text{Sn})_4(\mu_3\text{-O})_2(\mu_2\text{-OCH}_3)_2(\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_4\text{S})_2]$ ve $[(n\text{-Oct}_2\text{Sn})_4(\mu_3\text{-O})_2(\mu_2\text{-OCH}_3)_2(\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_4\text{S})_2]$ komplekslerinde bulunmamaktadır, bu da kalabalık bütül ve oktil gruplarından kaynaklanmaktadır (Şekil 2.37).



Şekil 2.37. $[(n\text{-Oct}_2\text{Sn})_4(\mu_3\text{-O})_2(\mu_2\text{-OCH}_3)_2(\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_4\text{S})_2]$ Kompleksinin Yapısı

Organokalay komplekslerinin HeLa ve HepG-2'ye karşı komplekslerinin *in vitro* sitostatik aktiviteleri de taranmıştır. Diğer komplekslerle karşılaştırıldığında, fenilkalay $[\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_4\text{S})]$ kompleksi iki hücre hattına karşı inhibisyonlarda önemli farklılıklar gösterir, bu da fenilkalay $[\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_4\text{S})]$ kompleksinin HeLa hücre hatları için belirli bir özgüllük sunduğunu gösterir.

3. MATERİYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu çalışma Kafkas Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvar'ında yapılmaktadır. Komplekslerin sentezinde, sodyum bikarbonat, nikel(II)sülfat hekzahidrat, mangan(II)sülfat monohidrat, bakır(II)sülfat pentahidrat, kobalt(II)sülfat heptahidrat, çinko(II)sülfat heptahidrat, kadminyum(II)sülfat hidrat, kurşun(II)nitrat, metal tuzları kullanılmıştır. Ligand olarak ise 4-sülfamoilbenzoik asit, nikotinamid, *N,N'*-dietilnikotinamid, izonikotinamid, 4-siyanopiridin ve metilnikotinat kullanılmıştır. Ayrıca antibakteriyel çalışmada Mueller Hinton Broth (MHB) ve Mueller Hinton Agar (MHA) kullanılmıştır. Bu maddeler ticari olarak satın alınmıştır.

3.1.2. Kullanılan Aletler

Komplekslerdeki C, H, N ve S elementlerin yüzde miktarlarında LECO CHNS 932 cihazı kullanılmıştır. İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi,

Tek kristal X-ışınları analizinde Bruker /D8 QUEST diffraktometre cihazı ile veriler toplanmıştır. Sinop Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Uygulama ve Araştırma Merkezi,.

FT-IR spektrometresi 4000-400 cm^{-1} aralığında Elmer Perkin cihazı ile yapılmıştır. Kafkas Üniversitesi Kimya Bölümü,

Komplekslerin DMSO ile hazırlanan çözeltileri Perkin Elmer Lambda 25 cihazı ile UV-Vis spektrofotometresi Kafkas Üniversitesi Fizik Bölümünde ölçülmüştür.

3.2. Sentez

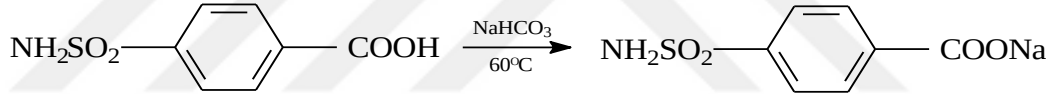
Mangan(II)sülfat monohidrat ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), bakır(II)sülfat pentahidrat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), kobalt(II)sülfat heptahidrat ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), çinko(II)sülfat heptahidrat ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)

metal tuzları kullanılmıştır. Ligand olarak ise 4-sülfamoilbenzoik asit, nikotinamid, dietilnikotinamid, izonikotinamid, 4-siyanopiridin ve metilnikotinat kullanılmıştır.

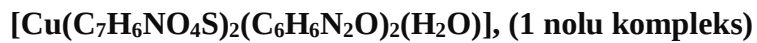
Sentezlenen 10 yeni kompleksin yapısı elemental analiz, FT-IR, UV-Vis spektroskopik yöntemler ile karakterize edilmiş ve tek kristal X-ışını diffraksiyon yöntemi ile aydınlatılmıştır. Komplekslerin antibakteriyel aktiviteleri laboratuvar ortamında agar kuyucuk difüzyon metoduyla *Bacillus subtilis*, *Bacillus cereus*, *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Klebsiella pneumoniae* ve *Escherichia coli* bakterileri kullanılarak test edilmiştir.

3.2.1. Sodyum 4-Sülfamoilbenzoat Çözeltisinin Hazırlanması

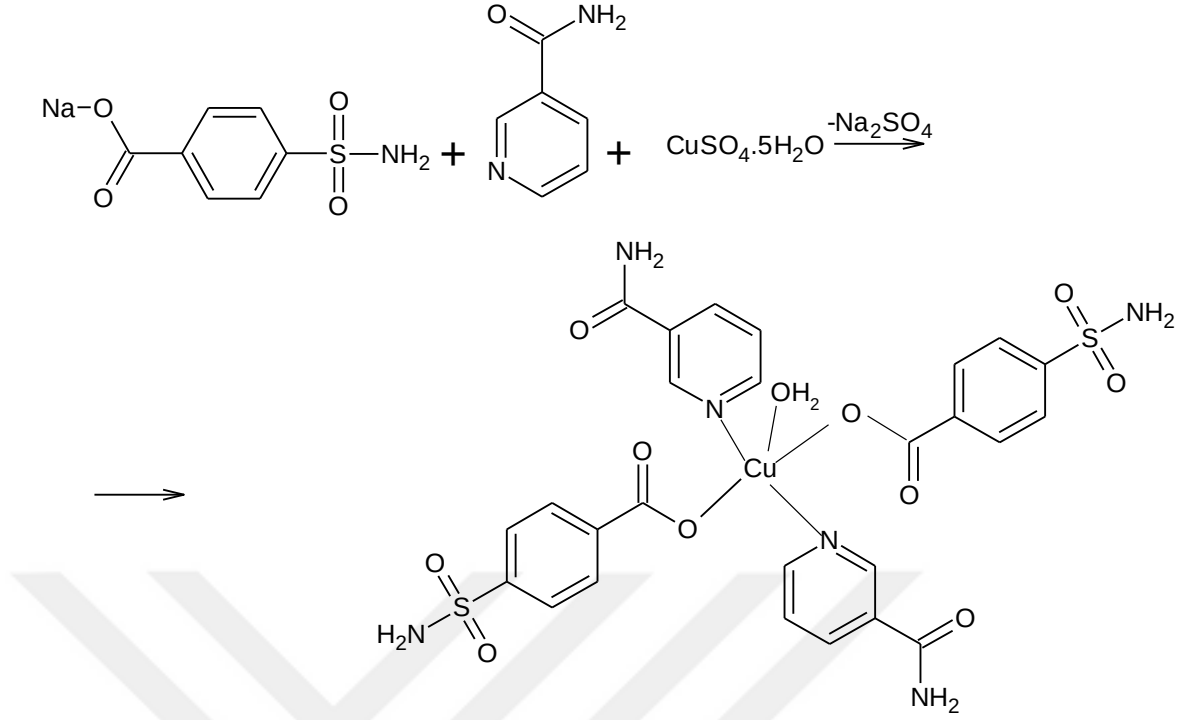
Komplekslerin sentezi için, 0,02 mol 4-sülfamoilbenzoik asit ve 0,02 mol sodyum bikarbonat 100 mL suda tepkimeye sokulur. Tepkime esnasında oluşan karbondioksit ortamdan tamamen uzaklaşınca kadar karıştırılarak ortalama 60°C’de ısıtılır.



3.2.2. Aquabis(nikotinamid-κN)₂bis(4-sülfamoilbenzoat-κO1)₂bakır(II)

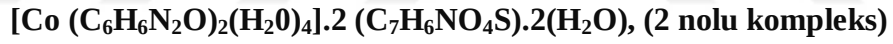


Kompleks 100 mL CuSO₄.5H₂O (1,24 g, 5 mmol) çözeltisi ve 25 mL nikotinamid (1,22 g, 10 mmol) sudaki çözeltisi ile sodyum 4-sülfamoilbenzoatın (2,02 g, 10 mmol) 150 mL sudaki çözeltisinin karışımından hazırlandı. Karışım süzüldü ve oda sıcaklığında bekletildi. İki hafta içinde mavi kristaller oluştu (Şekil 3.1).

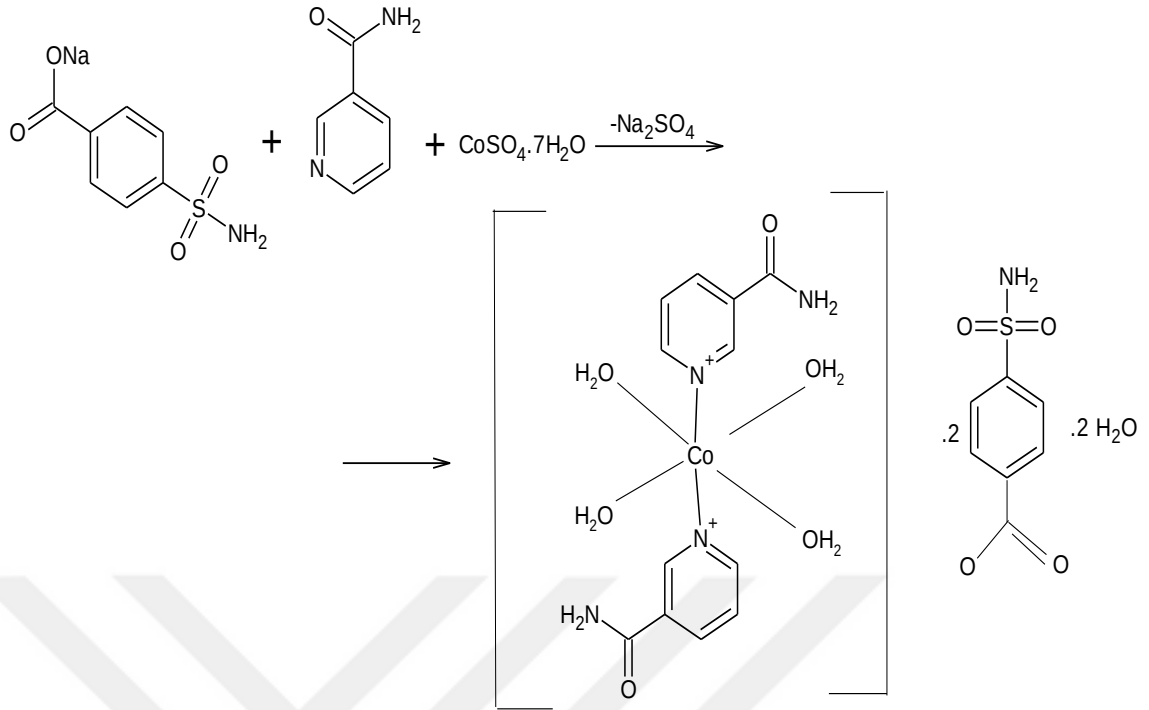


Şekil 3.1. 1 Nolu Kompleksin Sentezi

3.2.3. Tetraaquabis(nikotinamid)kobalt(II)bis(4-sülfamoilbenzoat)dihidrat

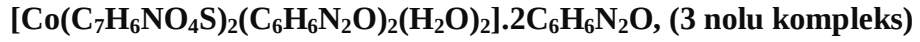


Kompleks 100 mL CoSO₄·7H₂O (1,40 g, 5 mmol) çözeltisi ve 25 mL nikotinamid (1,22 g, 10 mmol) sudaki çözeltisi ile sodyum 4-sülfamoilbenzoatın (2,02 g, 10 mmol) 150 mL sudaki çözeltisinin karışımından hazırlandı. Karışım süzüldü ve oda sıcaklığında bekletildi. 25 gün sonra pembe kristaller oluştu (Şekil 3.2).

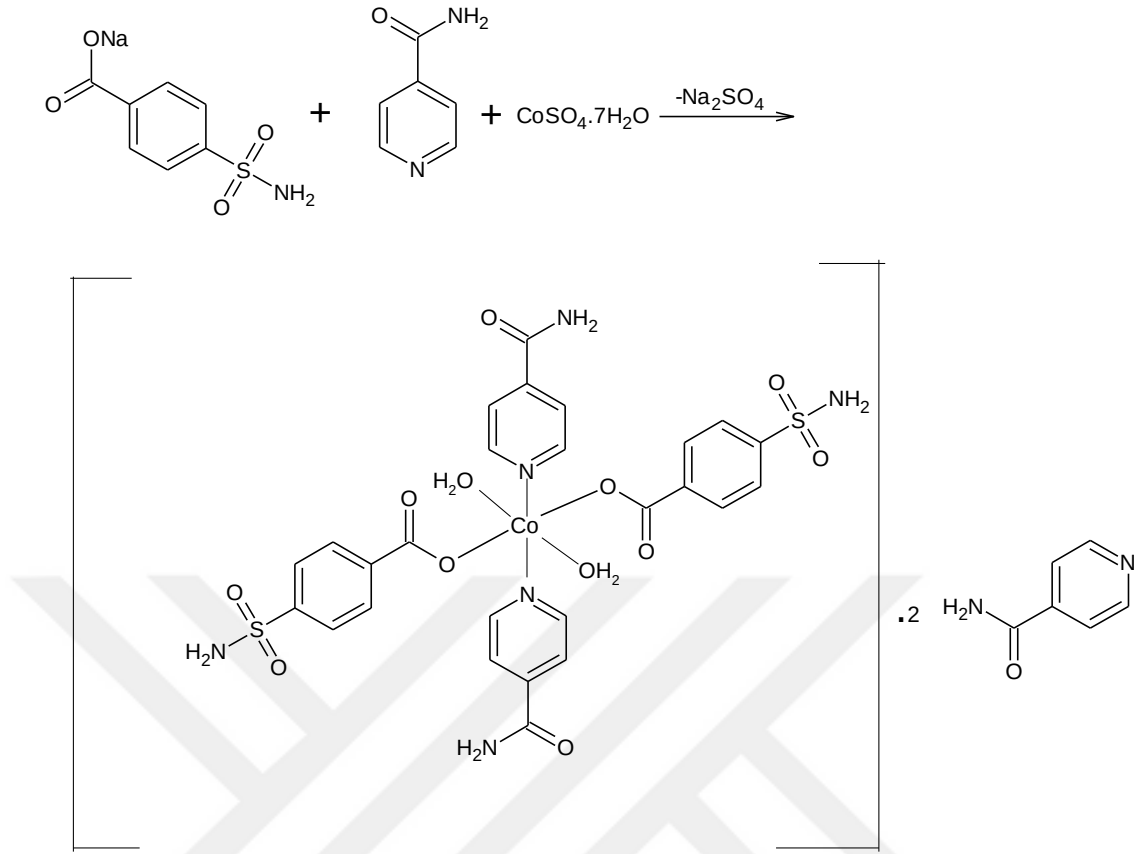


Şekil 3.2. 2 nolu kompleksin sentezi

3.2.4. Diaquabis(izonikotinamid)bis(4-sülfamoilbenzoat)kobalt(II)bis (izonikotinamid)



Kompleks 100 mL $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (1,40 g, 5 mmol) çözeltisi ve 25 mL izonikotinamid (1,22 g, 10 mmol) sudaki çözeltisi ile sodyum 4-sülfamoilbenzoatın (2,02 g, 10 mmol) 150 mL sudaki çözeltisinin karışımından hazırlandı. Karışım süzüldü ve oda sıcaklığında bekletildi. İki hafta içinde pembe kristaller oluştu (Şekil 3.3).

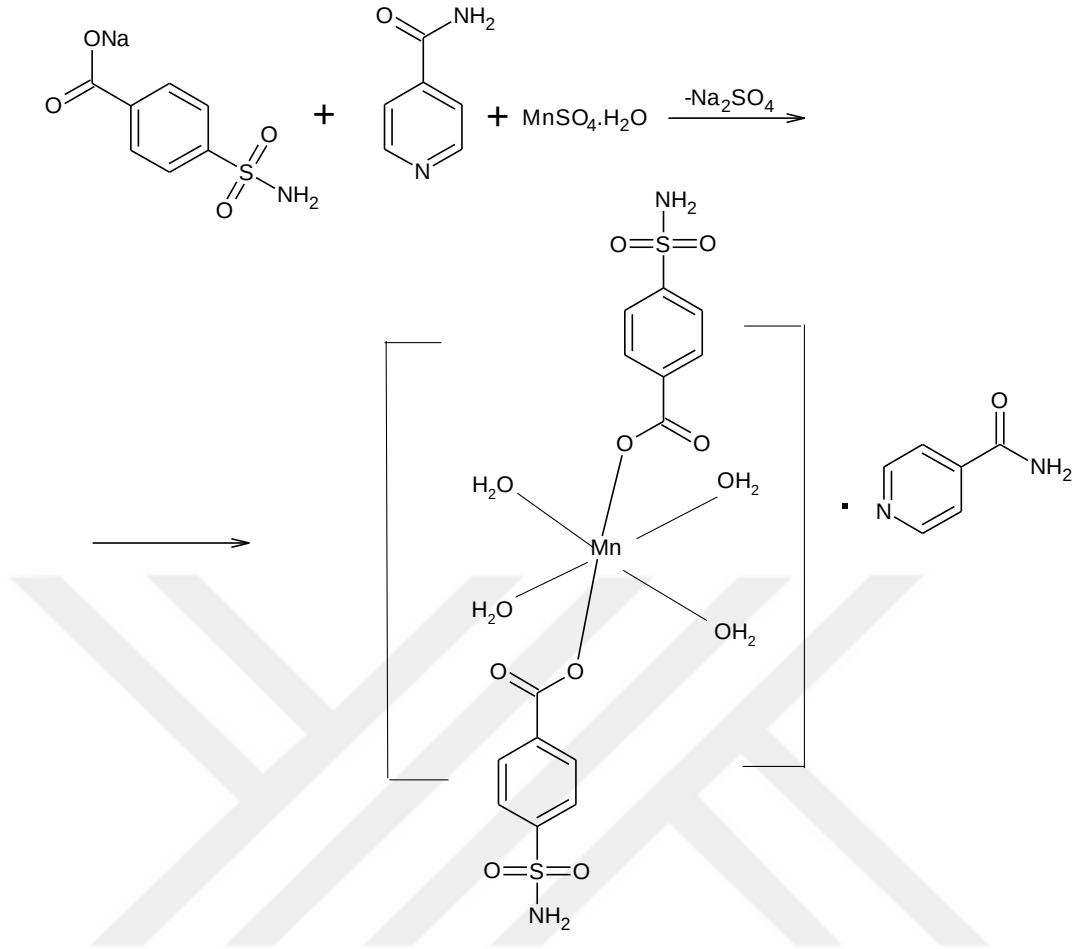


Şekil 3.3. 3 Nolu Kompleksin Sentezi

3.2.5. Tetraaquabis(4-sülfamoilbenzoat)mangan(II)izonikotinamid

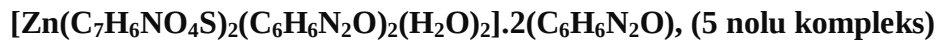
[Mn(C₇H₆NO₄S)₂(H₂O)₄].(C₆H₆N₂O), (4 nolu kompleks)

Kompleks 100 mL MnSO₄.H₂O (0,85 g, 5 mmol) çözeltisi ve 25 mL izonikotinamid (1,22 g, 10 mmol) sudaki çözeltisi ile sodyum 4-sülfamoilbenzoatın (2,02 g, 10 mmol) 150 mL sudaki çözeltisinin karışımından hazırlandı. Karışım süzüldü ve oda sıcaklığında bekletildi. İki hafta içinde renksiz kristaller oluştu (Şekil 3.4).

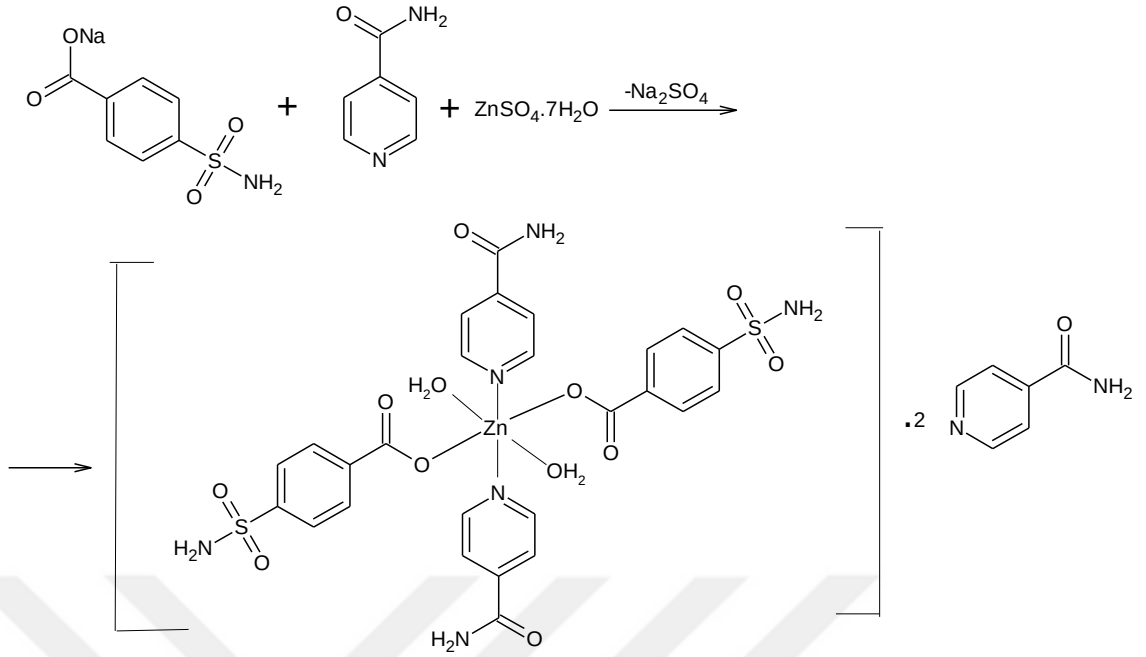


Şekil 3.4. 4 Nolu Kompleksin Sentezi

3.2.6. Diaquabis(izonikotinamid)bis(4-sülfamoilbenzoat)çinko(II)bis (izonikotinamid)



Kompleks 100 mL $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (1,47 g, 5 mmol) çözeltisi ve 25 mL izonikotinamid (1,22 g, 10 mmol) sudaki çözeltisi ile sodyum 4-sülfamoilbenzoatın (2,02 g, 10 mmol) 150 mL sudaki çözeltisinin karışımından hazırlandı. Karışım süzüldü ve oda sıcaklığında bekletildi. İki hafta içinde renksiz kristaller oluştu (Şekil 3.5).

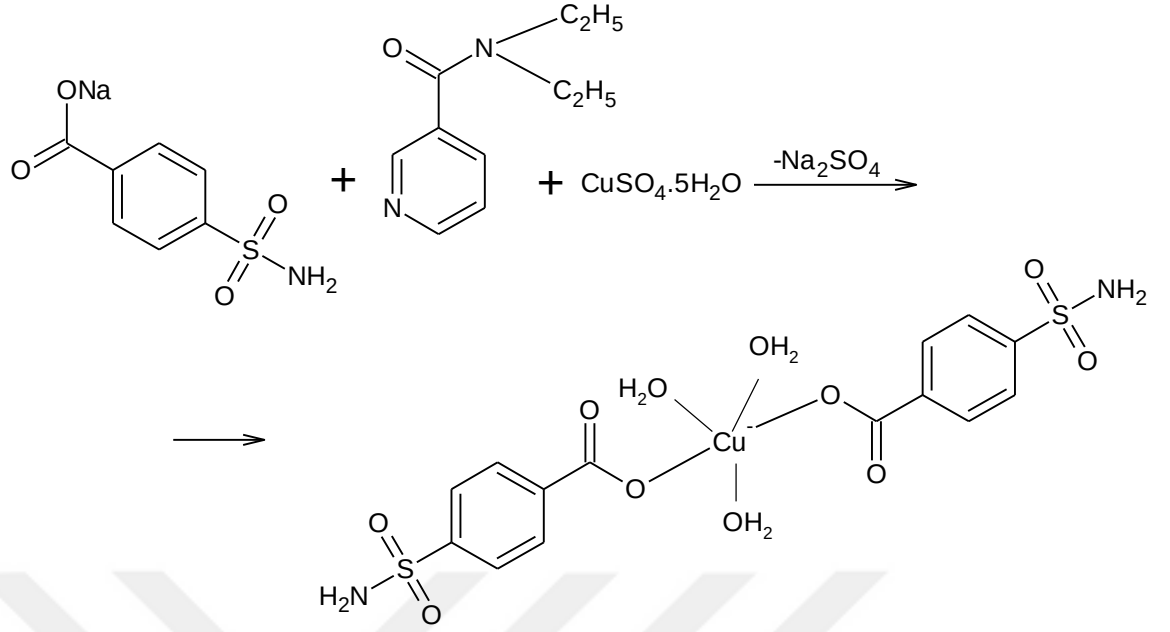


Şekil 3.5. 5 nolu kompleksin sentezi

3.2.7. Triaquabis(4-sülfamoilbenzoat)bakır(II)

[Cu(C₇H₆NO₄S)₂(H₂O)₃], (6 nolu kompleks)

Komplek 50 ml CuSO₄.7H₂O (1,24 g, 5 mmol) çözeltisi ve 25 ml *N,N'*-dietilnikotinamid (1,78 g, 10 mmol) sudaki çözeltisi ile sodyum 4-sülfamoilbenzoatın (2,02 g, 10 mmol) 100 mL sudaki çözeltisinin karışımından hazırlandı. Karışım süzüldü ve oda sıcaklığında bekletildi. Bir hafta içinde renksiz kristaller oluştu (Şekil 3.6).

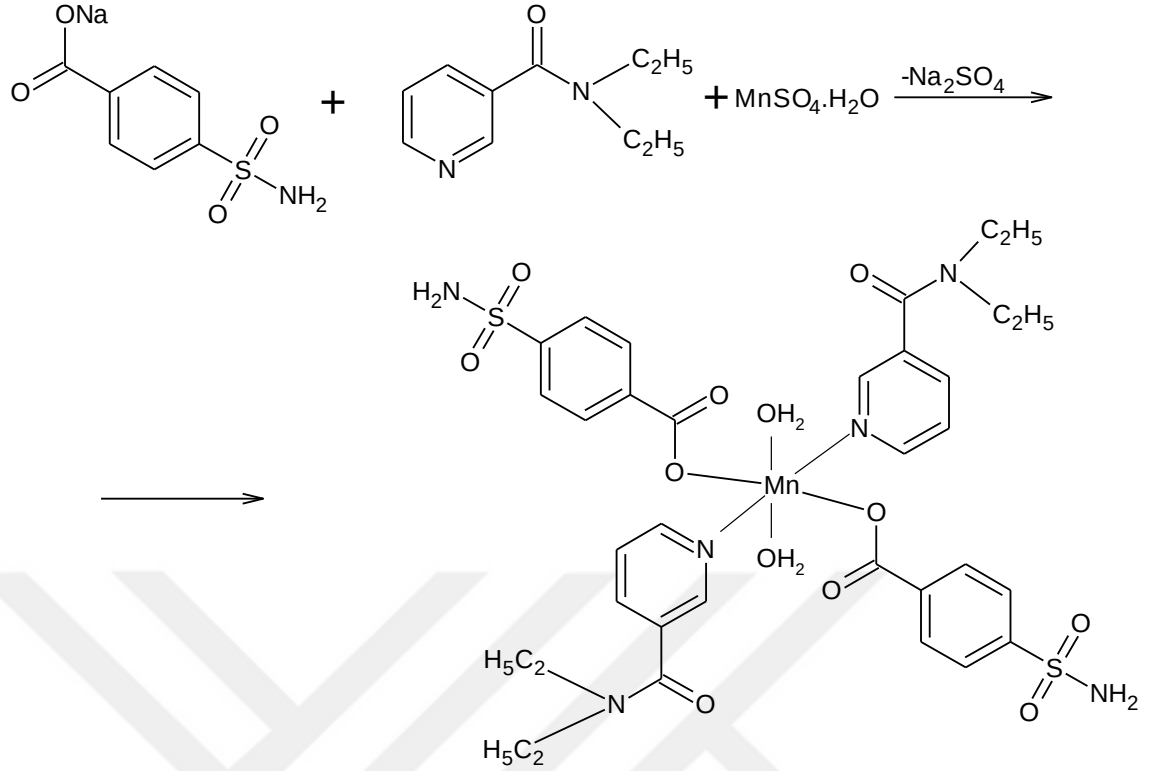


Şekil 3.6. 6 Nolu Kompleksin Sentezi

3.2.8. Diaquabis(*N,N'*-dietilnikotinamid- κN)₂bis(4-sülfamoilbenzoat κO^1)₂ mangan(II)

[Mn(C₇H₆NO₄S)₂(C₁₀H₁₄N₂O)₂(H₂O)₂], (7 nolu kompleks)

Komplek 50 ml MnSO₄.H₂O (0,85 g, 5 mmol) çözeltisi ve 25 ml *N,N'*-dietilnikotinamid (1,78 g, 10 mmol) sudaki çözeltisi ile sodyum 4-sülfamoilbenzoatın (2,02 g, 10 mmol) 100 mL sudaki çözeltisinin karışımından hazırlandı. Karışım süzüldü ve oda sıcaklığında bekletildi. Bir hafta içinde renksiz kristaller oluştu (Şekil 3.7).

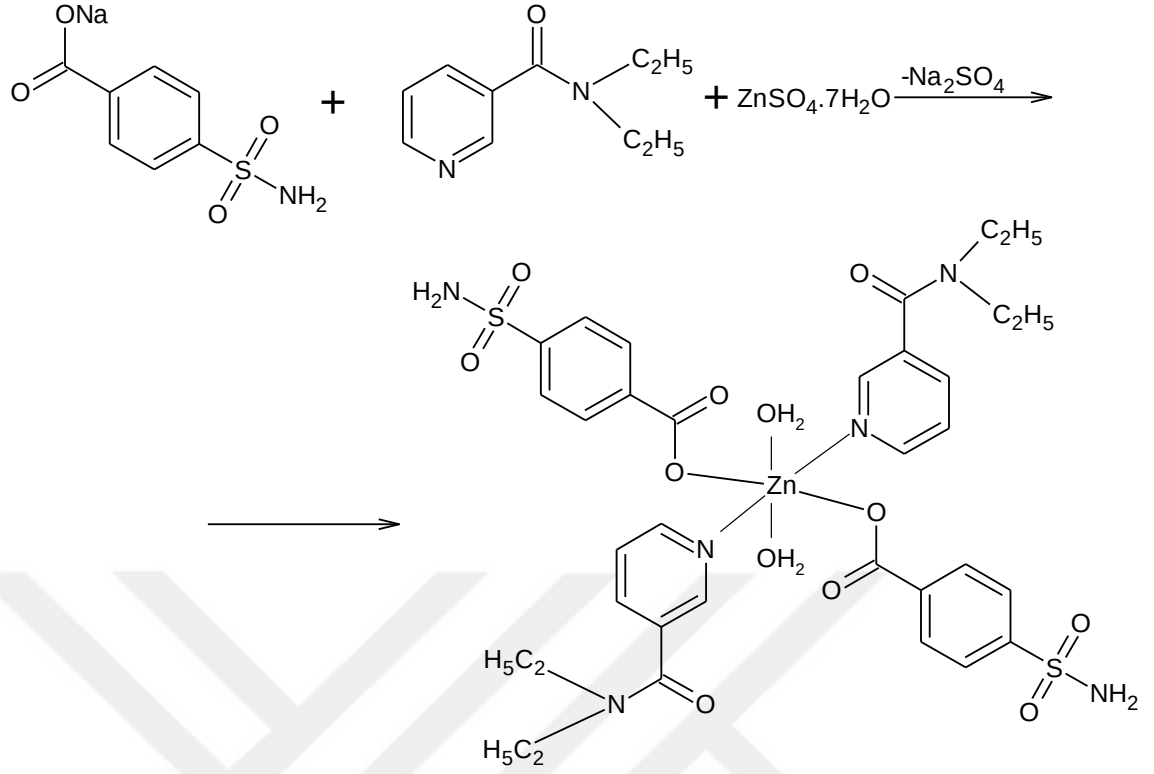


Şekil 3.7. 7 Nolu Kompleksin Sentezi

3.2.9. Diaquabis(*N,N'*-dietilnikotinamid- κN)₂bis(4-sülfamoilbenzoat- κO^I)₂çinko(II)

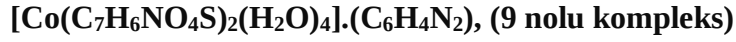
[Zn(C₇H₆NO₄S)₂(C₁₀H₁₄N₂O)₂(H₂O)₂], (8 nolu kompleks)

Kompleks 50 mL ZnSO₄·7H₂O (1,47 g, 5 mmol) çözeltisi ve 25 ml *N,N'*-dietilnikotinamid (1,78 g, 10 mmol) sudaki çözeltisi ile sodyum 4-sülfamoilbenzoatın (2,02 g, 10 mmol) 100 mL sudaki çözeltisinin karışımından hazırlandı. Karışım süzüldü ve oda sıcaklığında bekletildi. Bir hafta içinde renksiz kristaller oluştu (Şekil 3.8).

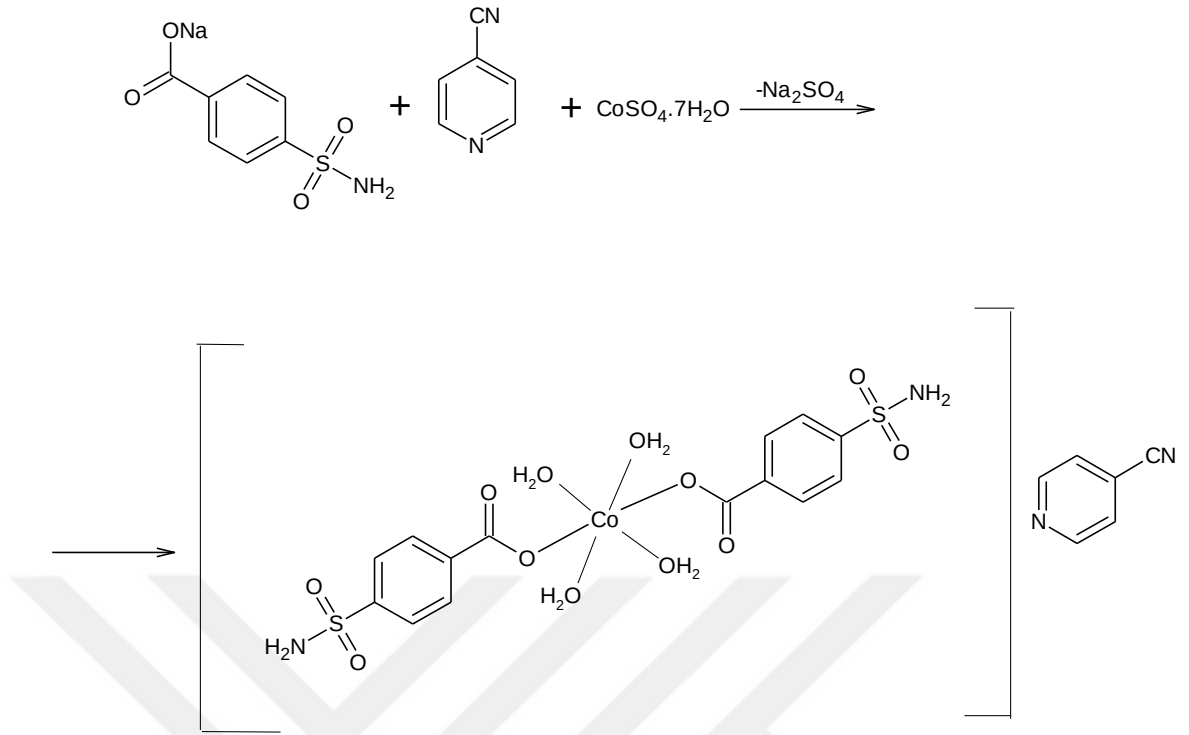


Şekil 3.8. 8 Nolu Kompleksin Sentezi

3.2.10. Tetraaquabis(4-sülfamoilbenzoat)kobalt(II)(4-siyanopiridin)

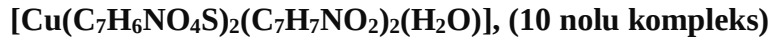


Kompleks 100 mL CoSO₄·5H₂O (1,40 g, 5 mmol) çözeltisi ve 25 mL 4-siyanopiridin (1,04 g, 10 mmol) sudaki çözeltisi ile sodyum 4-sülfamoilbenzoatın (2,02 g, 10 mmol) 150 mL sudaki çözeltisinin karışımından hazırlandı. Karışım süzüldü ve oda sıcaklığında bekletildi. İki hafta içinde pembe kristaller oluştu (Şekil 3.9).

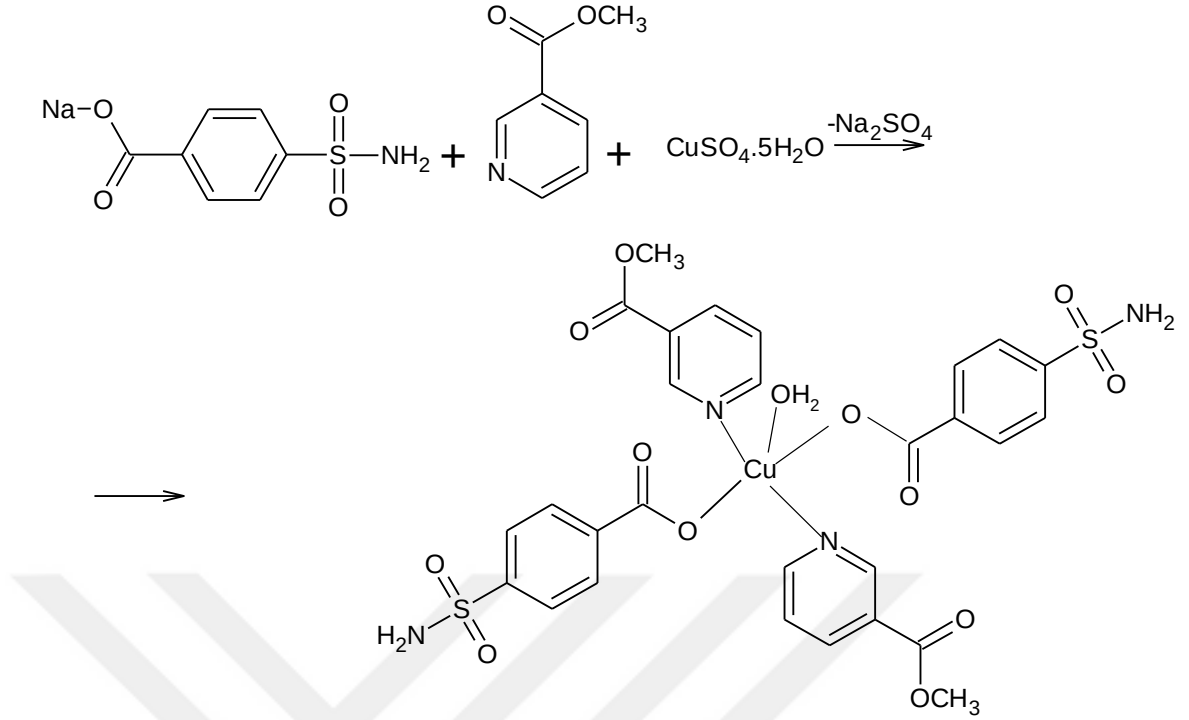


Şekil 3.9. 9 Nolu Kompleksin Sentezi

3.2.11. Aquabis(metilnikotinat)bis(4-sülfamoilbenzoat)bakır(II)



Kompleks 100 mL $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1,24 g, 5 mmol) çözeltisi ve 25 mL metil nikotinat (1,37 g, 10 mmol) sudaki çözeltisi ile sodyum 4-sülfamoilbenzoatın (2,02 g, 10 mmol) 150 mL sudaki çözeltisinin karışımından hazırlandı. Karışım süzüldü ve oda sıcaklığında bekletildi. İki hafta içinde mavi kristaller oluştu (Şekil 3.10).



Şekil 3.10. 10 Nolu Kompleksin Sentezi

3.3. Antibakteriyel aktivitelerinin incelenmesi

Sentezlenen 10 yeni kompleksin antibakteriyel aktiviteleri *in vitro* ortamda agar kuyucuk difüzyon yöntemi kullanılarak test edilmiştir. Mikroorganizmalar Çevre Koruma firmasından temin edilerek Kafkas Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Biyomühendislik Bölümü Araştırma Laboratuvarlarında çoğaltılmıştır.

Antibakteriyel çalışmada kullanılan üç adet gram pozitif (*Bacillus subtilis*, *Bacillus cereus* ve *Staphylococcus aureus*) ve üç adet gram negatif (*Pseudomonas aeruginosa*, *Klebsiella pneumoniae* ve *Escherichia coli*) bakterileri türü kullanılmıştır. Öncelikle stoklardan alınan bakteriler Müller Hilton Broth (MHB) aşılansarak aktive edilmiştir. aktifleştirme işlemi 24 saat 37°C'lık inkübasyon ortamında yapılmıştır.

Besiyeri hazırlamak için 22,8 gr Muller Hinton Agar (MHA) 600 ml saf su içerisinde tamamen çözünene kadar karıştırılarak kaynatılmıştır. Hazırlanmış besiyeri berrak ve sarımsı renktedir. Hazırlanan agar steril koşullarda petri kaplarına eklenerek oda sıcaklığında katılaşması beklenmiştir. 0,5 McFarland standardı ile standardize edilen bakterilerin hazırlanan besiyerlerine ekimi yapılarak, agar yüzeyinde cam çubuk

yardımıyla 5 mm çapında her bir petri kabına beşer tane olmak üzere kuyucuklar açılmıştır. Antibakteriyel aktiviteleri incelenecek olan bileşiklerin 5 ml DMSO’de 0,1 gr özdürölerek hazırlanan çözeltilerinden her bir kuyucuğa 50 µl ilave edilmiştir. İnhibüsyon zon çaplarının belirlenmesi için 18-24 saat süre ile 37°C’de inkübe edildi [44, 45].

Kuyucukların etrafında meydana gelen inhibüsyon zon çapları mm olarak cetvel yardımıyla ölçümü gerçekleştirilmiştir.



4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Komplekslerin Elemental Analiz Verileri

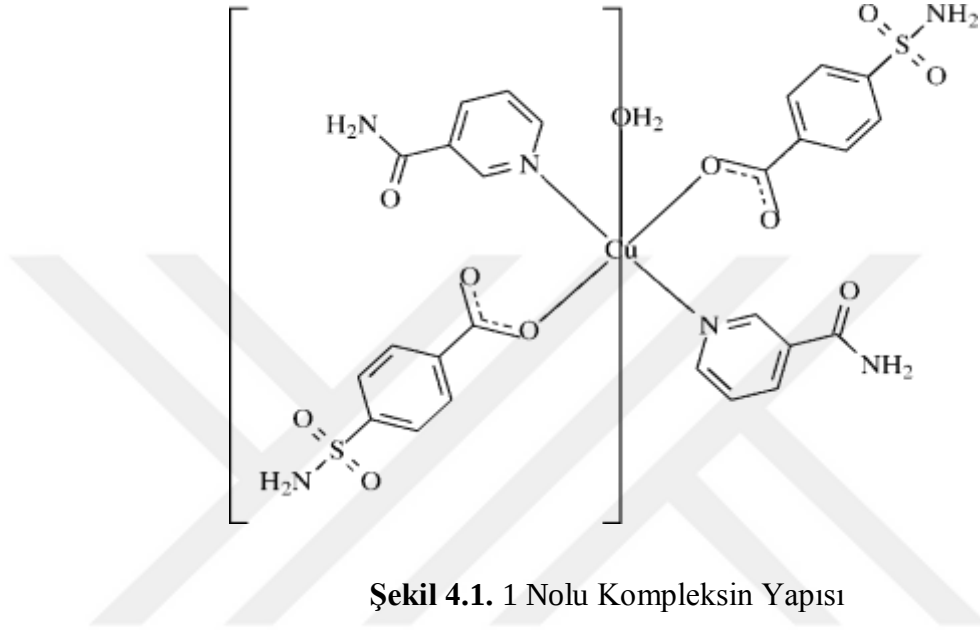
İlk kez sentezlenen 10 tane kompleksin elemental analiz verileri Tablo 4.1’de verilmiştir. Deneysel ve teorik değerlerin uyum sağlamaktadır.

Tablo 4.1. Metal(II) 4-sülfamoilbenzoatın nikotinamid, izonikotinamid, *N,N'*-dietilnikotinamid, 4-siyanopiridin ve metilnikotinat komplekslerinin elemental analiz verileri

Kompleks Kodu	Kompleksin Formülü	Molekül Ağırlığı (g/mol)	%C Deneysel (Teorik)	%H Deneysel (Teorik)	%N Deneysel (Teorik)	%S Deneysel (Teorik)
1	C ₂₆ H ₂₆ CuN ₆ O ₁₁ S ₂	726,19	43,46 (43,00)	3,65 (3,61)	11,62 (11,56)	9,05 (8,85)
2	C ₂₆ H ₃₆ CoN ₆ O ₁₆ S ₂	811,66	39,67 (38,47)	4,76 (4,47)	10,54 (10,35)	7,97 (7,90)
3	C ₃₈ H ₄₀ CoN ₁₀ O ₁₄ S ₂	983,85	46,39 (46,39)	3,92 (4,09)	14,20 (14,23)	6,27 (6,51)
4	C ₂₀ H ₂₆ MnN ₄ O ₁₃ S ₂	649,51	37,65 (36,98)	4,04 (4,03)	8,78 (8,62)	9,66 (9,87)
5	C ₃₈ H ₄₄ N ₁₀ O ₁₆ S ₂ Zn	990,29	43,94 (46,08)	3,74 (4,47)	11,81 (14,14)	8,72 (6,45)
6	C ₁₄ H ₁₈ CuN ₂ O ₁₁ S ₂	517,96	33,91 (32,46)	3,97 (3,50)	5,77 (5,40)	11,73 (12,38)
7	C ₃₄ H ₄₄ MnN ₆ O ₁₂ S ₂	847,81	48,84 (48,168)	5,36 (5,23)	10,01 (9,91)	7,48 (7,56)
8	C ₃₄ H ₄₄ N ₆ O ₁₂ S ₂ Zn	858,24	47,19 (47,58)	5,30 (5,16)	9,66 (9,76)	7,15 (7,47)
9	C ₂₀ H ₂₄ CoN ₄ O ₁₂ S ₂	636,49	38,00 (37,74)	3,91 (3,82)	8,82 (8,80)	8,62 (10,07)
10	C ₂₈ H ₂₈ CuN ₄ O ₁₃ S ₂	756,20	44,82 (44,47)	3,87 (3,73)	7,47 (7,41)	8,31 (8,48)

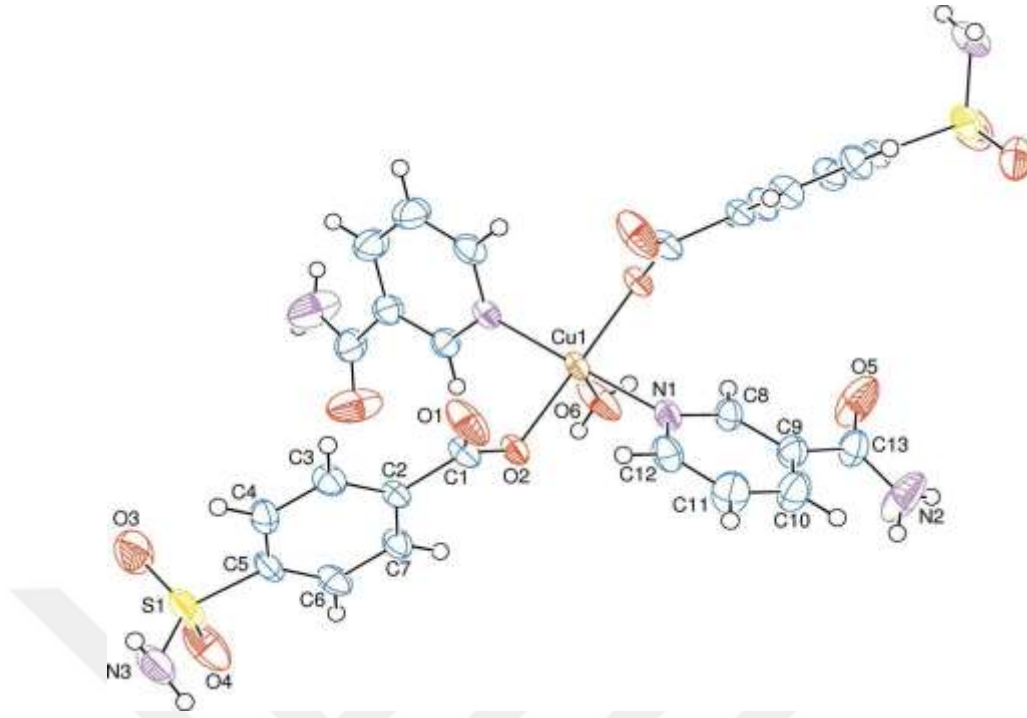
4.2. Komplekslerin Kristal Yapısı ve Hirshfeld Yüzey Analizi

4.2.1. Aquabis(nikotinamid- κN)bis(4-sülfamoilbenzoat- $\kappa O1$)bakır(II)



Şekil 4.1. 1 Nolu Kompleksin Yapısı

Kompleksin asimetric biriminde yarım Cu^{II} kasyonu, bir 4-sülfamoilbenzoat (SB) anyonu, bir nikotinamid (NA) ligandı ve yarım su molekülü bulunmaktadır (Şekil 4.1). Tek çekirdekli kompleksin (Şekil 4.2) merkezindeki Cu^{2+} kasyonuna, iki 4-sülfamoilbenzoat anyonu, iki nikotinamid ligandı ve bir su molekülü monodentat şeklinde bağlanarak koordine olmaktadır [46].



Şekil 4.2. 1 Nolu Kompleksin Molekül Yapısı

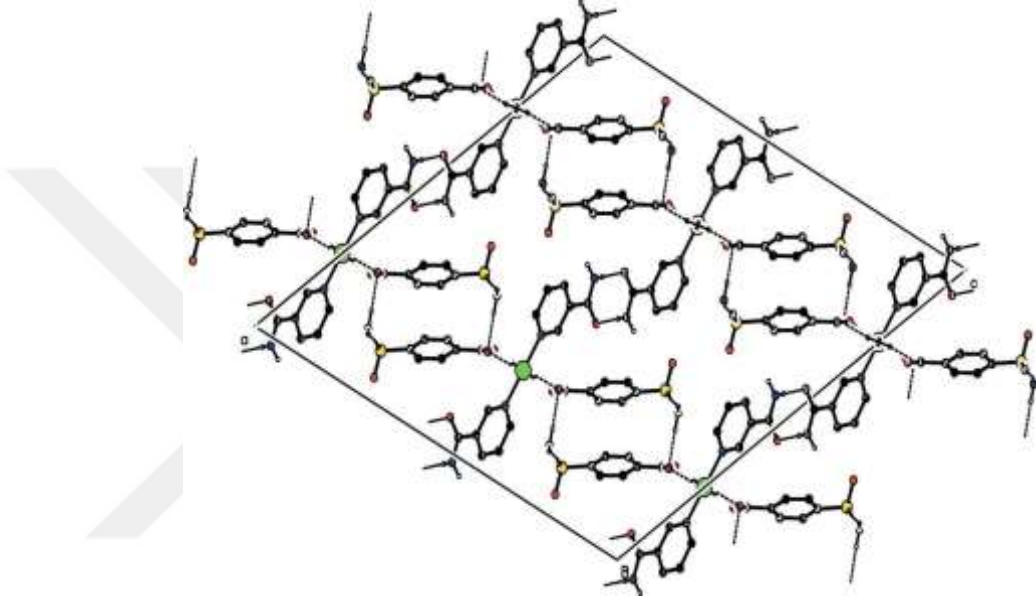
Cu^{II} iyonu, NA' nın iki azot atomu ve SB anyonlarının iki oksijen atomu ve su molekülünün bir oksijen atomu ile beşli-koordinasyonu oluşturmaktadır. Tek dişli SB anyonlarının iki karboksilat O atomları [O2 ve O2ⁱ; simetri kodu: (i) 1—x, y, 3/2—z] ve NA ligandının iki piridin halkasındaki N atomlarının (N1 ve N1ⁱ) mesafeleri 1,978(2) ve 2,025(3) Å 'dur, Cu^{II} atomundan sırasıyla ayrılarak hafif bozulmuş kare düzlem oluşturmaktadır. Cu^{II} iyonunun etrafındaki temel düzlemin N1—Cu1—O2ⁱ [87,79 (10)°], N1ⁱ—Cu1— O2ⁱ [92,08 (10)°], O2—Cu1—N1 [92,08 (10)°] ve O2—Cu1—N1ⁱ [87,79 (10)°] iyonu etrafındaki bağ açılarının toplamı 359,74° 'dir.

Temel düzlemde meydana gelen çok az sapma Cu^{II} iyonunun varlığıyla kanıtlanır. Hafif bozuk kare-piramidal koordinasyon küresi, eksen konumundaki su O atomunun (O6) 2,147(4) Å'lık mesafesiyle tamamlanmaktadır.

Karboksilat gruplarındaki C1-O1 [1,237(4) Å] ve C1-O2 [1,273(4) Å] bağlarının yakın uzunlukları lokalize tek ve çift bağlardan ziyade delokalize bağlanmayı göstermektedir. O2-C1-O1 bağ açısı [125,2(3)°], serbest asitte var olandan [122,2°] artığı görülmektedir. Yapıdaki açıyla uyumlu değerler, (II) 'de 123,5(2) ve 120,4(2)° (III)' de

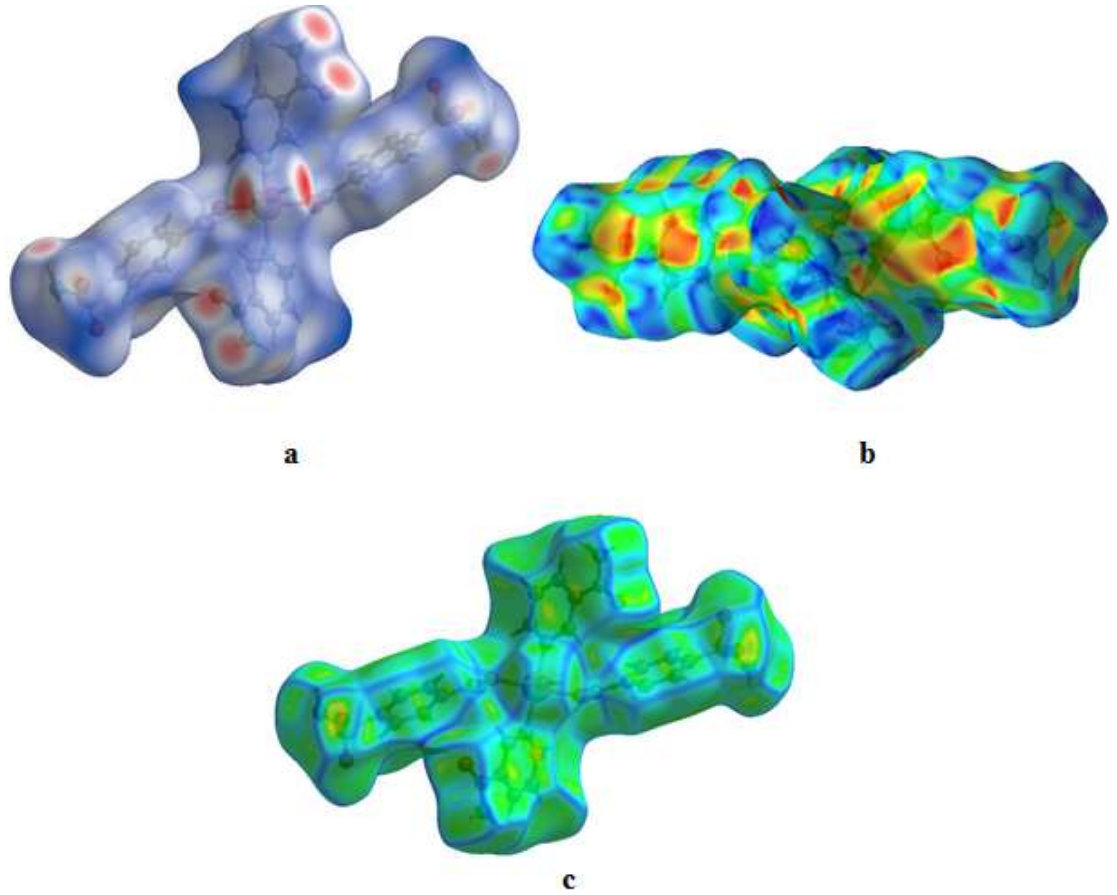
125,2(5)° ve (IV) 'te 124,3(2)° olarak bulunmuştur; benzoat iyonları (III) ve (IV) 'te sadece tek dişli olarak metal atomlarıyla koordine olmaktadır.

SB anyonundaki karboksilat grubu, benzen halkası ve piridin N1/C8-C12 atomları 81.86(12)°'lik dihedral açıya yönelirken, benzen halkasındaki C1/C2-C7 atomları 20.92(17)°'lik dihedral açı oluşturmaktadır.



Şekil 4.3. 1 Nolu Kristal Yapının b Ekseninden Görünümü

O—H_W O_C, N—H_{NA} O_{NA}, N—H_{SB} O_C ve N—H_{SB} O_{SB} (W = su, C = karboksilat, NA = nikotinamid ve SB = 4-sülfamoilbenzoat) hidrojen bağları, $R^2(8)$ ve $R^2(18)$ halka şekillerini çevreleyen kesikli çizgilerle gösterilmiştir. Bu etkileşimlere dahil olmayan H atomları netlik için atılmıştır.



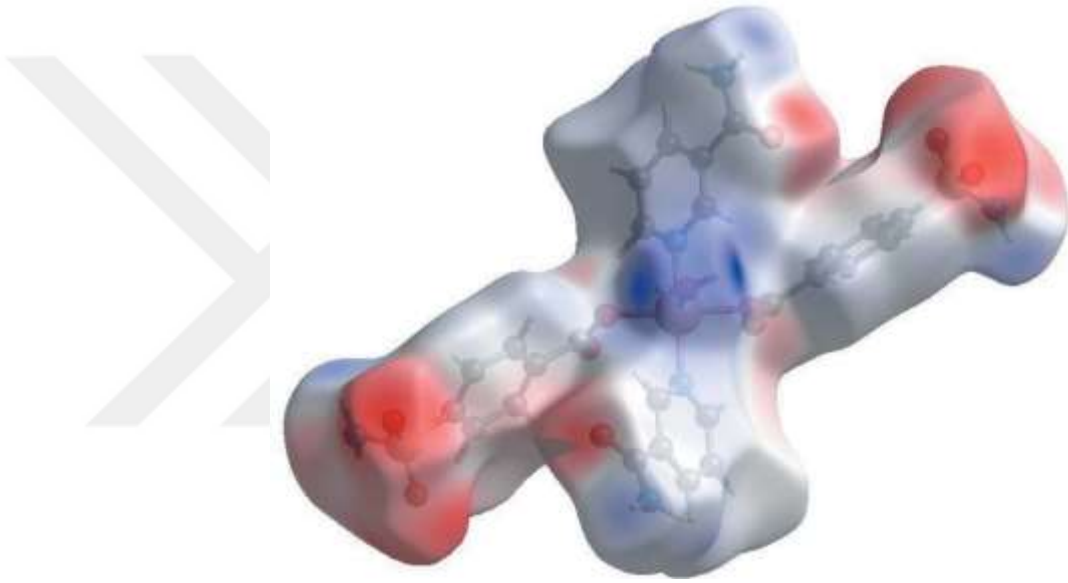
Şekil 4.4. 1 Nolu Kompleksin (a) d_{norm} Haritası, (b) Şekil İndeksi ve (c) Kavislilik Haritası Çizimi

Kristalde, $\text{O}-\text{H}_W \cdots \text{O}_C$, $\text{N}-\text{H}_{\text{NA}} \cdots \text{O}_{\text{NA}}$, $\text{N}-\text{H}_{\text{SB}} \cdots \text{O}_C$ ve $\text{N}-\text{H}_{\text{SB}} \cdots \text{O}_{\text{SB}}$ ($W = \text{su}$, $C = \text{karboksilat}$, $\text{NA} = \text{nikotinamid}$ ve $\text{SB} = 4\text{-(Sülfamoilbenzoat)}$) hidrojen bağları (Tablo 4. 3), üç boyutlu bir yapıda halka motiflerini içeren $R^2(8)$ ve $R^2(18)$ (Şekil 4.3) molekülere bağlanmıştır.

1 nolu kompleksin kristalinde moleküllerarası etkileşimleri görselleştirmek için Crystal Explorer 17,5 kullanılarak bir Hirshfeld yüzeyi (HS) analizi yapılmıştır [47- 50]. 0,7548-1,5398 a.u. aralığında d_{norm} haritasında görülen (Şekil 4.4a) beyaz yüzeyler, Van der Waals yarıçaplarının toplamına eşit mesafelere sahip bağlantıları gösterir, kırmızı ve mavi renkler, sırasıyla Van der Waals yarıçaplarından daha kısa mesafeler (yakın temas içinde) veya daha uzun (farklı temas) gösterir [51]. Kompleksin şekil indeksine bakıldığında bitişik kırmızı ve mavi üçgenlerin varlığı $\pi \cdots \pi$ etkileşimlerinin varlığını göstermektedir (Şekil 4.4b). Kavislilik haritasına bakıldığında yeşil bölgeler düz

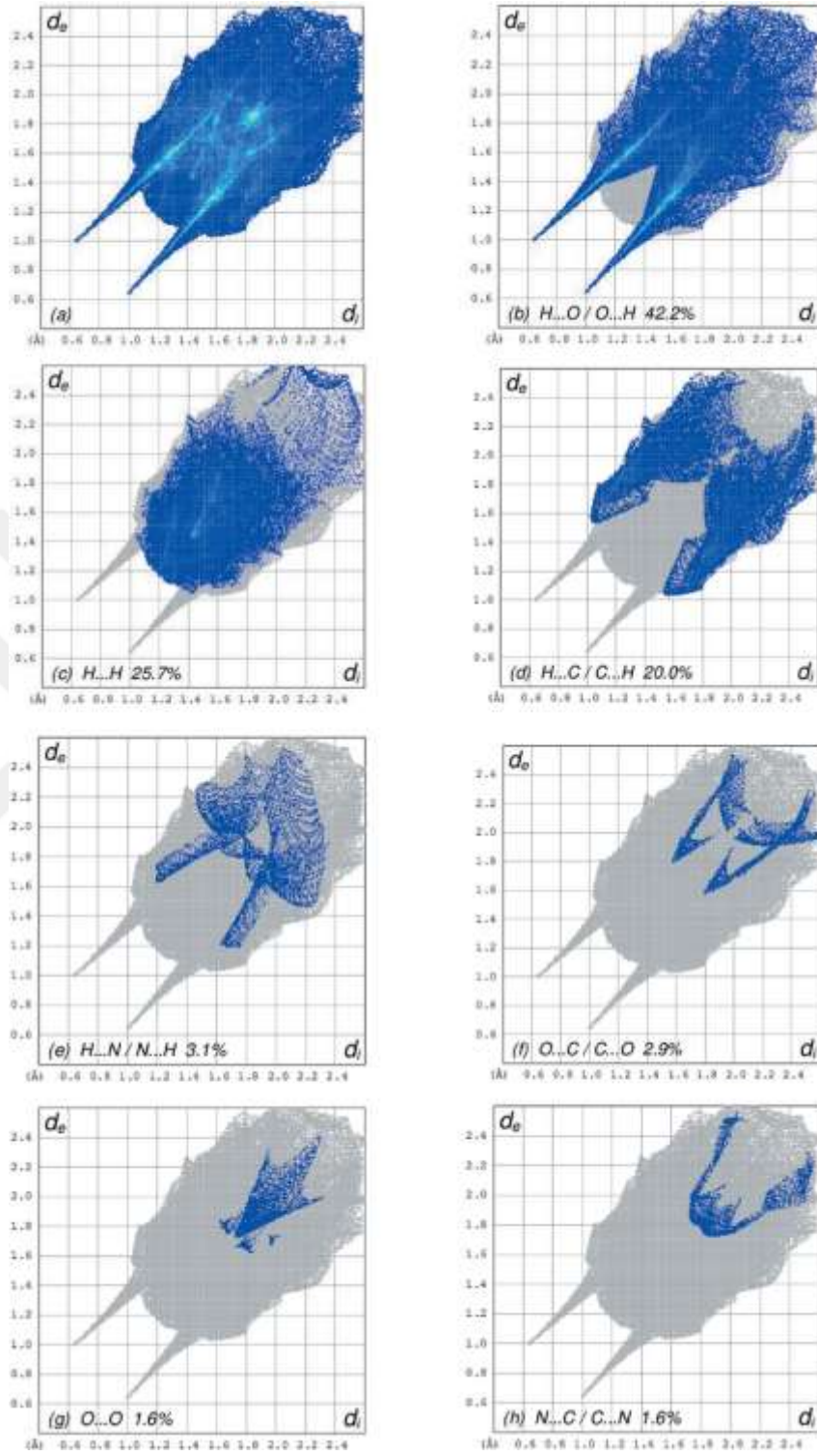
(düzlemsel) bir yüzey alanını belirtirken mavi bölgeler ise eğrilik alanlarını temsil etmektedir (Şekil 4.4c). Kompleksdeki π - π istiflenme etkileşimlerinin varlığı Hirshfeld yüzeyindeki halkaların etrafında bulunan düz bölgelerde görülmektedir.

N—H $\cdots$ O ve O—H $\cdots$ O alıcı ve verici hidrojen bağları sırasıyla, pozitif ve negatif potansiyellere karşılık gelen atomların çevresinde mavi ve kırmızı bölgeler olarak gösterilir. Hidrojen bağlama ve Van der Waals etkileşimi, kristal sarmadaki baskın etkileşimler oluşmaktadır. w-w, C-H $\cdots$ w veya C-H $\cdots$ O önemli bir etkileşim olarak gözlemlenmemiştir.

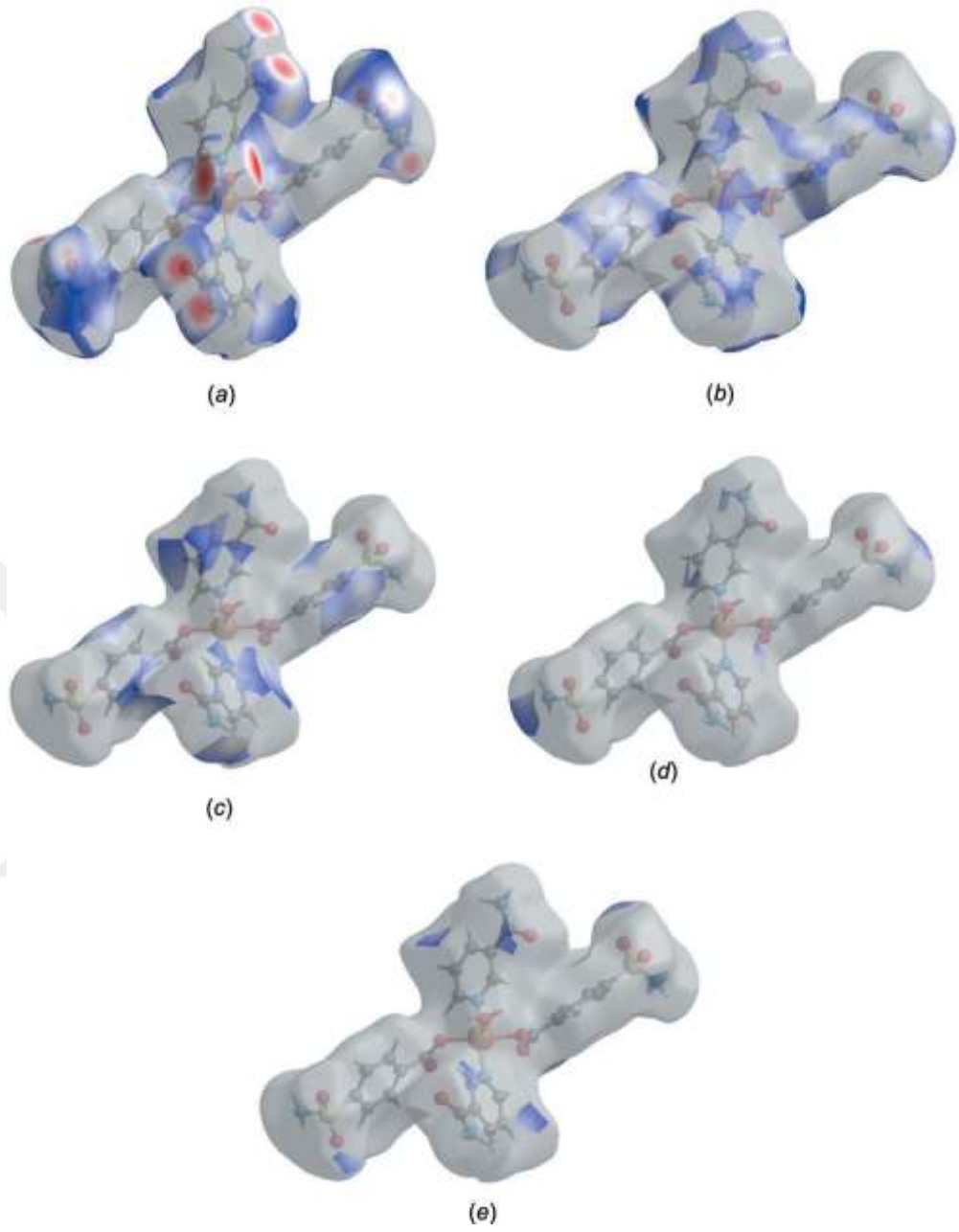


Şekil 4.5. 1 Nolu Kompleksin Üç Boyutlu Hirshfeld Yüzeyinin Görünümü, Elektrostatik Potansiyel Enerjisi Üzerinde, 0.1045 ila 0.2914 Aralığında Çizimi

SB-O1, SB-O4, NA-O5 atomlarına yakın kırmızı parlak lekeler ve hidrojen atomları H21, H31, H32 ve H61'in dominant O—H $\cdots$ O ve N—H $\cdots$ O hidrojen bağlarında dominant alıcı ve verici rolleri gösterir; onlar ayrıca mavi ve kırmızı bölgeler sırasıyla pozitif ve negatif güçleri Şekil 4.5'deki gibi HS üzerinde elektrostatik potansiyellere karşılık gelmektedir [52]. Mavi bölgeler, pozitif elektrostatik potansiyel (hidrojen bağ donörleri), kırmızı bölgeler negatif elektrostatik potansiyeli (hidrojen baği akseptörleri) göstermektedir.



Şekil 4.6. 1 Nolu Kompleksin İki Boyutlu Parmak İzi Grafikler İçin (a) Tüm Etkileşimleri ve (b) $H\cdots O / O\cdots H$, (c) $H\cdots H$, (d) $H\cdots C / C\cdots H$, (e) $H\cdots N / N\cdots H$ (f) $O\cdots C / C\cdots O$, (g) $O\cdots O$ ve (h) $N\cdots C / C\cdots N$ Etkileşimlerini Gösterimi



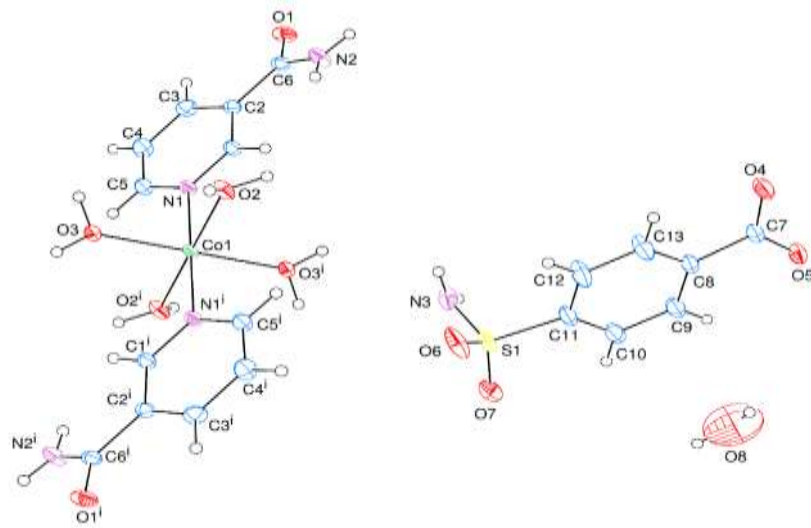
Şekil 4.7. 1 Nolu Kompleksdeki Etkileşimlerin d_{norm} Haritaları, (a) $\text{H}\cdots\text{O}/\text{O}\cdots\text{H}$, (b) $\text{H}\cdots\text{H}$, (c) $\text{H}\cdots\text{C}/\text{C}\cdots\text{H}$, (d) $\text{H}\cdots\text{N}/\text{N}\cdots\text{H}$ ve (e) $\text{O}\cdots\text{C}/\text{C}\cdots\text{O}$ Etkileşimleri

Şekil 4.6'da 1 nolu kompleksin iki boyutlu parmak izi grafiklerinde kompleksdeki moleküllerarası etkileşimler yüzde oranları ile verilmiştir [53]. En önemli etkileşim toplam kütleyle %42,2'lik oranla katkıda bulunan $\text{H}\cdots\text{O}/\text{O}\cdots\text{H}$ 'dir. Sonraki en önemli etkileşimler ise sırasıyla %25,7 ve %20,0'lik oranla katkıda bulunan $\text{H}\cdots\text{H}$ ve $\text{H}\cdots\text{C}/\text{C}\cdots\text{H}$ 'dir. Yapının birleşmesinde katkıda bulunan en zayıf moleküllerarası

etkileşimler ise $H\cdots N/N\cdots H$, $C\cdots O/O\cdots C$, $N\cdots C/C\cdots N$ ve $O\cdots O$ sırasıyla %3,1; %2,9, %1,6 ve %1,6'lık oranlarla katkıda bulunmaktadır. İki boyutlu parmak izi grafiğinde gösterilen güçlü etkileşimler Şekil 4.7'de d_{norm} haritaları verilmiştir.

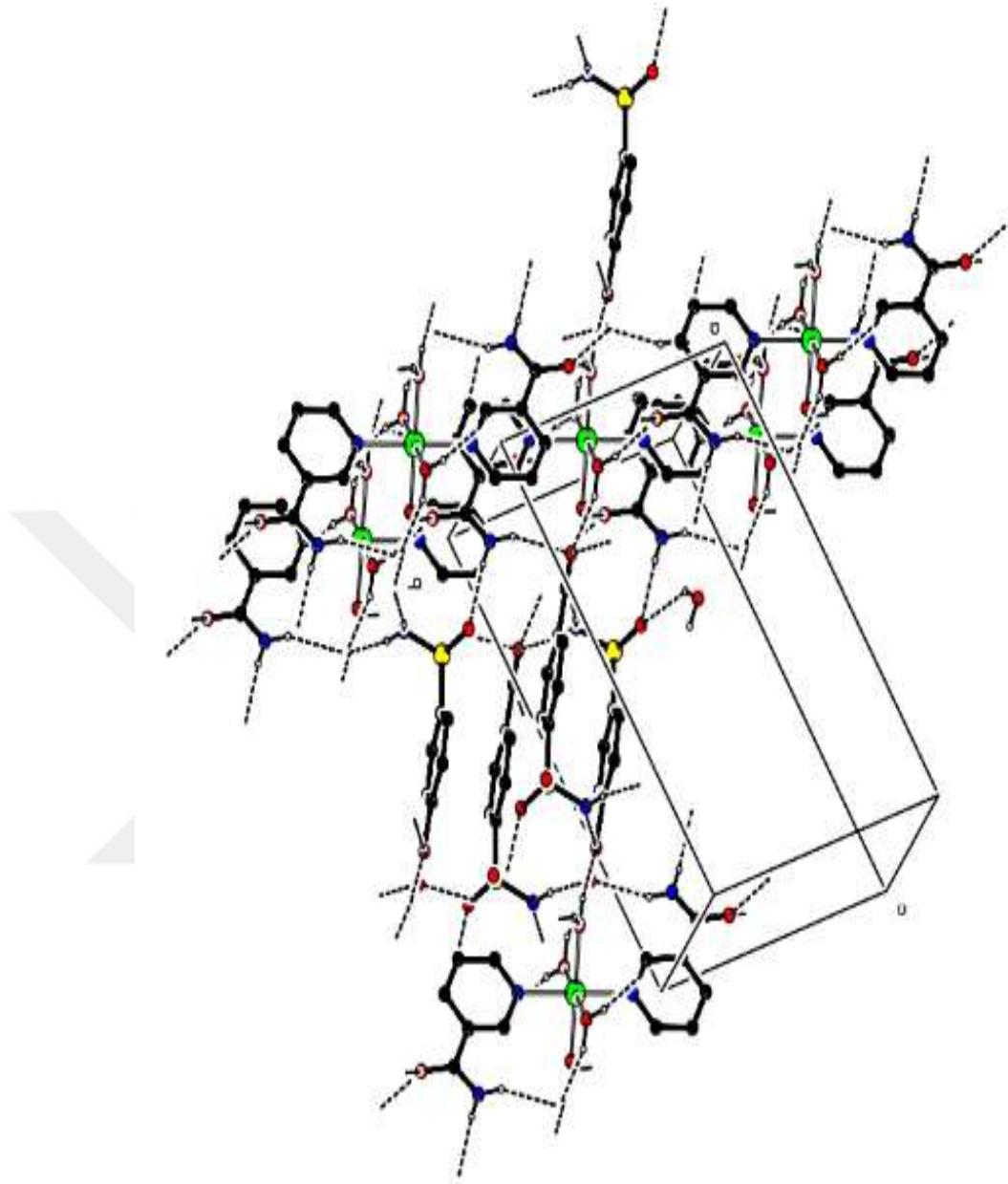
Çok sayıda $H\cdots O/O\cdots H$, $H\cdots H$ ve $H\cdots C/C\cdots H$ etkileşimleri, Van der Waals etkileşimlerinin ve hidrojen bağlarının kristal kafesinde başlıca rollerinin olduğunu göstermektedir [54].

4.2.2. Tetraaquabis(nikotinamid- κN)kobalt(II)bis(4-sülfamoilbenzoat)dihidrat

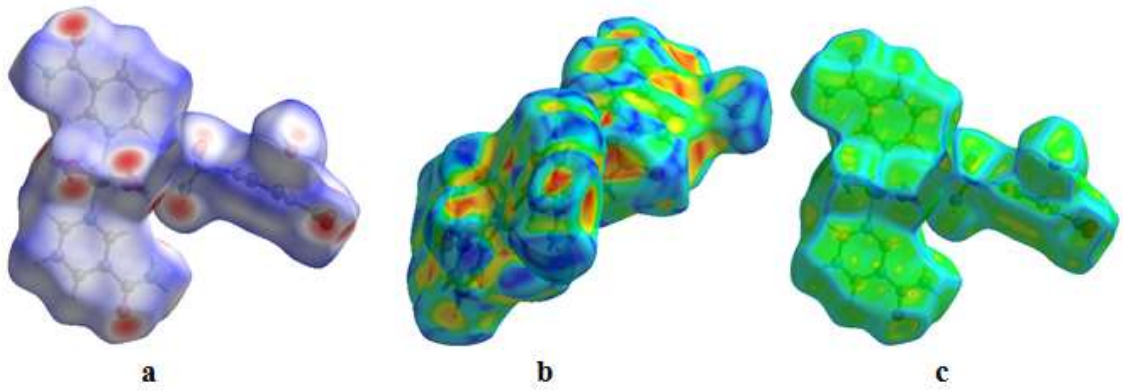


Şekil 4.8. 2 Nolu Kompleksin Moleküler Yapısı

Tek çekirdekli Co(II) kompleks iki NA ligandı ve dört su molekülü ile koordine olmaktadır. Yapıda koordinasyona girmeyen 4-sülfamoilbenzoat anyonu ve iki su molekülü bulunmaktadır. Kompleks merkez atom etrafındaki su moleküllerinden gelen dört oksijen atomu ile kare düzlemsel yapıda iken NA ligandlarından gelen iki azot atomuyla yapı oktahedral geometriyi oluşturmaktadır (Şekil 4.8). Yapıdaki Co—N bağ uzunlukları 2,1748(17) Å dur. Kristal yapıda O—H $\cdots$ O ve N—H $\cdots$ O hidrojen bağları oluşmuştur (Şekil 4.9).

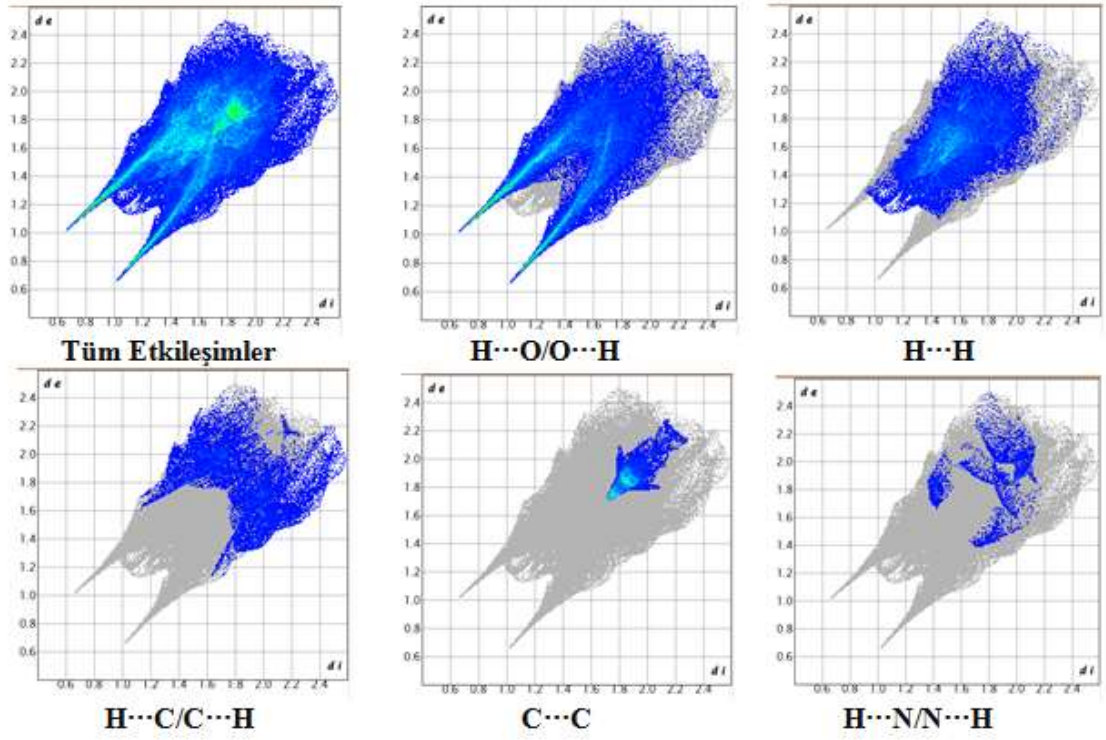


Şekil 4.9. 2 Nolu Kompleksin Moleküllerarası ve Molekül İçi Etkileşimleri



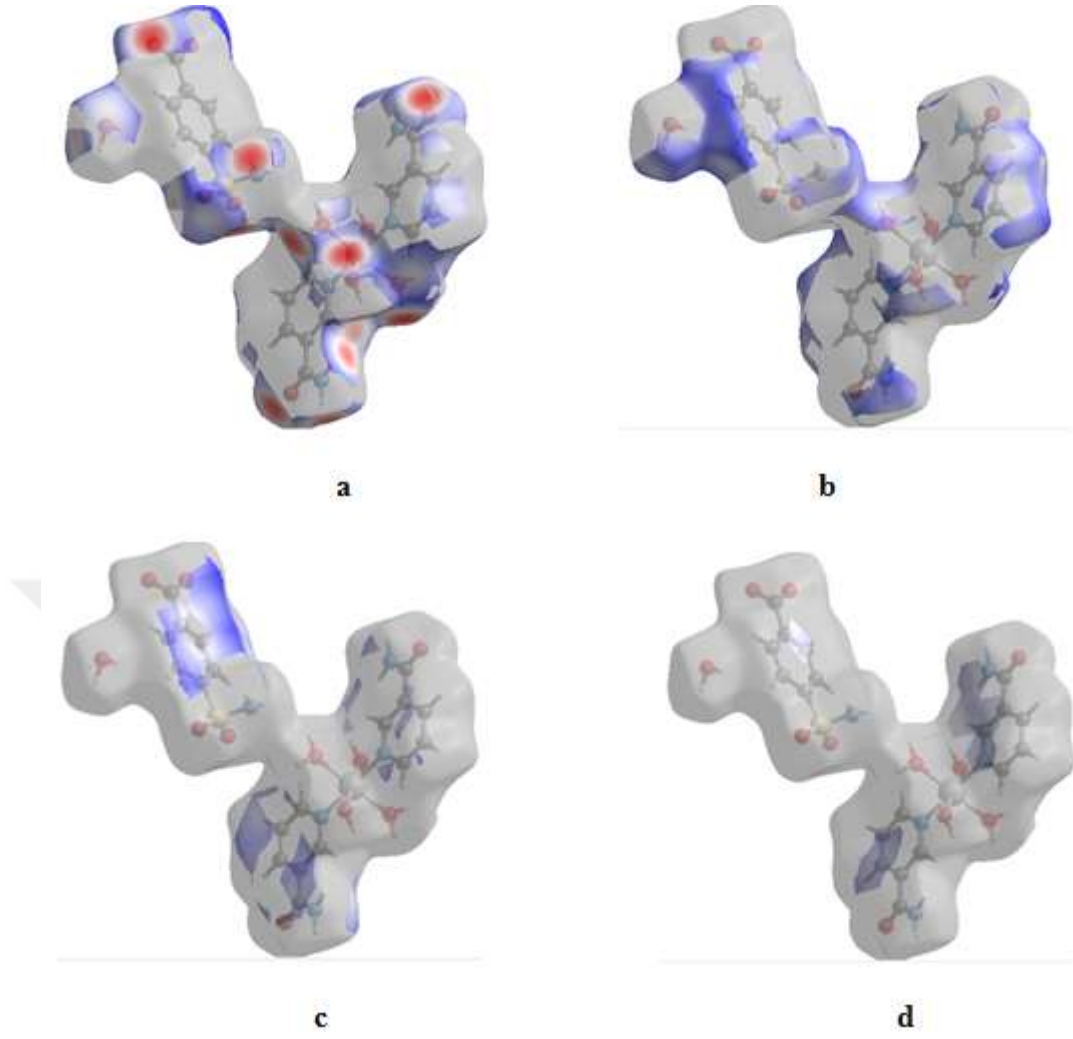
Şekil 4.10. 2 Nolu Kompleksin (a) d_{norm} Haritası, (b) Şekil İndeksi ve (c) Kavislilik Haritası

Şekil 4.10a’da gösterilen d_{norm} haritasında Hirshfeld yüzeyi $-0,7189 - 1,4182$ a.u. aralığında belirlenmiştir. Parlak kırmızı renklerin yakınında bulunan O1, O5, O6, O8 ve H1, H12, H21, H22, H31, H2B, H3B hidrojen atomları verici ve/veya alıcı olarak roller üstlendikleri belirtilmektedir. Kompleksdeki $\pi \cdots \pi$ etkileşimleri Şekil 4.10b’de görülen bitişik kırmızı ve mavi üçgenlerin varlığıyla doğrulanmaktadır. Şekil 4.10c’de Hirshfeld yüzeyindeki halkaların etrafında bulunan düz bölgeler kompleksdeki π - π istiflenme etkileşimlerinin varlığını göstermektedir.



Şekil 4.11. 2 Nolu Kompleksin İki Boyutlu Parmak İzi Grafikleri

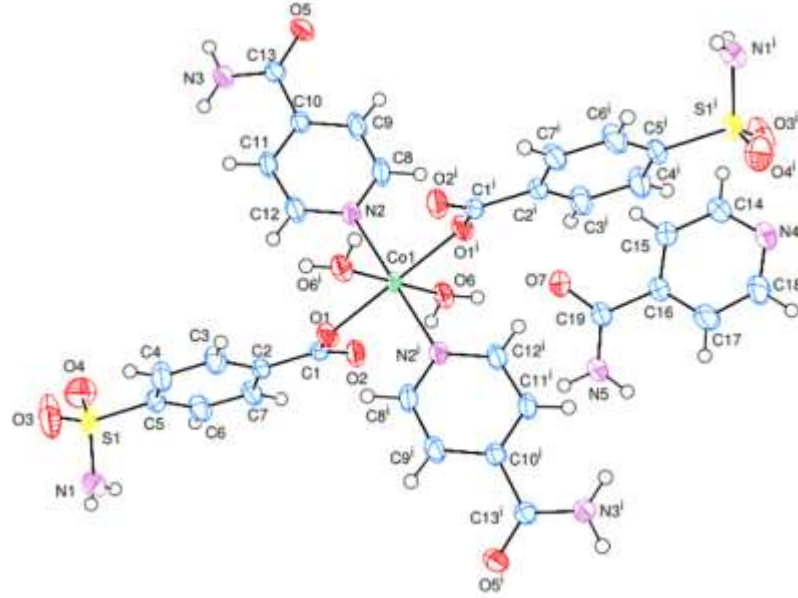
Şekil 4.11’de 2 nolu kompleksin iki boyutlu parmak izi grafiklerinde kompleksdeki moleküllerarası etkileşimler yüzde oranları ile verilmiştir. En önemli etkileşim toplam kütleye %45,1’lik oranla katkıda bulunan $\text{H}\cdots\text{O}/\text{O}\cdots\text{H}$ ’dır. Sonraki en önemli etkileşimler ise sırasıyla %29,3 ve %10,5’lik oranla katkıda bulunan $\text{H}\cdots\text{H}$ ve $\text{H}\cdots\text{C}/\text{C}\cdots\text{H}$ ’dır. Yapının birleşmesinde katkıda bulunan en zayıf moleküllerarası etkileşimler ise $\text{C}\cdots\text{C}$ ve $\text{H}\cdots\text{N}/\text{N}\cdots\text{H}$, sırasıyla %6,4 ve %2,5’luk oranla katkısı bulunmaktadır. Yapıya en fazla katkısı olan $\text{H}\cdots\text{O}/\text{O}\cdots\text{H}$, $\text{H}\cdots\text{H}$, $\text{H}\cdots\text{C}/\text{C}\cdots\text{H}$, $\text{C}\cdots\text{C}$ etkileşimlerinin d_{norm} haritaları Şekil 4.12’de görülmektedir.



Şekil 4.12. 2 Nolu Kompleksdeki Etkileşimlerin d_{norm} Haritaları, (a) $\text{H}\cdots\text{O}/\text{O}\cdots\text{H}$, (b) $\text{H}\cdots\text{H}$, (c) $\text{H}\cdots\text{C}/\text{C}\cdots\text{H}$, (d) $\text{C}\cdots\text{C}$ Etkileşimleri

2 nolu kompleksde Van der Waals ve hidrojen bağ etkileşimleri çok sayıda $\text{H}\cdots\text{O}/\text{O}\cdots\text{H}$, $\text{H}\cdots\text{H}$, $\text{H}\cdots\text{C}/\text{C}\cdots\text{H}$, $\text{C}\cdots\text{C}$ ve $\text{H}\cdots\text{N}/\text{N}\cdots\text{H}$ etkileşimlerinde çok önemli olduğu görülmüştür.

4.2.3. Diaquabis(izonikotinamid- κ N)bis(4-sülfamoilbenzoato- κ O)kobalt(II) bis(izonikotinamid)

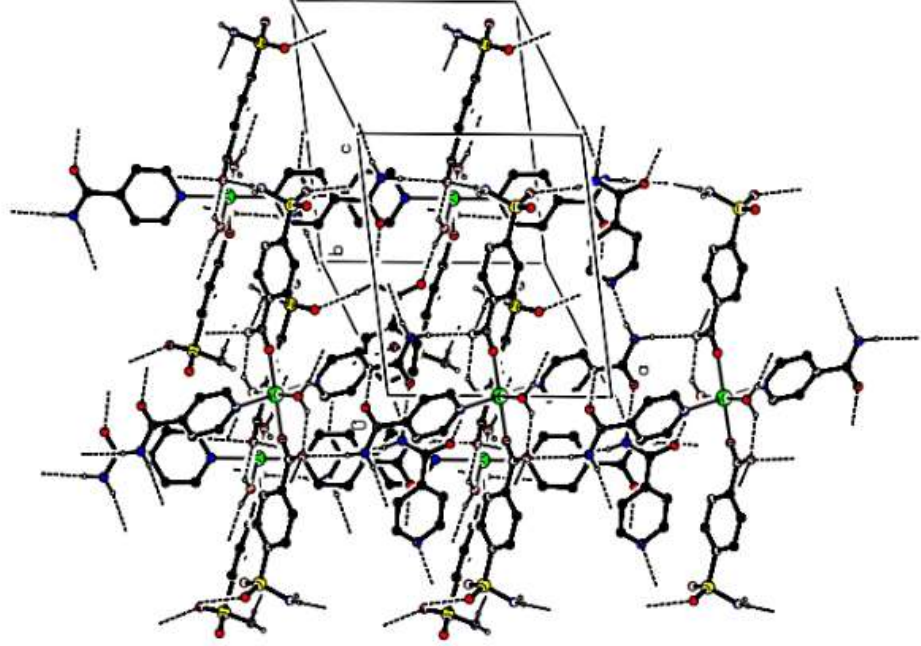


Şekil 4.13. 3 Nolu Kompleksin Moleküler Yapısı

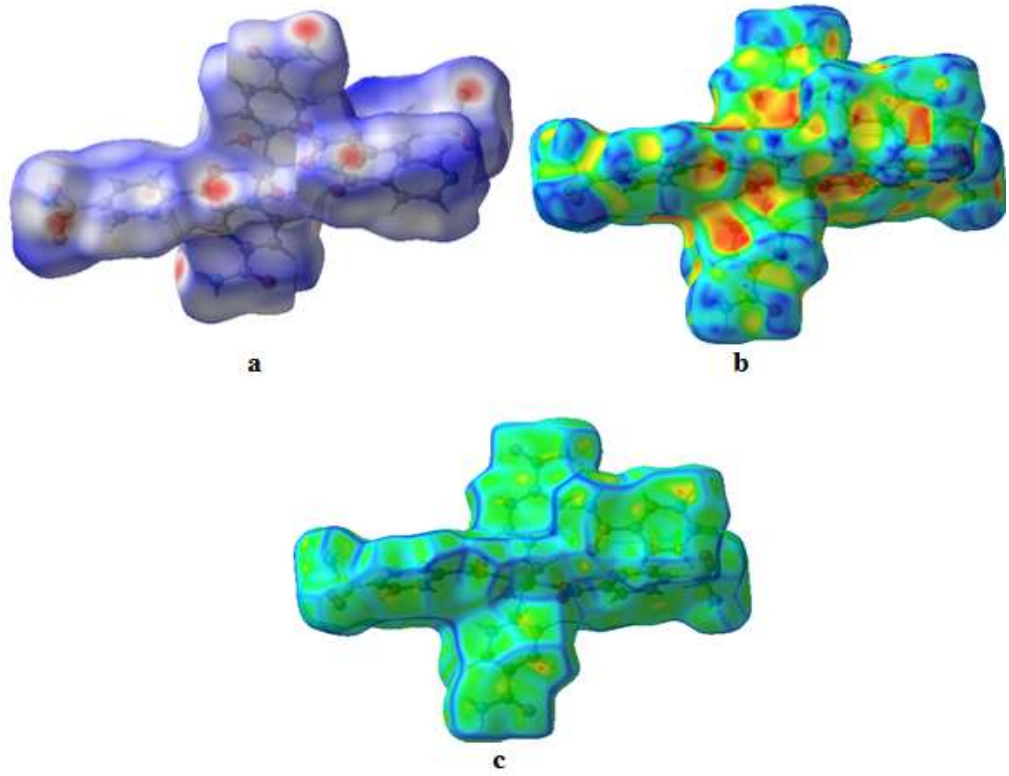
Simetri merkezinde bulunan Co(II) atomu dört oksijen atomu ve iki azot atomu bağlıdır. Dört oksijen atomunu ikisi HSAB anyonlarının karboksilat gruplarından diğer ikisi ise su moleküllerinden gelmektedir. Azot atomları ise İNA ligandının pirindin halkasında bulunmaktadır. Ayrıca yapıda koordinasyona katılmayan İNA molekülü bulunmaktadır. Tüm ligandlar tek dişli olarak bağlanmıştır ve yapı altılı koordinasyona sahiptir (Şekil 4.13.). Tek dişli SB anyonlarının iki karboksilat O atomları [O1 ve O1ⁱ; simetri kodu: (i) x, -y+3/2, z-1/2] ve İNA ligandının iki piridin halkasındaki N atomlarının (N2 ve N2ⁱ) Co atomuna mesafeleri sırasıyla 2,1197 (12) ve 2,1658 (14) Å 'dur, Co atomundan sırasıyla ayrılarak hafif bozulmuş kare düzlem oluşturmaktadır. Co iyonunun etrafındaki temel düzlemin O1—Co1—N2ⁱ [93,32 (5)°], O1ⁱ—Co1— N2ⁱ [86,68 (5)°], N2—Co1—O1 [86,68 (5)°] ve N2—Co1—O1ⁱ [93,32 (5)°] iyonu etrafındaki bağ açılarının toplamı 360° 'dir.

Oktahedral geometriyi, ekvator konumdaki su O atomunun (O6 ve O6ⁱ) 2,1145(14) Å'lık mesafesiyle tamamlanmaktadır.

Karboksilat gruplarındaki C1-O1 [1,294(2) Å] ve C1-O2 [1,294(2) Å] bağlarının yakın uzunlukları lokalize tek ve çift bağlardan ziyade delokalize bağlanmayı göstermektedir. O2-C1-O1 bağ açısı [125,97(15)°], serbest asitte var olandan [122,2°] artığı görülmektedir. (Tablo 4. 10).

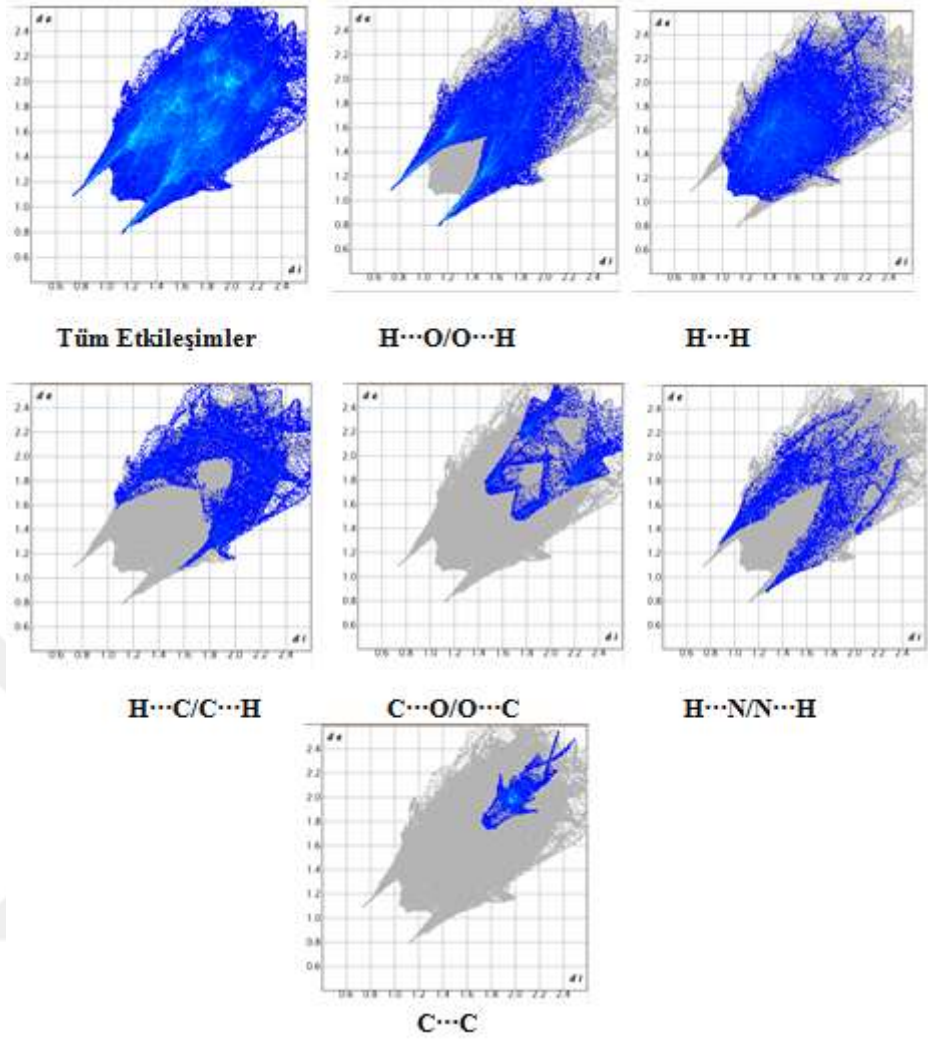


Şekil 4.14. 3 Nolu Kompleksin Hidrojen Bağ Etkileşimlerinin Moleküllerarası ve Molekül İçi Gösterimi



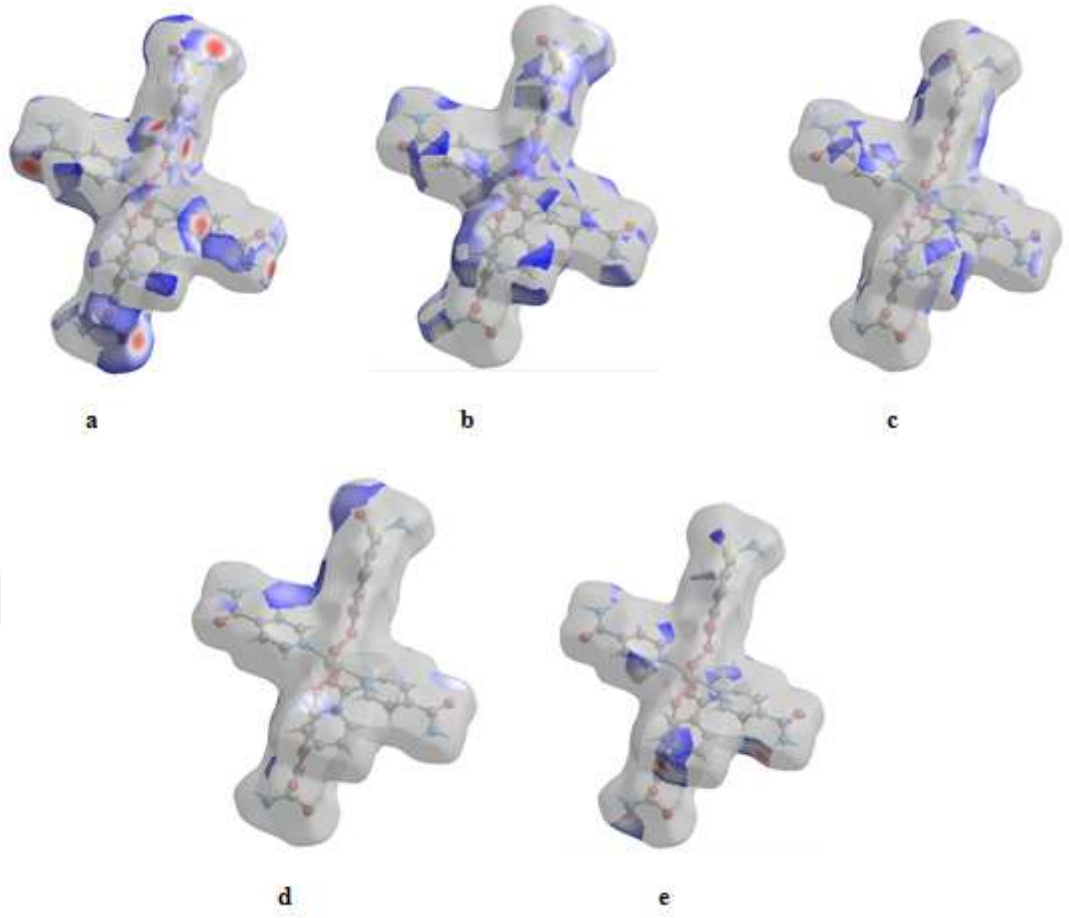
Şekil 4.15. 3 Nolu Kompleksin (a) d_{norm} Haritası, (b) Şekil İndeksi ve (c) Kavislilik Haritası

Kompleksin d_{norm} haritasında çizilen Hirshfeld yüzeyi -0,5932 – 1,2846 a.u. aralığında belirlenmiştir (Şekil 4.15a). Parlak kırmızı renklerin yakınında bulunan O1, O2, O4, O5 ve H1A, H3A, H5B, H12, H18 hidrojen atomları verici ve/veya alıcı olarak roller üstlendikleri belirtilmektedir. Kompleksin şekil indeksi haritasında bitişik kırmızı ve mavi üçgenlerin varlığı $\pi \cdots \pi$ etkileşimlerinin olduğunu göstermektedir (Şekil 4.15b). Bu kompleksin kavislilik haritasındaki geniş yeşil bölgeler düz bir yüzey alanını gösterirken, mavi bölgeler kavisli alanları göstermektedir (Şekil 4.15c).



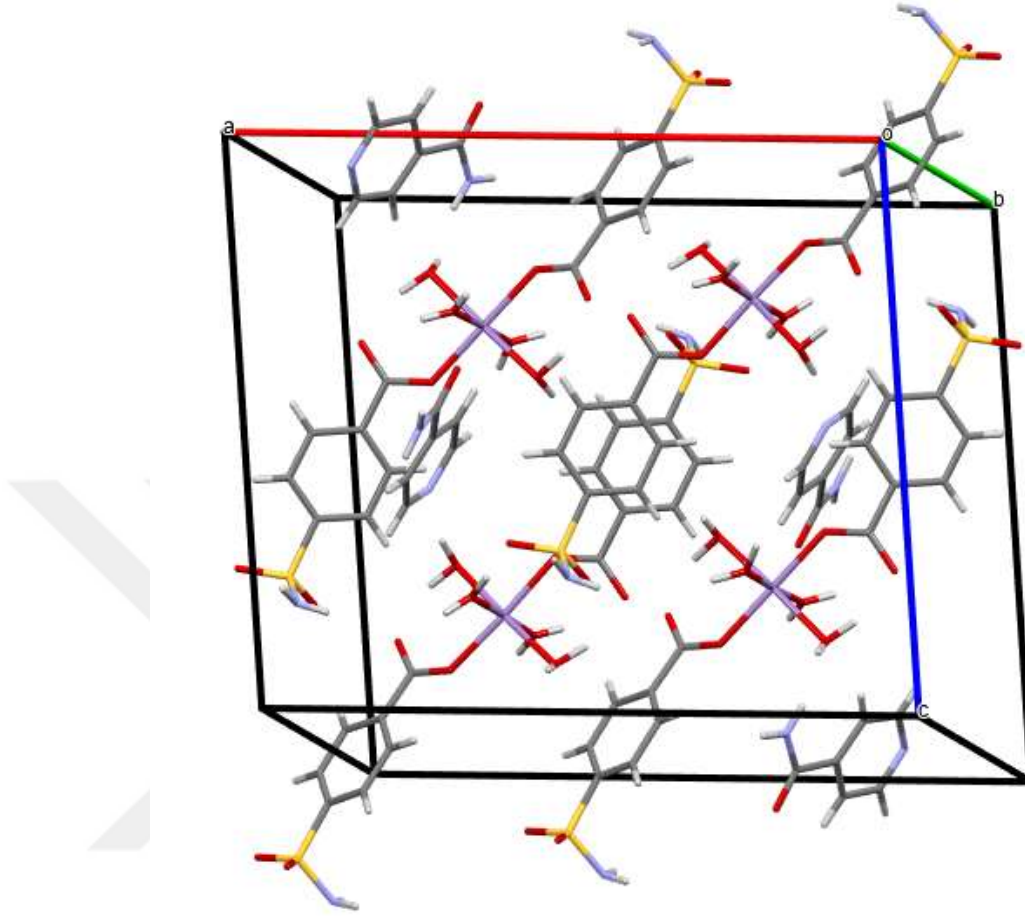
Şekil 4.16. 3 Nolu Kompleksin İki Boyutlu Parmak İzi Grafikleri

3 nolu kompleksin iki boyutlu parmak izi grafiğine bakıldığında en önemli etkileşim toplam kütleye %31,7'lik oranla katkıda bulunan $\text{H}\cdots\text{O}/\text{O}\cdots\text{H}$ 'dır. Sonraki en önemli etkileşimler ise sırasıyla %31,1 ve %15,8'lik oranla katkıda bulunan $\text{H}\cdots\text{H}$ ve $\text{H}\cdots\text{C}/\text{C}\cdots\text{H}$ 'dir. Yapının birleşmesinde katkıda bulunan en zayıf moleküllerarası etkileşimler ise $\text{C}\cdots\text{O}/\text{O}\cdots\text{C}$, $\text{H}\cdots\text{N}/\text{N}\cdots\text{H}$ ve $\text{C}\cdots\text{C}$, sırasıyla %7,5; %7,2 ve %4'lük oranlarla katkıda bulunmaktadırlar (Şekil 4.16). $\text{H}\cdots\text{O}/\text{O}\cdots\text{H}$, $\text{H}\cdots\text{H}$, $\text{H}\cdots\text{C}/\text{C}\cdots\text{H}$, $\text{C}\cdots\text{O}/\text{O}\cdots\text{C}$ ve $\text{H}\cdots\text{N}/\text{N}\cdots\text{H}$ etkileşimlerinin d_{norm} haritaları Şekil 4.17'de verilmiştir.



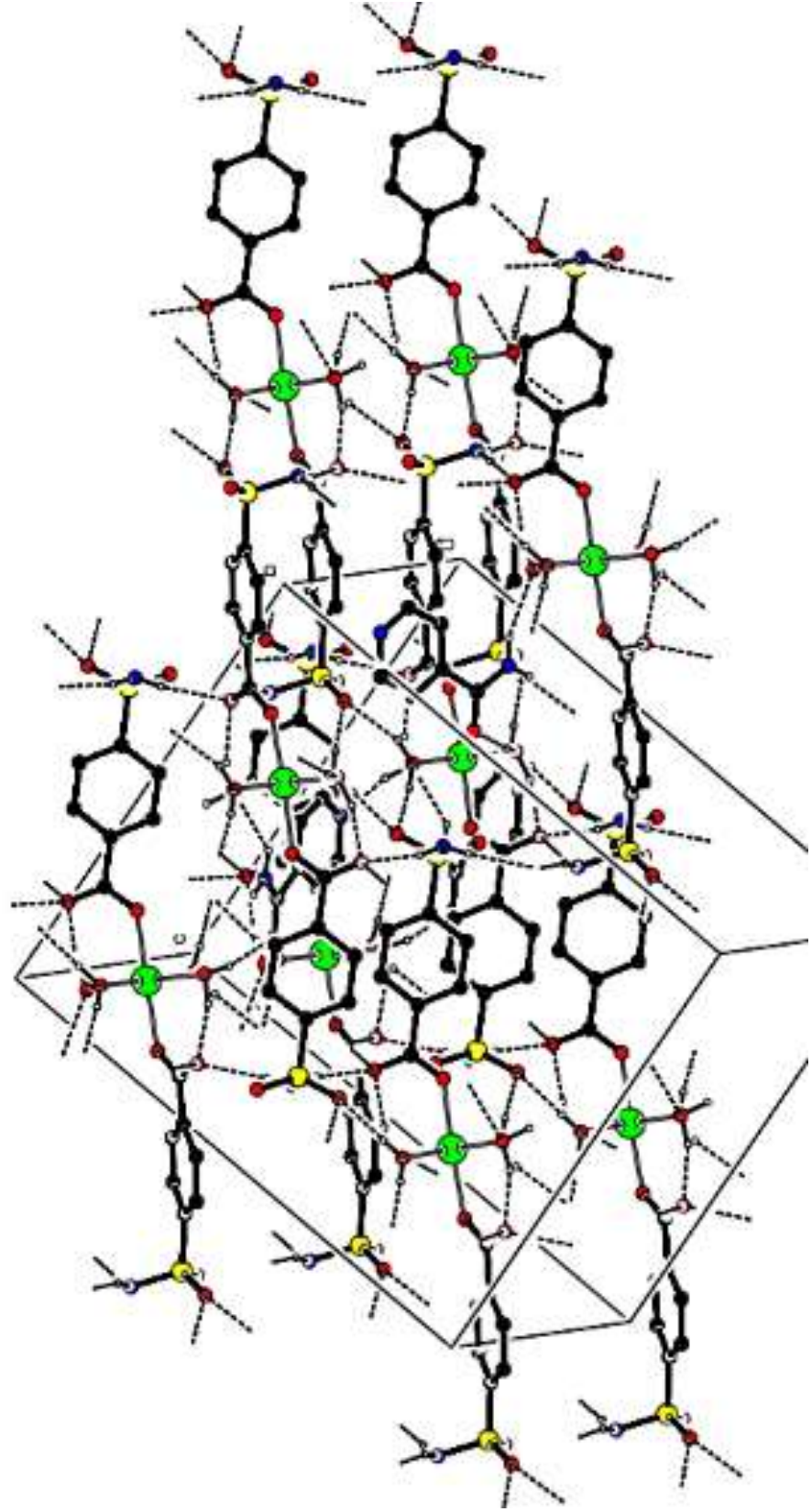
Şekil 4.17. 3 Nolu Kompleksdeki Etkileşimlerin d_{norm} Haritaları, (a) $\text{H}\cdots\text{O}/\text{O}\cdots\text{H}$, (b) $\text{H}\cdots\text{H}$, (c) $\text{H}\cdots\text{C}/\text{C}\cdots\text{H}$, (d) $\text{C}\cdots\text{O}/\text{O}\cdots\text{C}$ ve (e) $\text{H}\cdots\text{N}/\text{N}\cdots\text{H}$ Etkileşimleri

4.2.4. Tetraaquabis(4-sülfamoilbenzoato)mangan(II)izonikotinamid

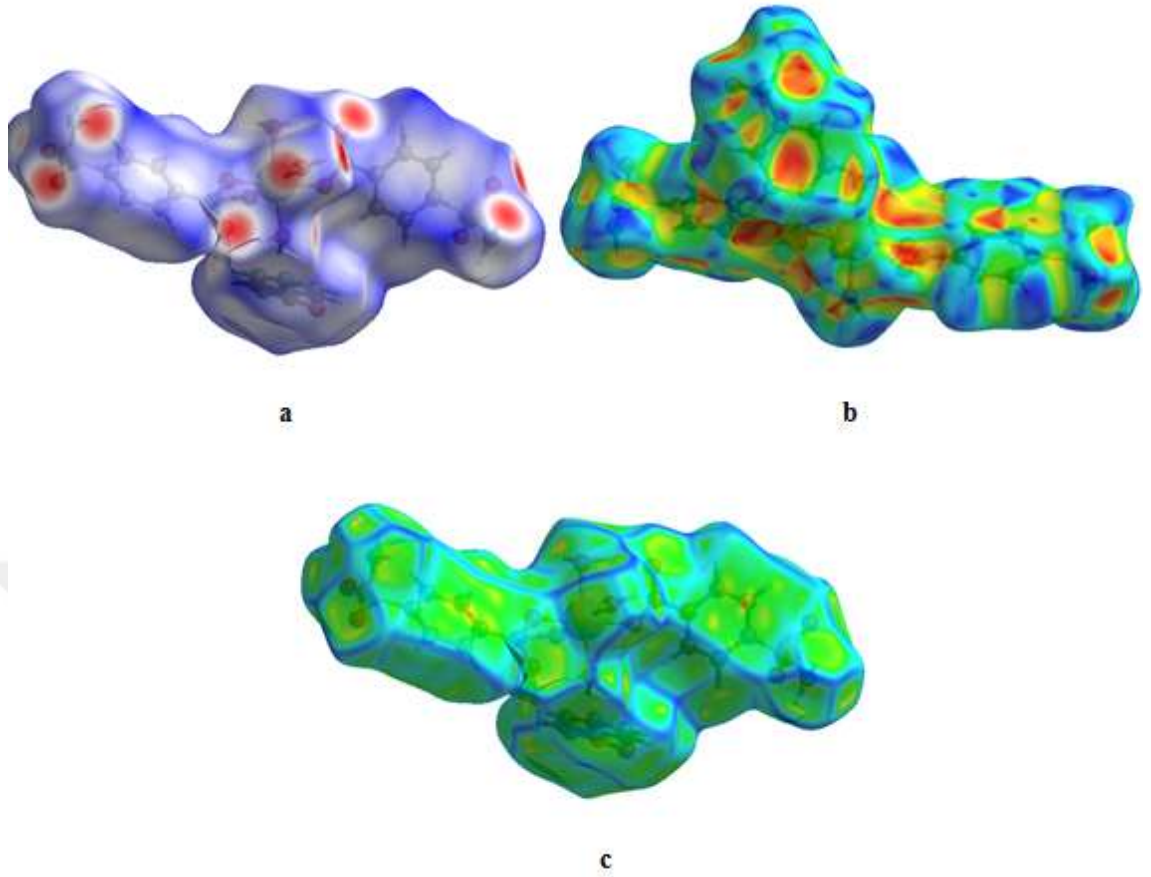


Şekil 4.18. 4 Nolu Kompleksin Moleküler Yapısı

Kompleksinde koordinasyona katılan iki SB anyonu ile dört su molekülü bulunmaktadır. Ayrıca yapıda koordinasyona girmeyen bir molekül İNA bulunmaktadır. Mn(II) merkez atomuna altı oksijen bağlanmıştır, bunların ikisi SB anyonunun karboksilat gruplarından, dördü ise su moleküllerinden gelmektedir. Tüm ligantlar tekdişli olup oktahedral geometride asimetric bir yapıdadır (Şekil 4.18). Bağ uzunlukları Mn1—O1 [2,1337(17)Å] ve Mn1—O5 [2,1270(17)Å], C1—O1 [1,263(3)Å], C1—O2 [1,261(3)Å], C8—O5 [1,263(3)Å], C8—O6 [1,260(3)Å]'dır (Tablo 4.12). Hidrojen bağları N—H $\cdots$ O, O—H $\cdots$ O ve O—H $\cdots$ N bulunmaktadır.

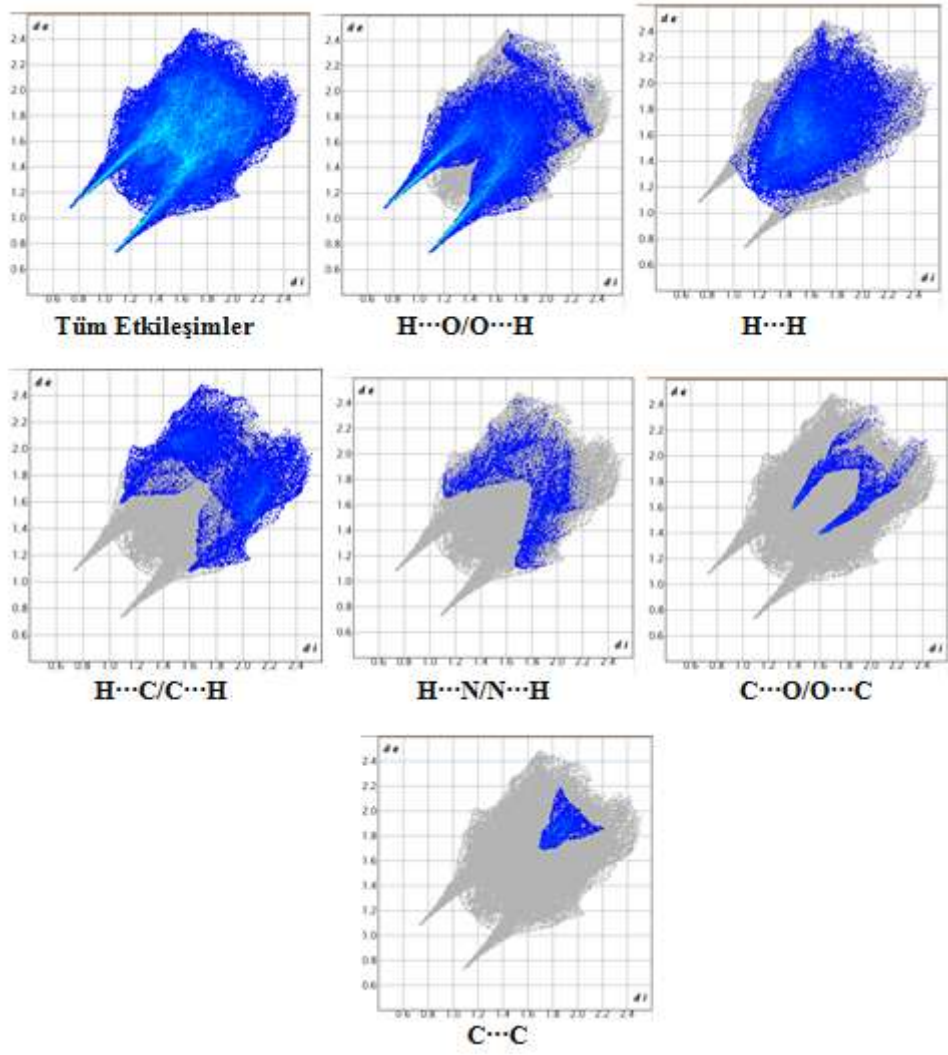


Şekil 4.19. 4 Nolu Kompleksin Hidrojen Bağı Etkileşimler



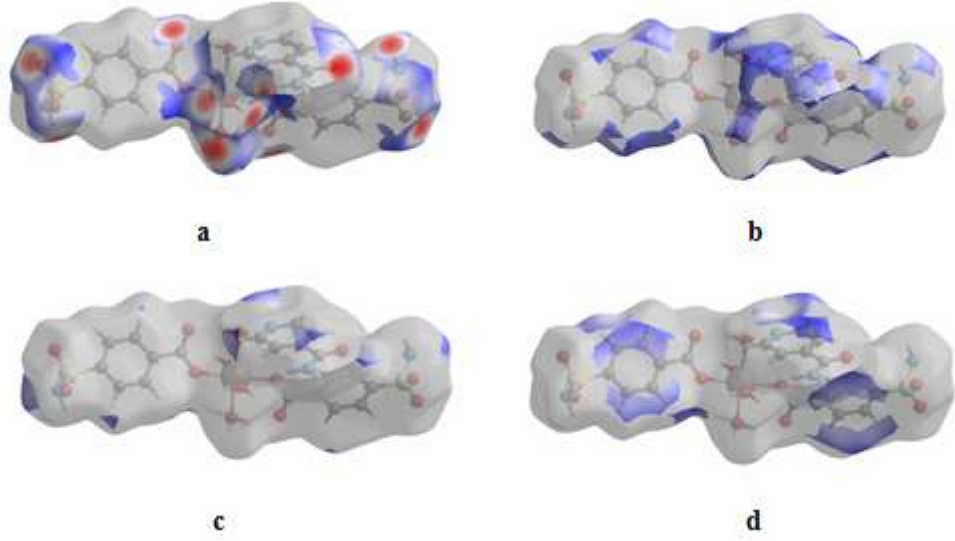
Şekil 4.20. 4 Nolu Kompleksin (a) d_{norm} Haritası, (b) Şekil İndeksi ve (c) Kavislilik Haritası

4 nolu kompleksin Hirshfeld yüzeyinin d_{norm} haritası -0,5998 – 1,2451 a.u. arasında belirlenmiştir (Şekil 4.20a). Parlak kırmızı renklerin yakınında bulunan O1, O2, O4, O6, O8, O13 ve H10, H22, H12A, H102, H112 hidrojen atomları verici ve/veya alıcı olarak roller üstlendikleri belirtilmektedir. Kompleksin şekil indeksine bakıldığında bitişik kırmızı ve mavi üçgenlerin varlığı $\pi \cdots \pi$ etkileşimlerinin olduğunu doğrulamaktadır (Şekil 4.20b). Kavislilik haritasına bakıldığında yeşil bölgeler düz (düzlemsel) bir yüzey alanını belirtirken mavi bölgeler ise eğrilik alanlarını temsil etmektedir (Şekil 4.20c).



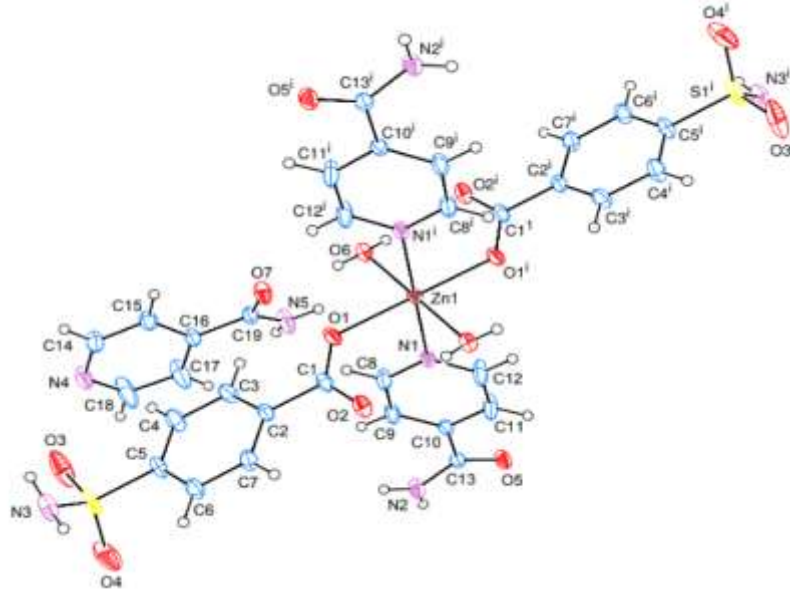
Şekil 4.21. 4 Nolu Kompleksin İki Boyutlu Parmak İzi Grafikleri

Şekil 4.21’de 4 nolu kompleksin iki boyutlu parmak izi grafiklerinde kompleksdeki moleküllerarası etkileşimler yüzde oranları ile verilmiştir. En önemli etkileşim toplam kütleye %40,1’lik oranla katkıda bulunan $\text{H}\cdots\text{O}/\text{O}\cdots\text{H}$ ’dır. Sonraki en önemli etkileşimler ise sırasıyla %30,2 ve %16,2’lik oranla katkıda bulunan $\text{H}\cdots\text{H}$ ve $\text{H}\cdots\text{C}/\text{C}\cdots\text{H}$ ’dır. Yapının birleşmesinde katkıda bulunan en zayıf moleküllerarası etkileşimler ise $\text{H}\cdots\text{N}/\text{N}\cdots\text{H}$, $\text{C}\cdots\text{O}/\text{O}\cdots\text{C}$ ve $\text{C}\cdots\text{C}$, sırasıyla %5,1; %3,2 ve %3,2’lik oranlarla katkıda bulunmaktadır. Kompleksdeki moleküllerarası etkileşimlerin d_{norm} haritaları Şekil 4.22’de verilmiştir.



Şekil 4.22. 4 nolu Kompleksdeki Etkileşimlerin d_{norm} Haritaları, (a) $\text{H}\cdots\text{O}/\text{O}\cdots\text{H}$, (b) $\text{H}\cdots\text{H}$, (c) $\text{H}\cdots\text{C}/\text{C}\cdots\text{H}$, (d) $\text{H}\cdots\text{N}/\text{N}\cdots\text{H}$ etkileşimleri

4.2.5. Diaquabis(izonikotinamid)bis(4-sülfamoilbenzoato)çinko(II) bis(izonikotinamid)



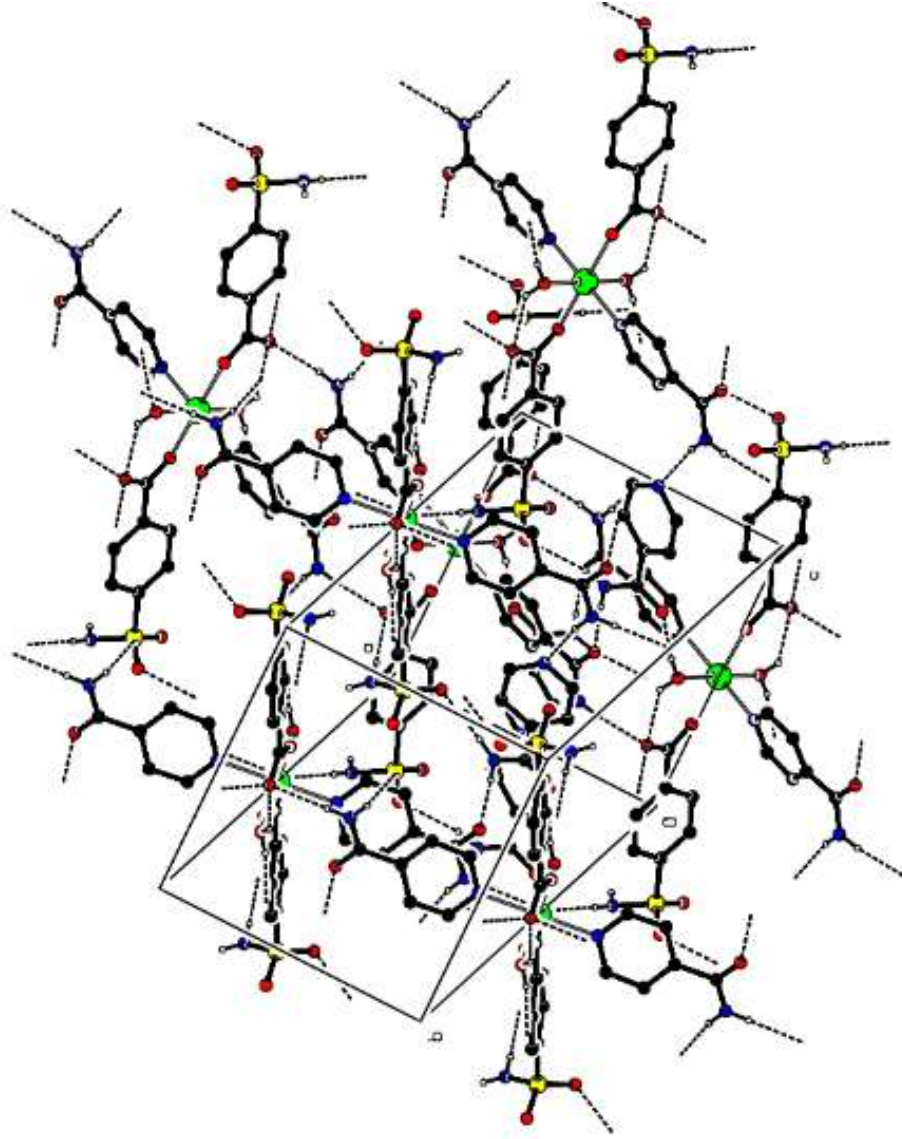
Şekil 4.23. 5 Nolu Kompleksin Moleküler Yapısı

Simetri merkezinde bulunan Zn(II) atomu dört oksijen atomu ve iki azot atomu bağlıdır. Dört oksijen atomunu ikisi SB anyonlarının karboksilat gruplarından diğer ikisi ise su moleküllerinden gelmektedir. Azot atomları ise İNA ligandının pirindin

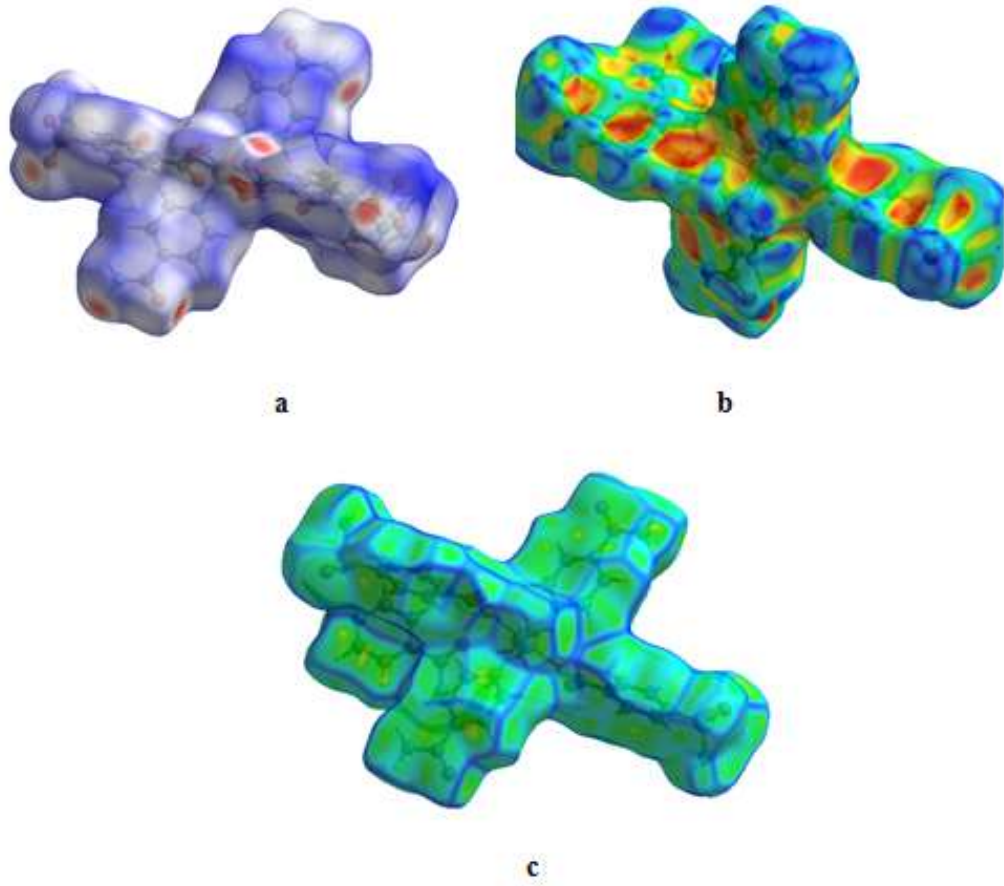
halkasında gelmektedir. Ayrıca yapıda koordinasyona katılmayan İNA molekülü bulunmaktadır. Tüm ligandlar tek dişli olarak bağlanmıştır ve oktahedral yapıya sahiptir (Şekil 4.23). Tek dişli SB anyonlarının iki karboksilat O atomları [O1 ve O1ⁱ; simetri kodu: (i) -x, -y+1, -z] ve İNA ligandının iki piridin halkasındaki N atomlarının (N1 ve N1ⁱ) Zn atomuna mesafeleri sırasıyla 2,1294 (12) ve 2,1558 (15) Å 'dur. Zn atomundan sırasıyla ayrılarak hafif bozulmuş kare düzlem oluşturmaktadır. Zn iyonunun etrafındaki temel düzlemin O1— Zn1—N1ⁱ [92,66 (5)°], O1ⁱ— Zn1— N1ⁱ [87,34 (5)°], N1—Zn1—O1 [87,34 (5)°] ve N1— Zn1—O1ⁱ [92,66 (5)°] iyonu etrafındaki bağ açılarının toplamı 360° 'dir. Bağ açılarında sapma görülmemektedir.

Oktahedral geometriyi, ekvator konumdaki su O atomunun (O6 ve O6ⁱ) 2,1215 (15) Å'lık mesafesiyle tamamlanmaktadır.

Karboksilat gruplarındaki C1—O1 [1,258(2) Å°] ve C1—O2 [1,256(2) Å°] bağlarının yakın uzunlukları lokalize tek ve çift bağlardan ziyade delokalize bağlanmayı göstermektedir. O2—C1—O1 bağ açısı [125,87(16)°], serbest asitte var olandan [122,2°] artığı görülmektedir (Tablo 4.16). Kristalde N—H···O, N—H···N ve O—H···O hidrojen bağları içermektedir (Tablo 4. 17).

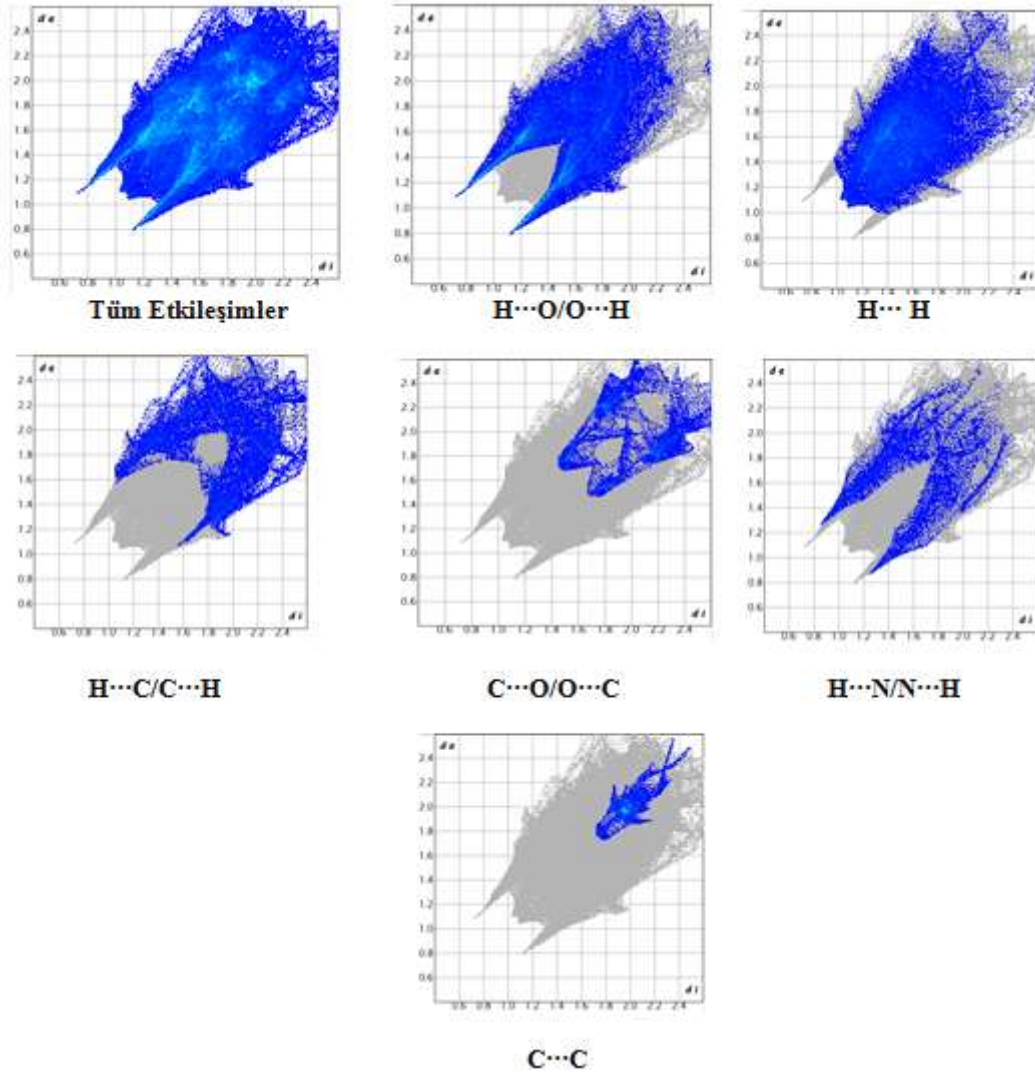


Şekil 4.24. 5 Nolu Kompleksdeki Hidrojen Bağlarının Gösterimi



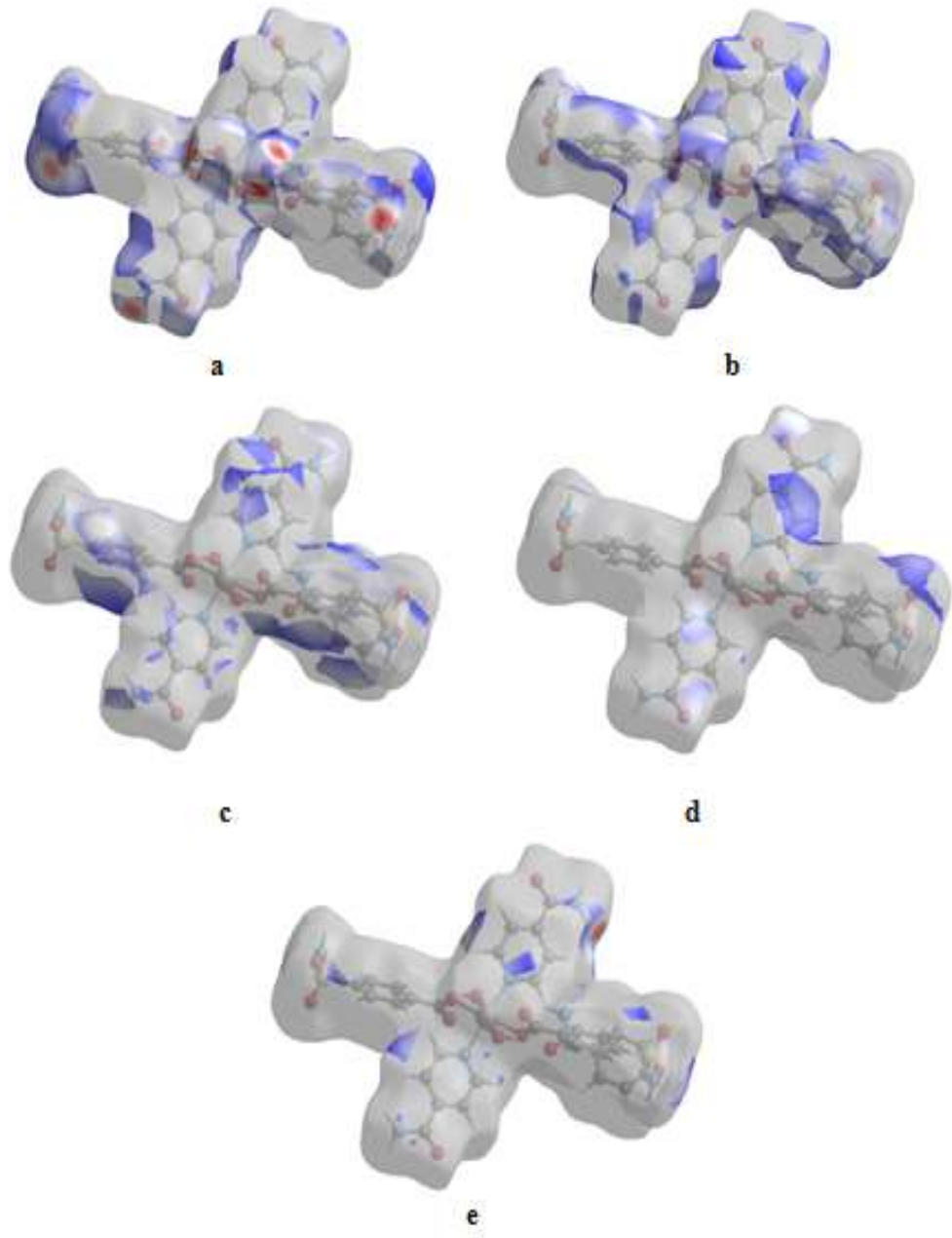
Şekil 4.25. 5 Nolu Kompleksin (a) d_{norm} Haritası, (b) Şekil İndeksi ve (c) Kavislilik Haritası

Hirshfeld yüzeyinin d_{norm} haritası -0,6037– 1,2652 a.u. arasında belirlenmiştir (Şekil 4.25a). Parlak kırmızı renklerin yakınında bulunan O1, O3, O4, O5 ve H3, H4, H8, H21, H68 hidrojen atomları verici ve/veya alıcı olarak roller üstlendikleri belirtilmektedir. Kompleksin şekil indeksine bakıldığında bitişik kırmızı ve mavi üçgenlerin varlığı $\pi \cdots \pi$ etkileşimlerinin olduğunu göstermektedir (Şekil 4.25b). Kavislilik haritasına incelendiğinde yeşil bölgeler düz (düzlemsel) bir yüzey alanını belirtirken mavi bölgeler ise eğrilik alanlarını temsil etmektedir (Şekil 4.25c).



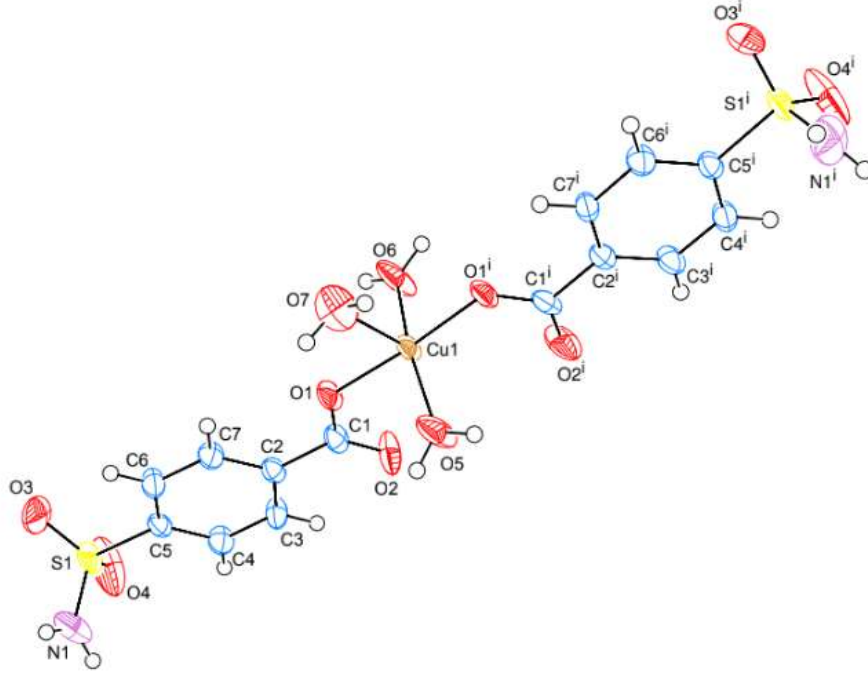
Şekil 4.26. 5 Nolu Kompleksin İki Boyutlu Parmak İzi Grafikleri

Şekil 4.26'da 5 nolu kompleksin iki boyutlu parmak izi grafiklerinde kompleksdeki moleküllerarası etkileşimler yüzde oranları ile verilmiştir. En önemli etkileşim toplam kütleye %31,8'lik oranla katkıda bulunan $\text{H}\cdots\text{O}/\text{O}\cdots\text{H}$ 'dır. Sonraki en önemli etkileşimler ise sırasıyla %31,0 ve %15,7'lik oranla katkıda bulunan $\text{H}\cdots\text{H}$ ve $\text{H}\cdots\text{C}/\text{C}\cdots\text{H}$ 'dir. Yapının birleşmesinde katkıda bulunan en zayıf moleküllerarası etkileşimler ise $\text{C}\cdots\text{O}/\text{O}\cdots\text{C}$, $\text{H}\cdots\text{N}/\text{N}\cdots\text{H}$ ve $\text{C}\cdots\text{C}$, sırasıyla %7,5; %7,3 ve %4,1'lik oranlarla katkıda bulunmaktadır. Yapıya en fazla katkıda bulunan $\text{H}\cdots\text{O}/\text{O}\cdots\text{H}$, $\text{H}\cdots\text{H}$, $\text{H}\cdots\text{C}/\text{C}\cdots\text{H}$, $\text{C}\cdots\text{O}/\text{O}\cdots\text{C}$ ve $\text{H}\cdots\text{N}/\text{N}\cdots\text{H}$ etkileşimlerinin d_{norm} haritası Şekil 4.26'da görülmektedir.



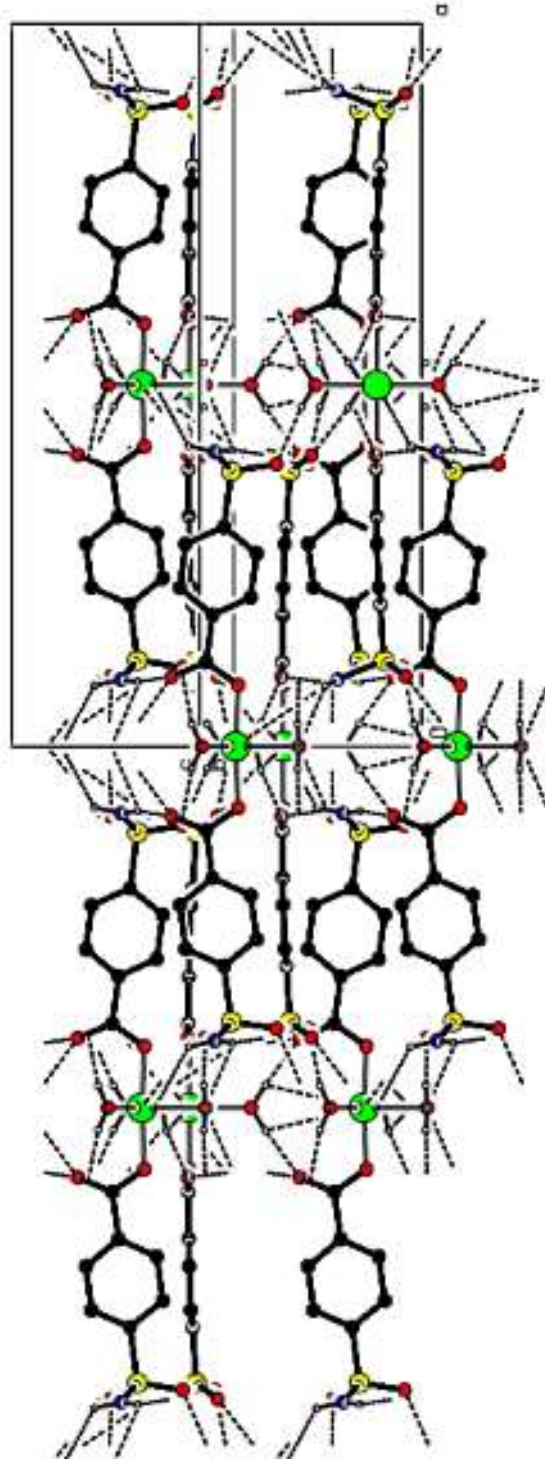
Şekil 4.27. 5 Nolu Kompleksdeki Etkileşimlerin d_{norm} Haritaları, (a) $\text{H}\cdots\text{O}/\text{O}\cdots\text{H}$, (b) $\text{H}\cdots\text{H}$, (c) $\text{H}\cdots\text{C}/\text{C}\cdots\text{H}$, (d) $\text{C}\cdots\text{O}/\text{O}\cdots\text{C}$ (e) $\text{H}\cdots\text{N}/\text{N}\cdots\text{H}$ Etkileşimleri

4.2.6. Triaquabis(4-sülfamoilbenzoato)bakır(II)

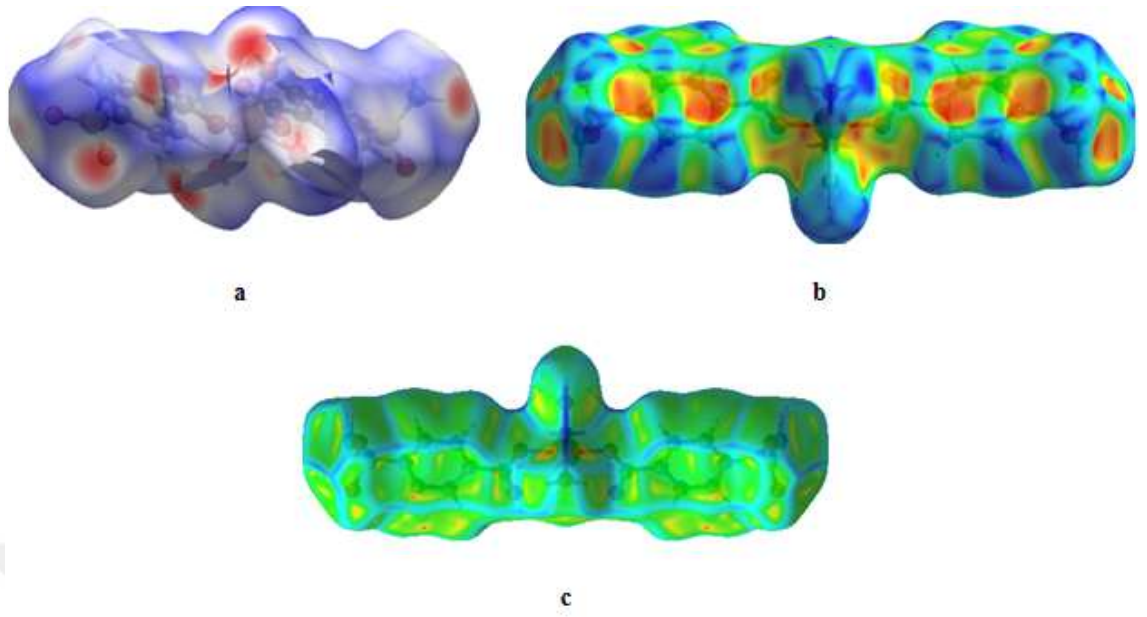


Şekil 4.28. 6 Nolu Kompleksin Moleküler Yapısı

Kompleksinde Cu(II) atomu simetri merkezinde bulunmaktadır. Kompleksde Cu(II) atomuna bağlı iki 4-sülfamoilbenzoat anyonundan gelen iki oksijen atomu ve üç su molekülünden gelen üç oksijen atomu ile beş koordineli yapı oluşmaktadır (Şekil 4.28). Simetri ile ilişkili 4-sülfamoilbenzoat anyonlarındaki karboksilat gruplarının O atomu [O1 ve O1ⁱ simetri kodu: (i) 1-x, y, z] Cu atomuna 1,9281(13) Å mesafededir (Tablo 4.19). Koordine su moleküllerini O atomları Cu1 atomu etrefında O5 [1,967 (3) Å], O6 [1,937 (3) Å] ve O7 [2,348 (4) Å] mesafelere sahiptir.. Bağ açıları O1—Cu1—O1ⁱ 174,72(14)° Ayrıca su moleküllerinden gelen üç O atomu ile trigonal bipiramidal yapı oluşturmaktadır. Karboksilat gruplarındaki C1—O1 [1,231 (3) Å] ve C1—O2 [1,236 (3) Å] bağ uzunluklarının birbirine yakınlığı lokalize tek ve çift bağlardan ziyade bağlanmayı göstermektedir. O2—C1—O1 bağ açısının 125,0 (12)° olması sonucunda serbest asitte var olan açıdan [122,2°] biraz yüksek olduğunu göstermektedir.

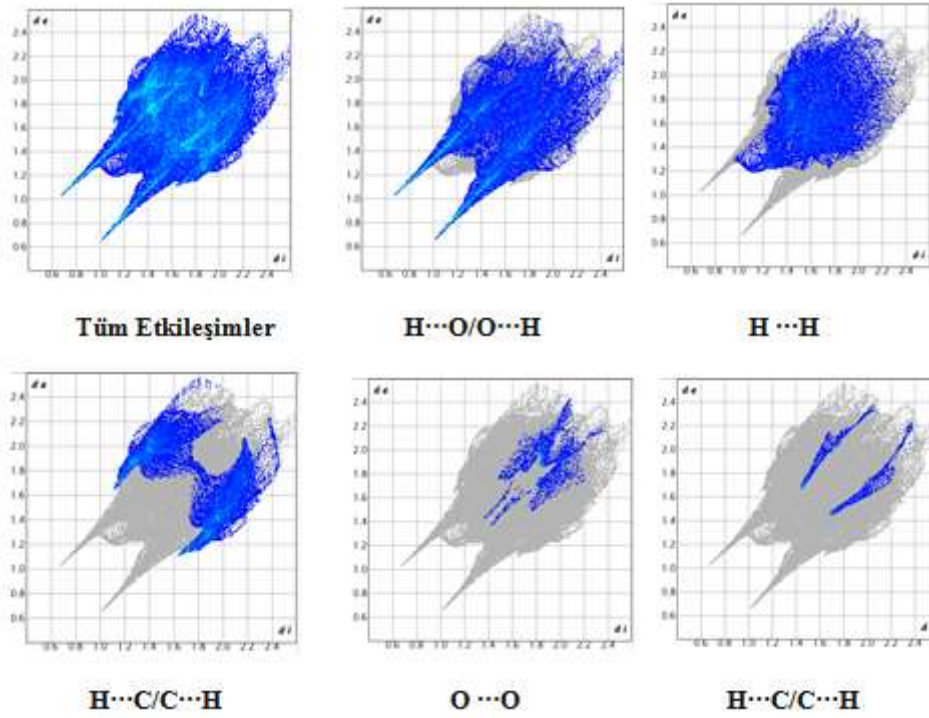


Şekil 4.29. 6 Nolu Kompleksin Hidrojen Bağlarının Gösterimi



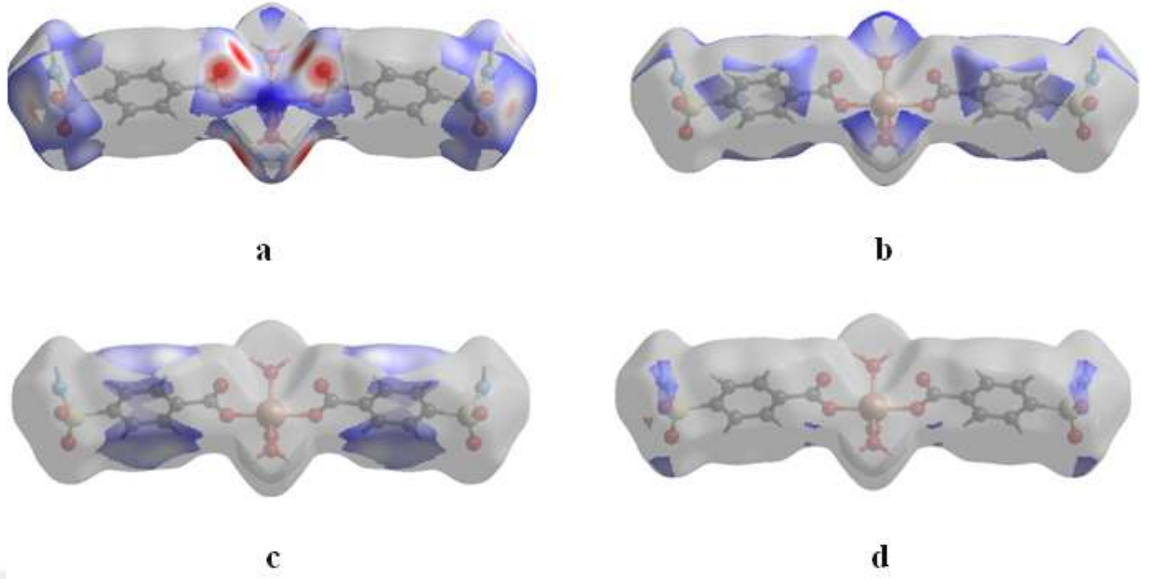
Şekil 4.30. 6 Nolu Kompleksin (a) d_{norm} Haritası, (b) Şekil İndeksi ve (c) Kavislilik Haritası

Kompleksin Hirshfeld yüzeyinin d_{norm} haritası -0,7101 – 1,4859 a.u. aralığında belirlenmiştir (Şekil 4.30a). Parlak kırmızı renklerin yakınında bulunan O2, O3, O4 ve H5A, H6A, H1B hidrojen atomları verici ve/veya alıcı olarak roller üstlendikleri belirtilmektedir. Kompleksin şekil indeksi incelendiğinde bitişik kırmızı ve mavi üçgenlerin varlığı $\pi \cdots \pi$ etkileşimlerinin olduğunu göstermektedir (Şekil 4.30b). Kavislilik haritasına incelendiğinde yeşil bölgeler düz (düzlemsel) bir yüzey alanını belirtirken mavi bölgeler ise eğrilik alanlarını temsil etmektedir (Şekil 4.30c). Kompleksdeki π - π istiflenme etkileşimlerinin varlığı Hirshfeld yüzeyindeki halkaların etrafında bulunan düz bölgelerde görülmektedir.



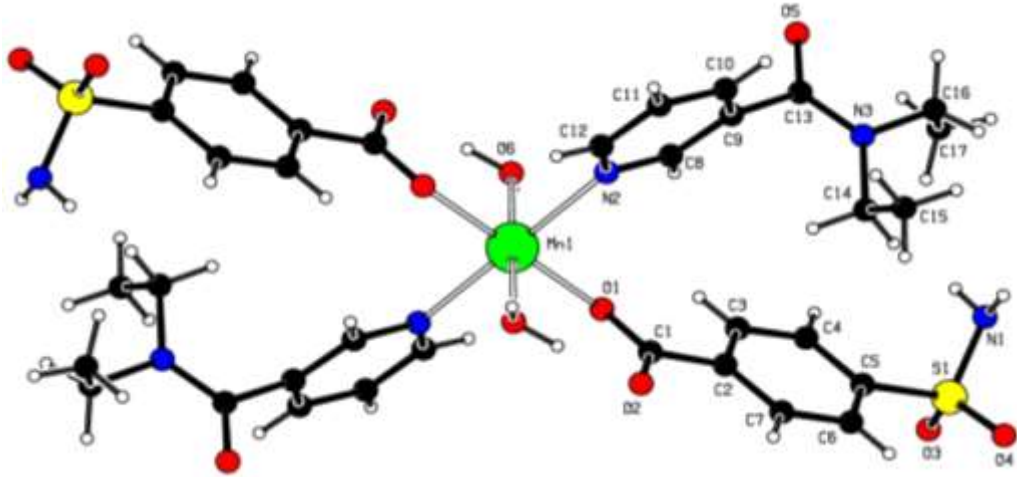
Şekil 4.31. 6 Nolu Kompleksin İki Boyutlu Parmak İzi Grafikleri

Şekil 4.31’da 6 nolu kompleksin iki boyutlu parmak izi grafiklerinde kompleksdeki moleküllerarası etkileşimler yüzde oranları ile verilmiştir. En önemli etkileşim toplam kütleye %43,2’lik oranla katkıda bulunan $\text{H}\cdots\text{O}/\text{O}\cdots\text{H}$ ’dır. Sonraki en önemli etkileşimler ise sırasıyla %26,8 ve %21,7’lik oranla katkıda bulunan $\text{H}\cdots\text{H}$ ve $\text{H}\cdots\text{C}/\text{C}\cdots\text{H}$ ’dır. Yapının birleşmesinde katkıda bulunan en zayıf moleküllerarası etkileşimler ise $\text{O}\cdots\text{O}$ ve $\text{C}\cdots\text{O}/\text{O}\cdots\text{C}$ sırasıyla %4,0 ve %2,5’luk oranlarla katkıda bulunmaktadırlar. Kompleksdeki $\text{H}\cdots\text{O}/\text{O}\cdots\text{H}$, $\text{H}\cdots\text{H}$, $\text{H}\cdots\text{C}/\text{C}\cdots\text{H}$ ve $\text{O}\cdots\text{O}$ d_{norm} haritaları Şekil 4.32’de verilmiştir.



Şekil 4.32. 6 Nolu Kompleksdeki Etkileşimlerin d_{norm} Haritaları, (a) $\text{H}\cdots\text{O}/\text{O}\cdots\text{H}$, (b) $\text{H}\cdots\text{H}$, (c) $\text{H}\cdots\text{C}/\text{C}\cdots\text{H}$, (d) $\text{O}\cdots\text{O}$ Etkileşimleri .

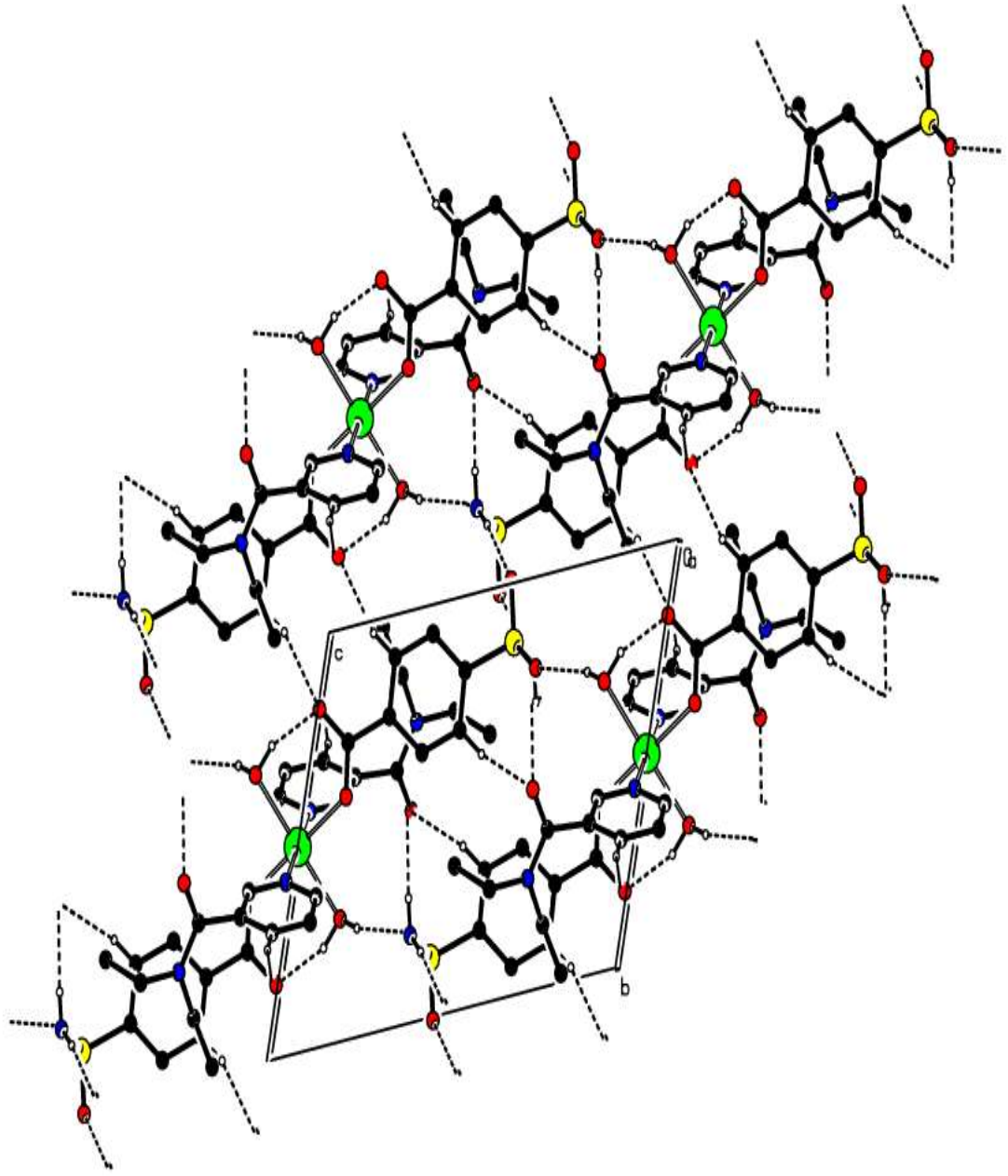
4.2.7. Diaquabis(*N,N'*-dietilnikotinamid- κN)₂bis(4-sülfamoilbenzoat- κO1)₂mangan(II)



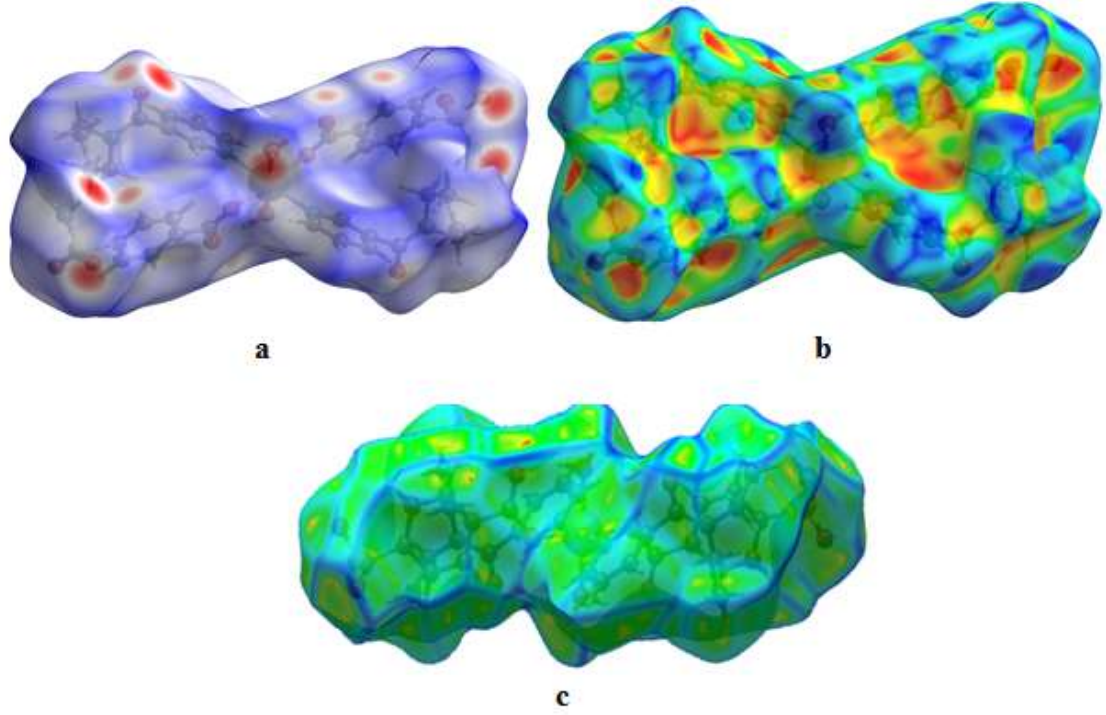
molekülünden gelen iki oksijen atomu ile oktahedral koordinasyon oluşmaktadır. İki monodentat SB anyonundan gelen iki karboksilat O atomu (O1 ve simetriye bağlı O1ⁱ) ve koordine olmuş su moleküllerinden gelen iki O atomlarının (O6 ve simetriye bağlı O6ⁱ) mesafeleri 2,1019(13) ve 2,2387(16) Å'dur ve Mn1 atomundan sırasıyla ayrılarak hafif bozuk bir kare-düzlemsel yapı oluşturmaktadır. Mn1 atomu düzlemsel (O1/O2/C1) karboksilat grubunun 0,6527(1) Å altına yerleşmektedir.

Karboksilat grubundaki C1–O1 [1,260(2) Å] ve C1—O2 [1,239(2) Å] bağ uzunluklarının yakınlığı lokalize olan tek ve çift bağlardan ziyade, dekolize bağlanma düzenlerini göstermektedir. O1—C1—O2 [125,54 (18)°] bağ açısı, serbest asitte [122,2°] nazaran artışı görülmektedir. Sb anyonundaki karboksilat grubu, benzen halkası ve piridin N2/C8–C12 halkası 71,68(16)° dihedral açıda yönelirken, karboksilat grubu bitişik olan benzen C2–C7 halkası 1,80(22)° iken dihedral açı oluşturmaktadır.

Kristal yapıdaki N–H_{Amn}···O_{DENA}, N–H_{Amn}···O_{Slfy}, O–H_{CoordWtr}···O_{Carbx}, O–H_{CoordWtr}···O_{Slfy}, C–H_{Bnz}···O_{DENA}, C–H_{Bnz}···O_{Carbx} and C–H_{Pyr}···O_{Carbx} [Amn = amino, DENA = dietilnikotinamid, Slfy = sülfonil, CoordWtr = koordine olmuş su, Carbx = karboksilat, Bnz = benzen and Pyr = piridin] hidrojen bağları (Tablo 4. 23) molekülleri, yapının stabilizasyonunda etkili olabilecekleri üç boyutlu bir yapıyla (Şekil 4.34) bağlanmıştır. Paralel piridin arasındaki $\pi - \pi$ etkileşimi B, halkalar Cg2—Cg2ⁱⁱ [simetri kodu: (ii) 2 – x, 1 – y, 1 – z, Cg2 merkezi halka B (N2/C8—C12)] dur. Yapı ayrıca kararlıdır ve merkez-merkez mesafesi 3,7165(14) Å dur. Ayrıca C–H··· π etkileşimi gözlenmektedir.



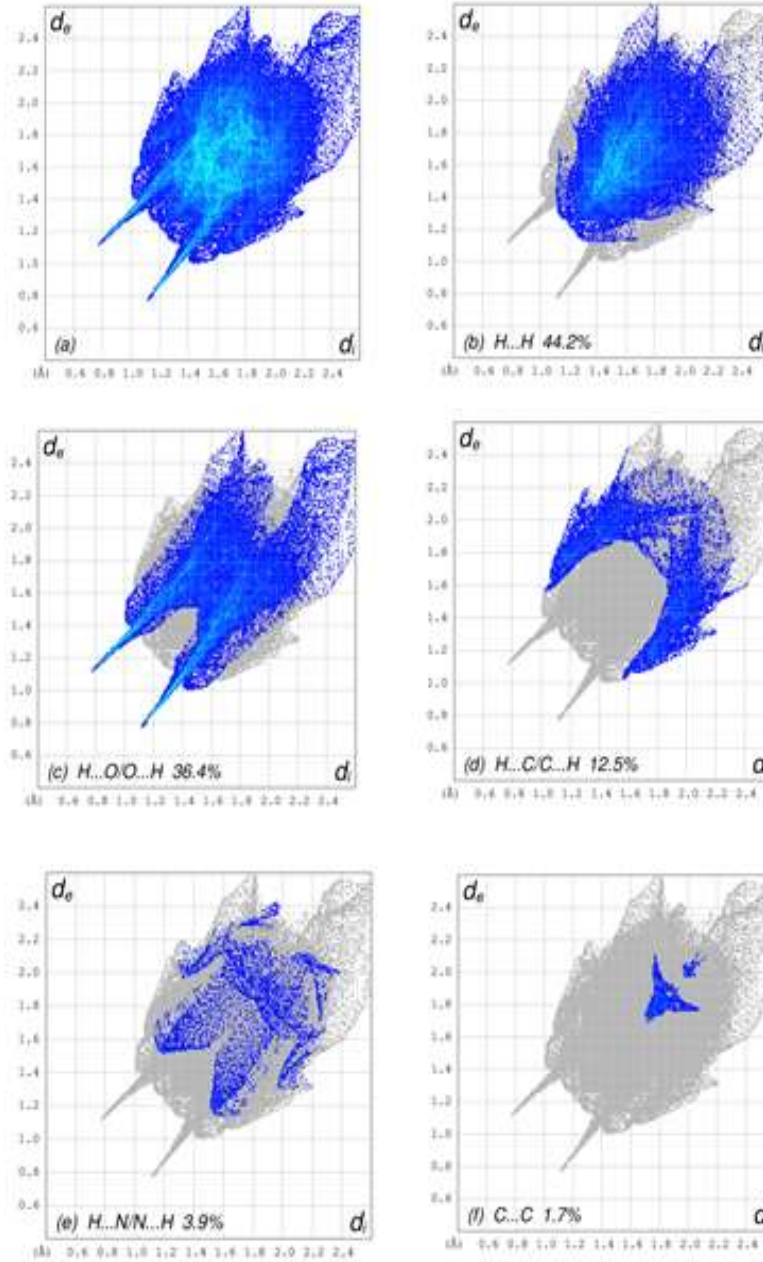
Şekil 4.34. 7 Nolu Kompleksin Hidrojen Bağlarının Gösterimi



Şekil 4.35. 7 Nolu Kompleksin (a) d_{norm} Haritası, (b) Şekil İndeksi ve (c) Kavislilik Haritası

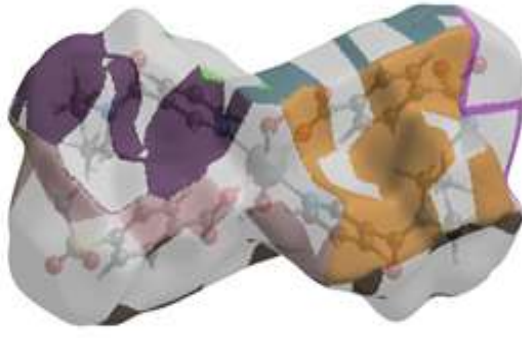
-0,5446-1,4444 a.u. arasında d_{norm} haritası incelendiğinde özellikle uzun mesafelerin daha baskın olduğu görülmektedir (Şekil 4.35a). Parlak kırmızı lekelerin yakınında bulunan O2, O3, O4, O5 ve H1A, H1B, H4, H7, H10, H61 hidrojen atomları verici ve/veya alıcı olarak roller üstlendikleri belirtilmektedir. Kompleksin şekil endeksi incelendiğinde bitişik kırmızı ve mavi üçgenlerin varlığıyla $\pi \cdots \pi$ etkileşimlerini ispatlamaktadır (Şekil 4.35b). Kavislilik haritasına bakıldığında yeşil bölgeler düz (düzlemsel) bir yüzey alanını belirtirken mavi bölgeler ise eğrilik alanlarını temsil etmektedir (Şekil 4.35c).

İki boyutlu parmak izi grafiği, Şekil 5.36a ve $\text{H} \cdots \text{H}$, $\text{H} \cdots \text{O}/\text{O} \cdots \text{H}$, $\text{H} \cdots \text{C}/\text{C} \cdots \text{H}$, $\text{H} \cdots \text{N}/\text{N} \cdots \text{H}$ ve $\text{C} \cdots \text{C}$ temaslarında çizilen çizgiler Şekil 4.36b-f, Hirshfeld yüzeyine karşılaştırmalı şekilde gösterilmektedir. En önemli etkileşim toplam kütleyle %44,2 katkıda bulunan $\text{H} \cdots \text{H}$ 'dir. Sonraki önemli etkileşimler ise sırasıyla %36,4 ve %12,5'lik oranla katkıda bulunan $\text{O} \cdots \text{H}/\text{H} \cdots \text{O}$ ve $\text{C} \cdots \text{H}/\text{H} \cdots \text{C}$ etkileşimleridir. Yapını birleşmesinde katkıda bulunan en zayıf moleküllerarası etkileşimler $\text{C} \cdots \text{C}$, $\text{N} \cdots \text{H}/\text{H} \cdots \text{N}$, sırasıyla %1,2 ve %3,9'luk oranla katkısı bulunmaktadır.



Şekil 4.36. 7 Nolu Kompleksin İki Boyutlu Parmak İzi Grafikleri, (a)Tüm Etkileşimleri, (b) $H\cdots H$, (c) $H\cdots O/O\cdots H$, (d) $H\cdots C/C\cdots H$, (e) $H\cdots N/N\cdots H$ ve (f) $C\cdots C$ Etkileşimleri

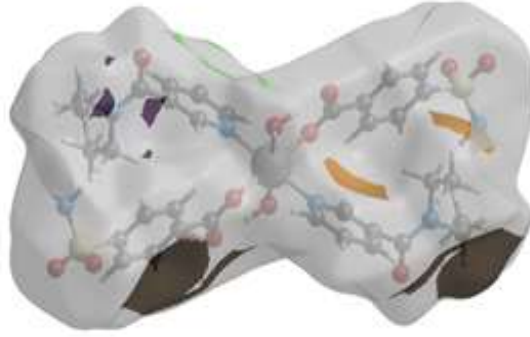
Hirshfeld yüzey analiziyle oluşan tüm yapıdaki önemli H-atom etkileşimleri doğrulanmıştır. Kristal sarmaldaki Van der Waals etkileşimleri ve hidrojen bağı, çok sayıda $H\cdots H$, $H\cdots O/O\cdots H$, $H\cdots C/C\cdots H$ ve $H\cdots N/N\cdots H$ etkileşimlerinde ana rol oynadığı düşünülmektedir (Şekil 4.37).



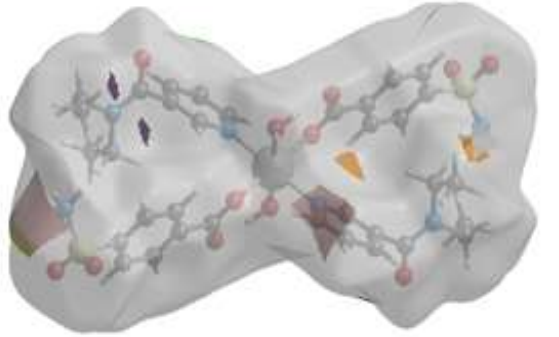
(a)



(b)



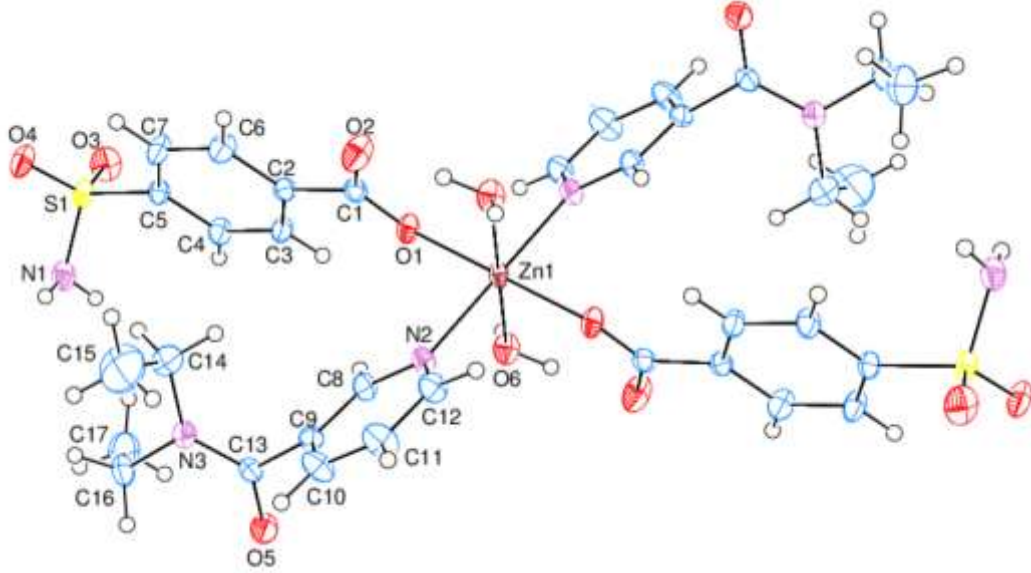
(c)



(d)

Şekil 4.37. 7 Nolu Kompleksdeki Etkileşimlerin d_{norm} Haritaları, (a) $\text{H}\cdots\text{H}$, (b) $\text{H}\cdots\text{O}/\text{O}\cdots\text{H}$, (c) $\text{H}\cdots\text{C}/\text{C}\cdots\text{H}$ ve (d) $\text{H}\cdots\text{N}/\text{N}\cdots\text{H}$ Etkileşimleri

4.2.8. Diaquabis(*N,N'*-dietilnikotinamid- κN)₂bis(4-sülfamoilbenzoat- $\kappa O1$)₂çinko(II)



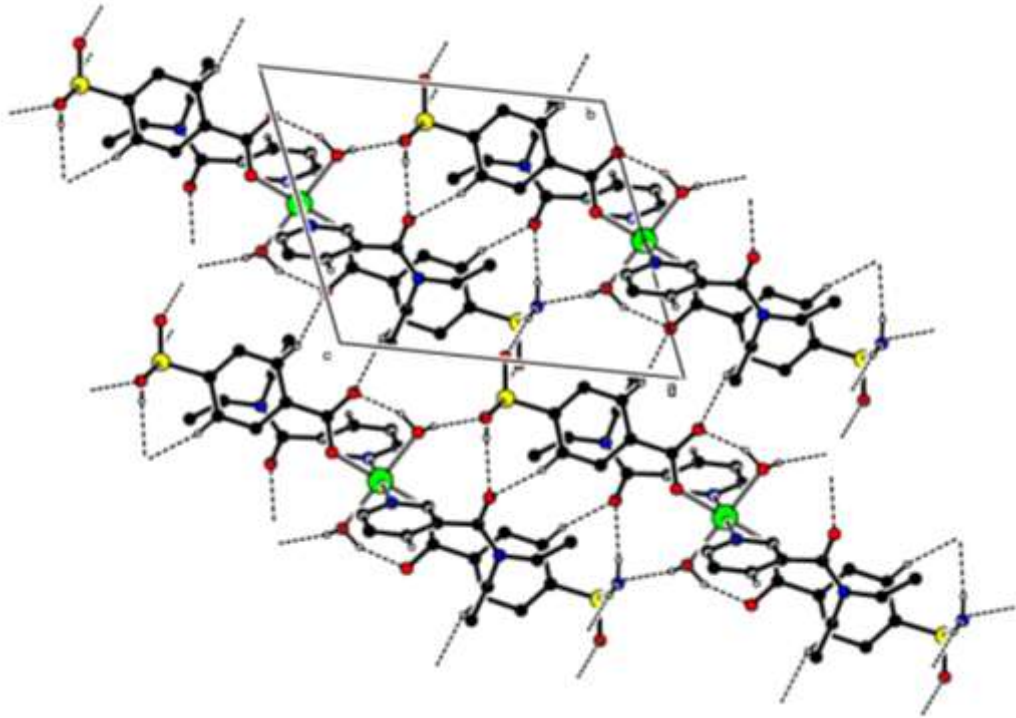
Şekil 4.38. 8 Nolu Kompleksin Moleküler Yapısı

Molekül, iki *N,N'*-dietilnikotinamid (DENA) ve iki 4-sülfamoilbenzoat ligandı ve iki su molekülü içermektedir ve ligandların tümü monodentatdır. (Şekil 4.38). Zn^{II} iyonu, DENA'nın piridin halkasının iki azot atomu, SB anyonlarının iki oksijen atomu ve su moleküllerinin iki oksijen atomu ile oktahedral yapı oluşturmaktadır. İki monodentat SB anyonundan gelen iki karboksilat O atomu (O1 ve simetriye bağlı O1ⁱ) ve su moleküllerinden gelen iki O atomlarının (O6 ve simetriye bağlı O6ⁱ) mesafeleri 2,0378(16) ve 2,1814(19) Å'dur ve Zn^{II} atomundan sırasıyla ayrılarak hafif bozulmuş bir kare-düzlemsel yapı oluşturmaktadır. Hafif bozulmuş oktahedral koordinasyonu, simetri ile bağlı DENA ligandların eksen pozisyonundaki [simetri kodu: (i)-x, 1-y, -z] iki piridin azot atomuyla (N2 ve N2ⁱ) tamamlanmıştır. Zn^{II} atomu düzlemsel (O1/O2/C1) karboksilat grubunun 0,6116 Å altına yerleşmiştir.

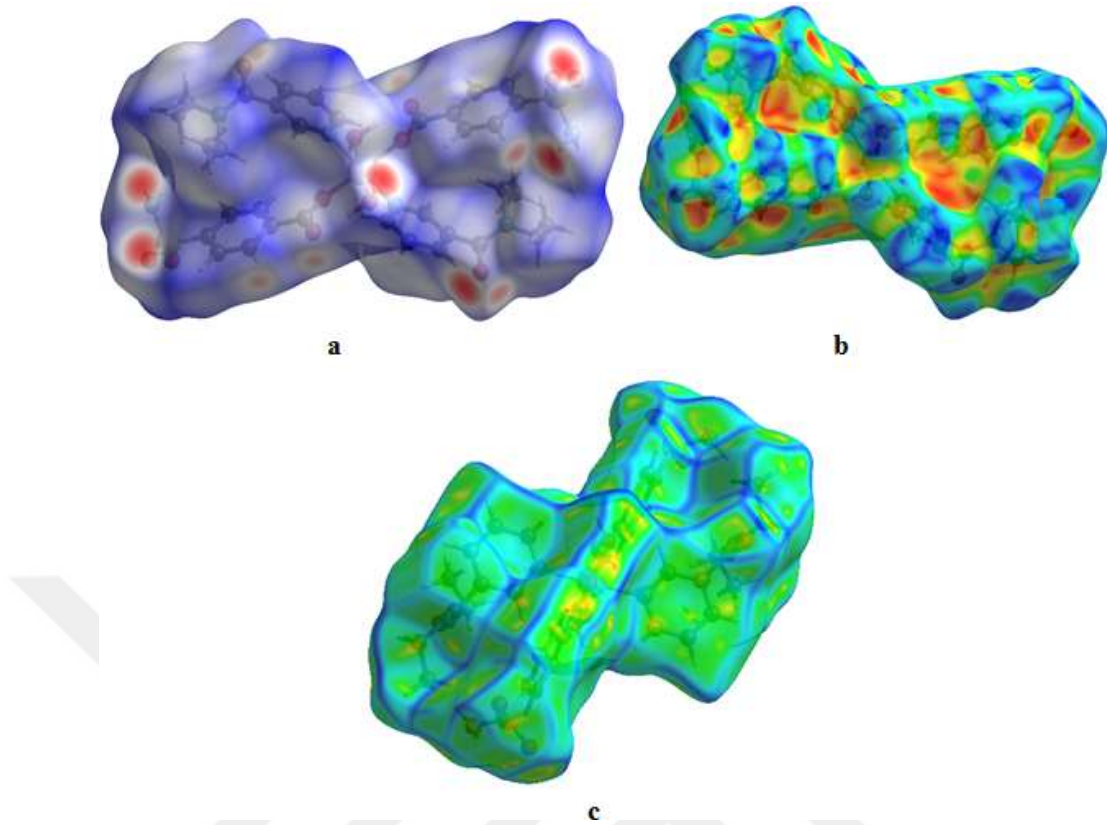
Karboksilat grubundaki C1—O1 [1,260(3) Å] ve C1—O2 [1,241(3) Å] bağ uzunluklarının yakınlığı lokalize olan tekli ve çiftli bağlardan ziyade, dekolize bağlanma düzenlerini göstermektedir. O1—C1—O2 [125,8(2)°] bağ açısı, serbest asitte [122,2°] nazaran artığı görünmektedir. Sb anyonundaki karboksilat grubu C2—C7

halkası $2,17(26)^\circ$ iken benzen halkası ve piridin N2/C8–C12 halkası $73,45(8)^\circ$ dihedral açıda yönelmiştir.

Kristal yapıdaki $N-H_{Amn} \cdots O_{DENA}$, $N-H_{Amn} \cdots O_{Slfy}$, $O-H_{CoordWtr} \cdots O_{Carbx}$, $O-H_{CoordWtr} \cdots O_{Slfy}$, $C-H_{Bnz} \cdots O_{DENA}$, $C-H_{Bnz} \cdots O_{Carbx}$ and $C-H_{Pyr} \cdots O_{Carbx}$ [Amn = amino, DENA = dietilnikotinamid, Slfy = sulfonil, CoordWtr = koordine olmuş su, Carbx = karboksilat, Bnz = benzen and Pyr = piridin] hidrojen bağları (Tablo 4. 26) moleküller yapının stabilizasyonunda etkili olabilecekleri üç boyutlu bir yapı (Şekil 4.39) bağlamıştır. Paralel piridin arasındaki $\pi - \pi$ etkileşimi B, halkalar Cg2—Cg2ⁱⁱ [simetri kodu: (ii) 2–x, 1–y, 1–z, Cg2 merkezi halka B (N2/C8—C12)] dur. Yapı ayrıca kararludur ve merkez-merkez mesafesi $3,7385(17) \text{ \AA}$ dur. Ayrıca $C-H \cdots \pi$ etkileşimi gözlenmektedir.



Şekil 4.39. 8 Nolu Kompleksin Hidrojen Bağlarının Gösterimi



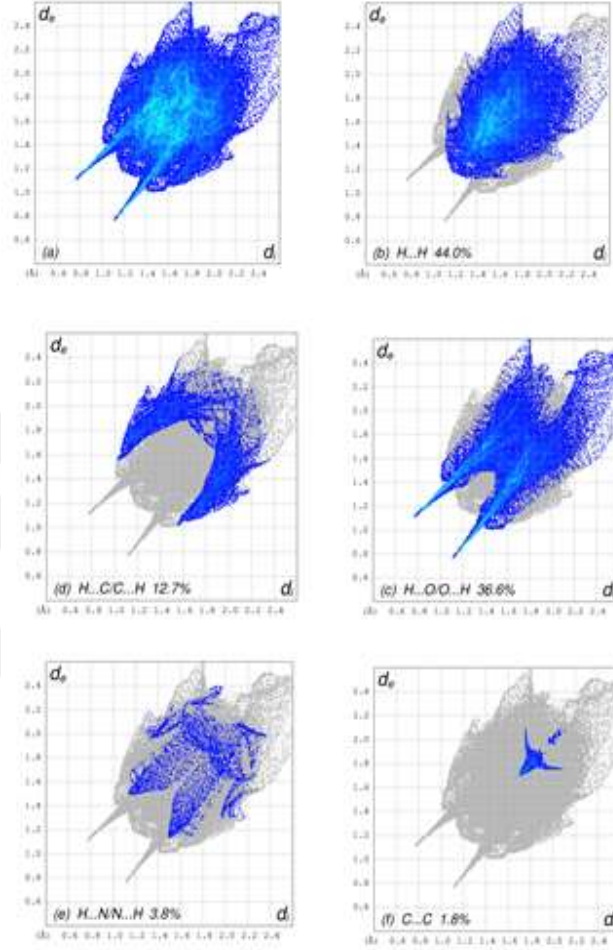
Şekil 4.40. 8 Nolu Kompleksin (a) d_{norm} Haritası, (b) Şekil İndeksi ve (c) Kavislilik Haritası

-0,5506 ve 1,4054 Å arasında d_{norm} haritası incelendiğinde parlak kırmızı lekelerin yakınında bulunan O2, O3, O4, O5 ve H1A, H1B, H4, H6, H6A ve H10 hidrojen atomları verici ve/veya alıcı olarak roller üstlendiklerini göstermektedir (Şekil 4.40a). Şekil indeksi incelendiğinde bitişik kırmızı ve mavi üçgenler göze çarpmaktadır, bu da $\pi \cdots \pi$ etkileşimi olduğunu açıkça göstermektedir (Şekil 4.40b).

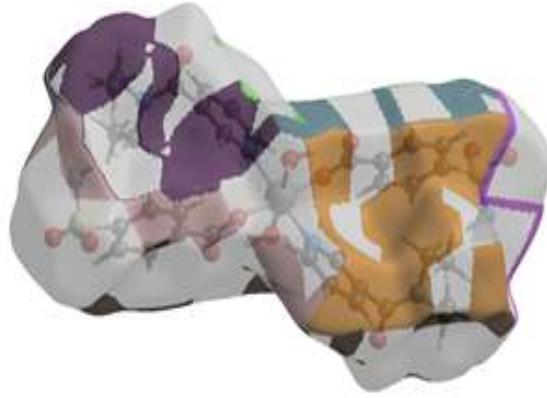
Kavislilik haritasına incelendiğinde yeşil bölgeler düz (düzlemsel) bir yüzey alanını belirtirken mavi bölgeler ise eğrilik alanlarını temsil etmektedir (Şekil 4.40c). Halkaların etrafında bulunan düz bölgelerde π - π istiflenme etkileşimleri görülmektedir.

Kompleksin moleküllerarası etkileşimlerinin iki boyutlu parmak izi grafiği (Şekil 4.41) ve etkileşimlerin d_{norm} haritaları (Şekil 4.42) verilmiştir. Şekil 4.41a ve H $\cdots$ H, H $\cdots$ O/O $\cdots$ H, H $\cdots$ C/C $\cdots$ H, H $\cdots$ N/N $\cdots$ H ve C $\cdots$ C temaslarında çizilen çizgiler Şekil 4.41b-f, Hirshfeld yüzeyine karşılaştırmalı katkıları gösterilmektedir. En önemli etkileşim toplam kütleyle %44,0 katkıda bulunan H $\cdots$ H'dır. Sonraki önemli etkileşimler

ise sırasıyla %36,6 ve %12,7'lik oranla katkıda bulunan $O\cdots H/H\cdots O$ ve $C\cdots H/H\cdots C$ etkileşimleridir. Yapını birleşmesinde katkıda bulunan en zayıf moleküllerarası etkileşimler $C\cdots C$, $N\cdots H/H\cdots N$, sırasıyla %1,8 ve %3,8'lik oranla katkısı bulunmaktadır.



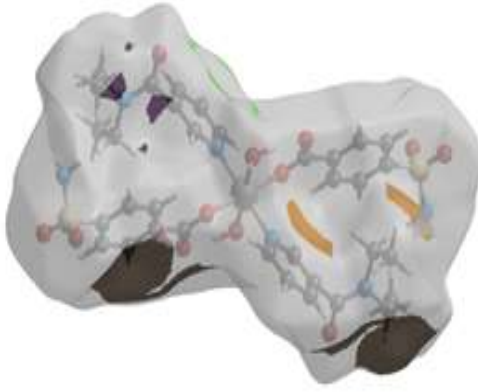
Şekil 4.41. 8 Nolu Kompleksin İki Boyutlu Parmak İzi Grafikleri, (a)Tüm Etkileşimleri, (b) $H\cdots H$, (c) $H\cdots O/O\cdots H$, (d) $H\cdots C/C\cdots H$, (e) $H\cdots N/N\cdots H$ ve (f) $C\cdots C$ Etkileşimleri



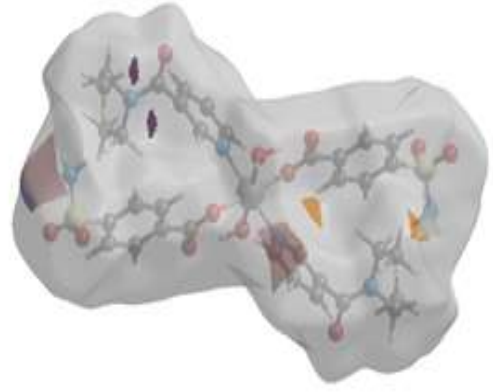
(a)



(b)



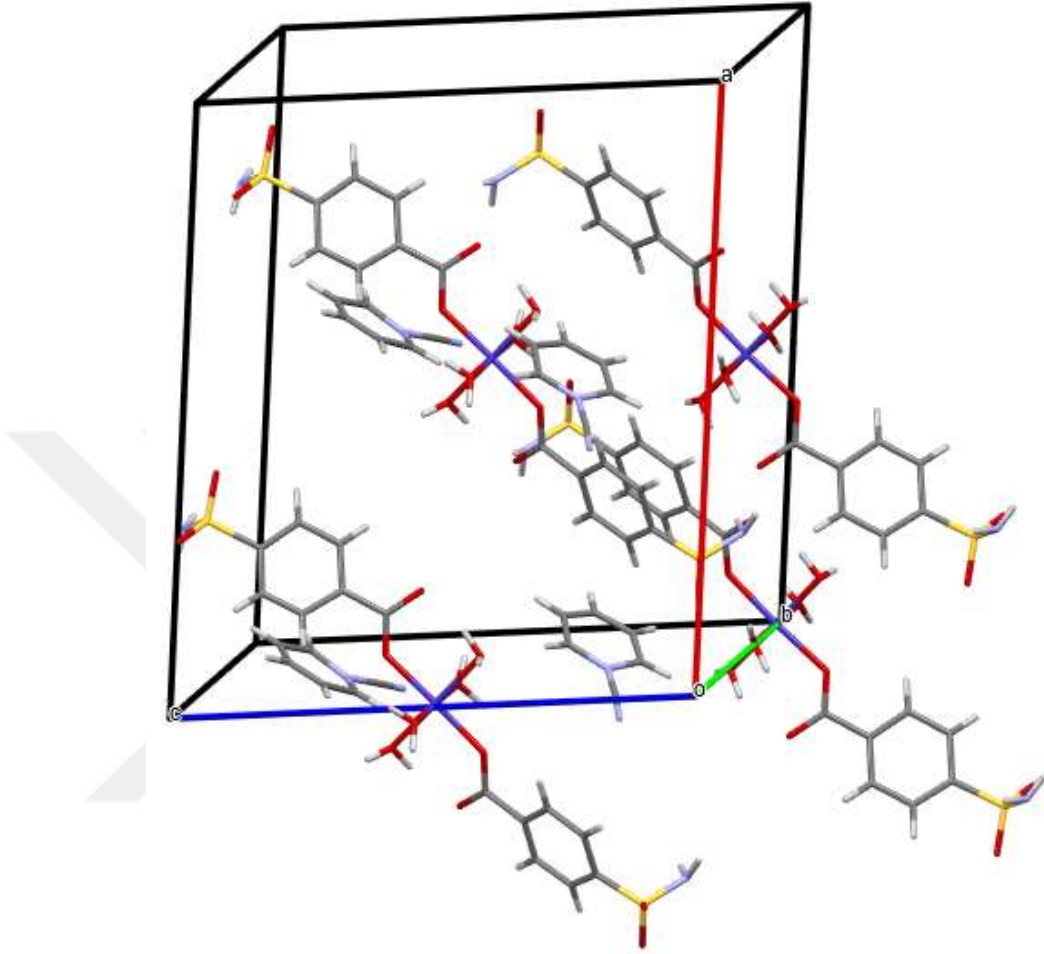
(c)



(d)

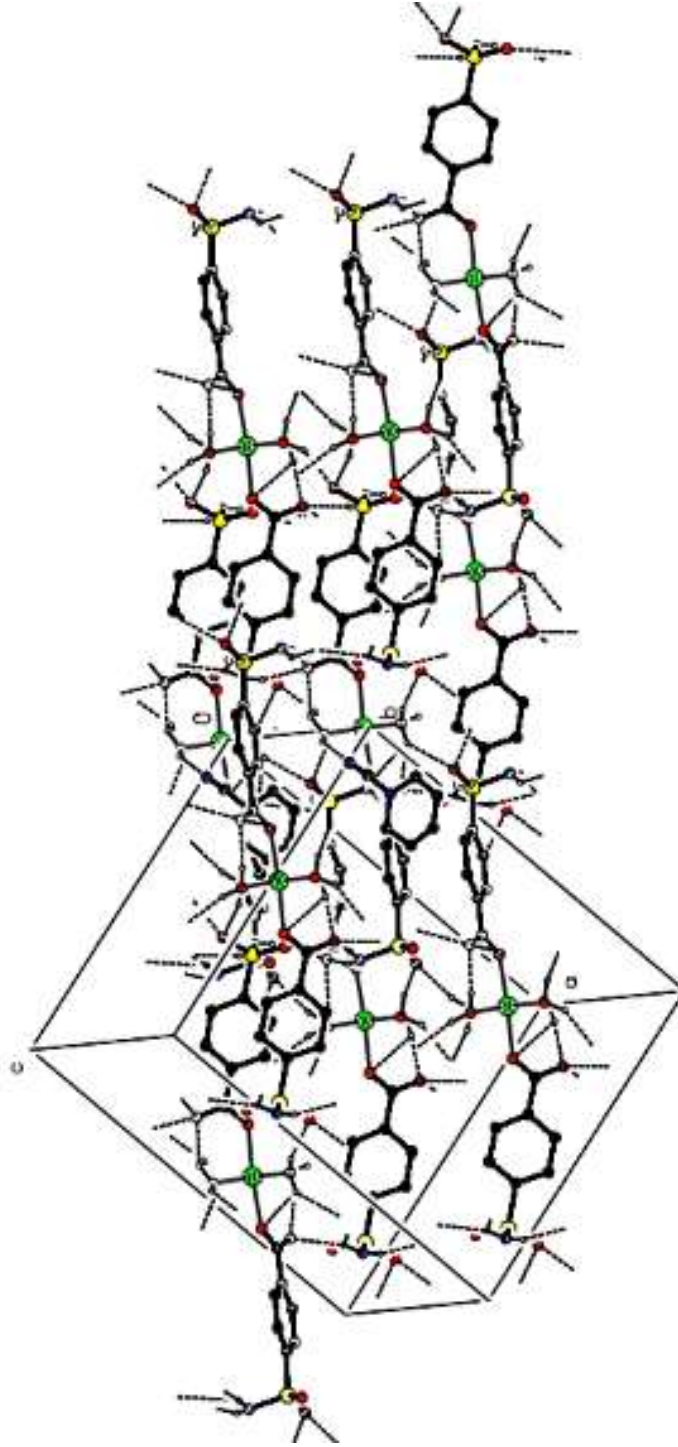
Şekil 4.42. 8 Nolu Kompleksdeki Etkileşimlerin d_{norm} Haritaları, (a) $\text{H}\cdots\text{H}$, (b) $\text{H}\cdots\text{O}/\text{O}\cdots\text{H}$, (c) $\text{H}\cdots\text{C}/\text{C}\cdots\text{H}$ ve (d) $\text{H}\cdots\text{N}/\text{N}\cdots\text{H}$ Etkileşimleri.

4.2.9. Tetraaquabis(4-sülfamoilbenzoato)kobalt(II)(4-siyanopiridin)

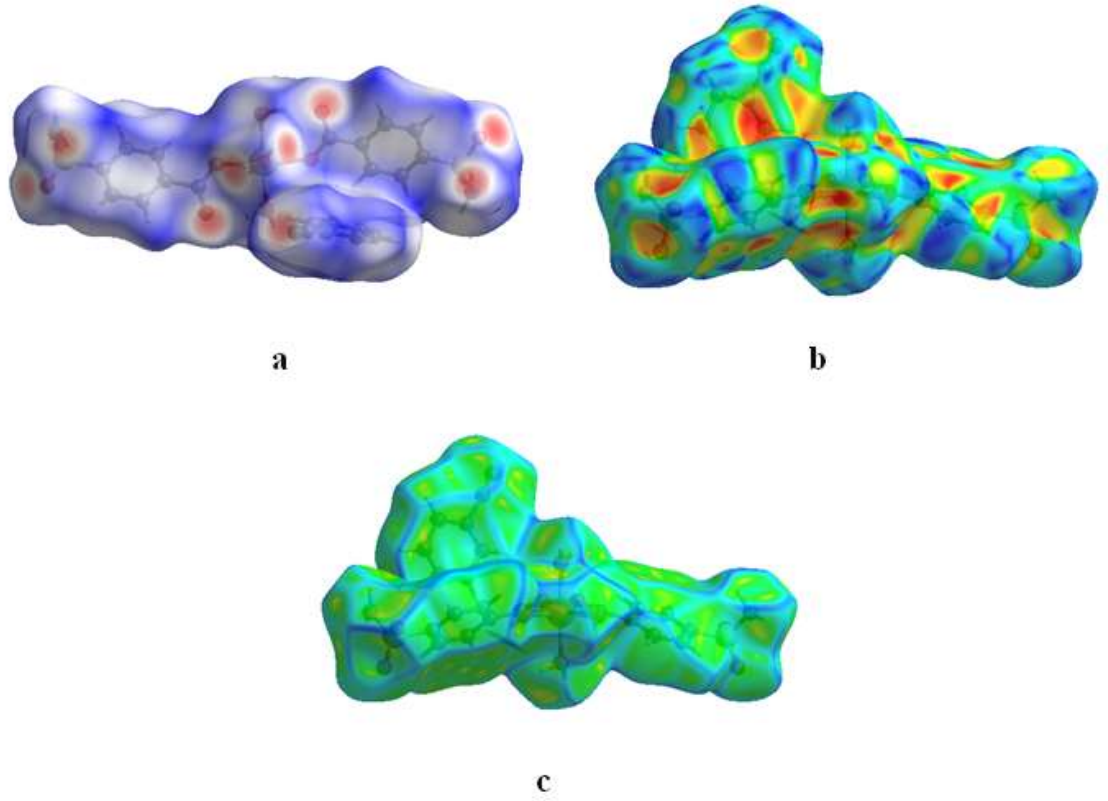


Şekil 4.43. 9 Nolu Kompleksinin Moleküler Yapısı

Kompleksinde koordinasyona katılan iki hsab anyonu ile dört su molekülü bulunmaktadır. Ayrıca yapıda koordinasyona girmeyen bir molekül CPY bulunmaktadır. Co(II) merkez atomuna altı oksijen bağlanmıştır, bunların ikisi SB anyonunun karboksilat gruplarından, dördü ise su maoleküllerinden gelmektedir. Tüm ligantlar tekdişli olup oktahedral geometride asimetric bir yapıda olan kompleks tek çekirdeklidir (Şekil 4.43). Bağ uzunlukları Co1—O1 [2,077(5)] ve Co1—O5 [2,062(5)], C1—O1 [1,244(8)], C1—O2 [1,261(8)], C8—O5 [1,277(7)], C8—O6 [1,263(7)] Å'dır (Tablo 4. 28). Hidrojen bağları N—H···O, O—H···O ve O—H···N bulunmaktadır (Şekil 4.44).

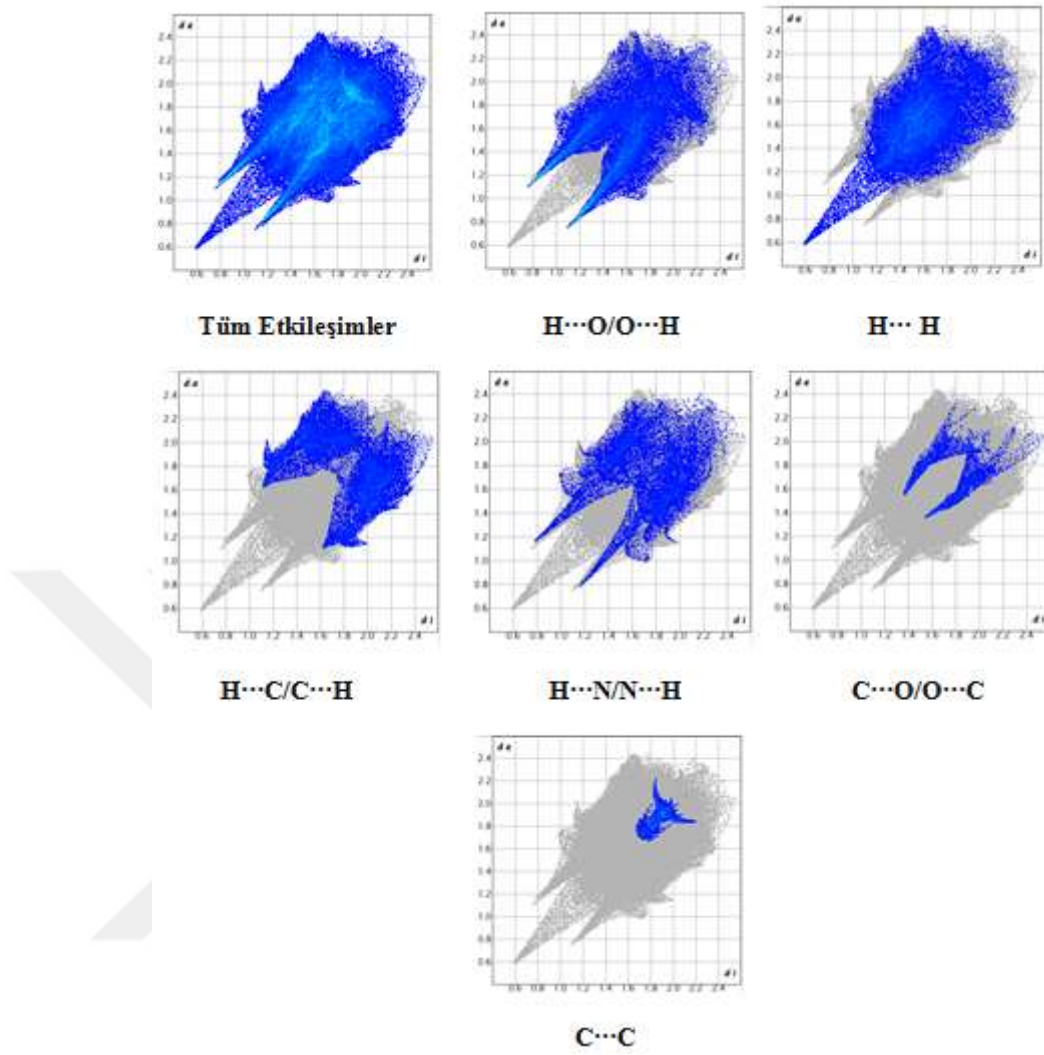


Şekil 4.44. 9 Nolu Kompleksin Hidrojen Bağlarının Gösterimi



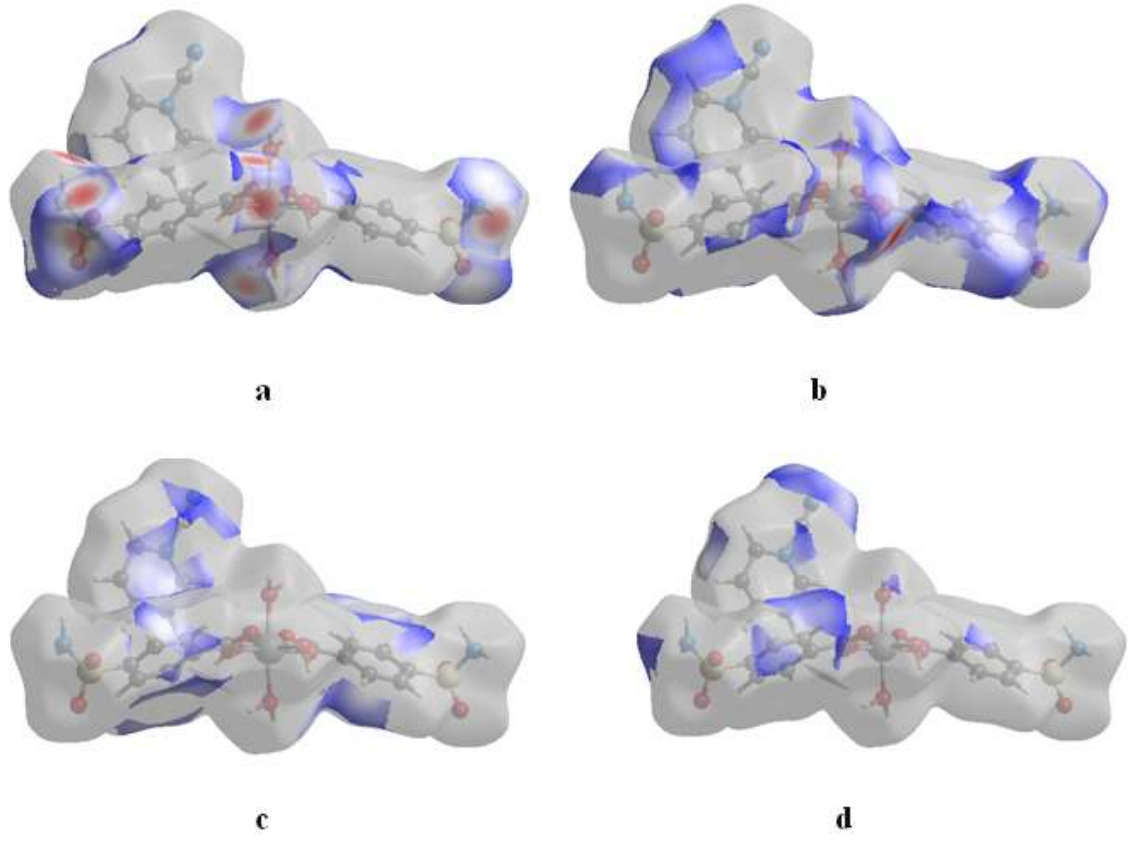
Şekil 4.45. 9 Nolu Kompleksin (a) d_{norm} Haritası, (b) Şekil İndeksi ve (c) Kavislilik Haritası

Kompleksin d_{norm} haritası $-0,9033$ – $1,2688$ a.u. arasında belirlenmiştir (Şekil 4.45a). Kompleksin d_{norm} haritası incelendiğinde kırmızı noktaların çokluğu kısa yakın etkileşimlerin (kısa mesafeli) daha fazla olduğu görülmektedir. Kompleksin şekil indeksindeki bitişik kırmızı ve mavi üçgenlerin varlığı $\pi \cdots \pi$ etkileşimlerinin olduğunu ispatlamaktadır (Şekil 4.45b). Kavislilik haritasına bakıldığında yeşil bölgeler düz (düzlemsel) bir yüzey alanını belirtirken mavi bölgeler ise eğrilik alanlarını temsil etmektedir (Şekil 4.45c).



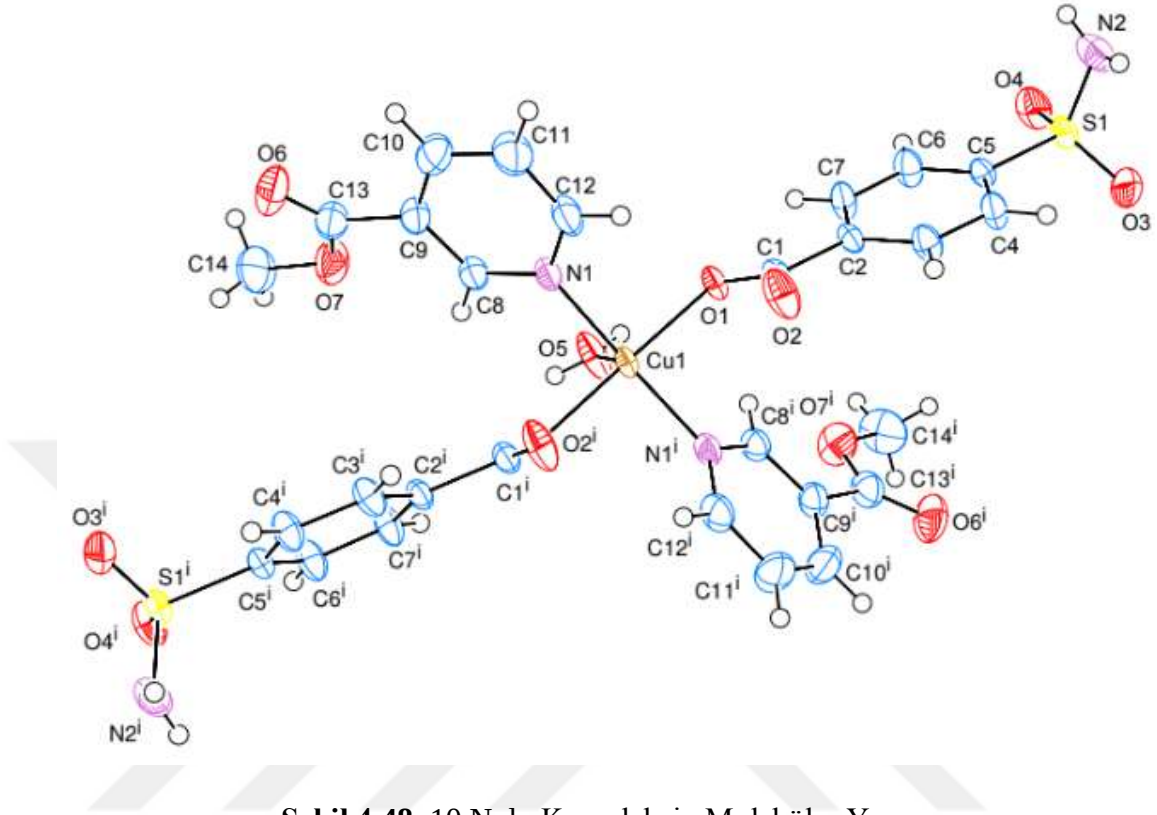
Şekil 4.46. 9 Nolu Kompleksin İki Boyutlu Parmak İzi Grafikleri

9 nolu kompleksin moleküllerarası etkileşimlerin yüzde oranlarının iki boyutlu parmak izi grafikleri (Şekil 4.46) ve d_{norm} haritaları incelenmiştir (Şekil 4.47). En önemli etkileşim toplam kütleyle %31,3'lük oranla katkıda bulunan $\text{H}\cdots\text{O}/\text{O}\cdots\text{H}$ 'dir. Sonraki en önemli etkileşimler ise sırasıyla %29,1 ve %17,3'lük oranla katkıda bulunan $\text{H}\cdots\text{H}$ ve $\text{H}\cdots\text{C}/\text{C}\cdots\text{H}$ 'dir. Yapının birleşmesinde katkıda bulunan en zayıf moleküllerarası etkileşimler ise $\text{H}\cdots\text{N}/\text{N}\cdots\text{H}$, $\text{C}\cdots\text{O}/\text{O}\cdots\text{C}$ ve $\text{C}\cdots\text{C}$ sırasıyla %12,6; %3,9 ve 3,5'lik oranlarla katkıda bulunmaktadırlar.



Şekil 4.47. 9 Nolu Kompleksdeki Etkileşimlerin d_{norm} Haritaları, (a) $\text{H}\cdots\text{O}/\text{O}\cdots\text{H}$, (b) $\text{H}\cdots\text{H}$, (c) $\text{H}\cdots\text{C}/\text{C}\cdots\text{H}$, (d) $\text{H}\cdots\text{N}/\text{N}\cdots\text{H}$ Etkileşimleri

4.2.10. Aquabis(metilnikotinat)bis(4-sülfamoilbenzoato)bakır(II)



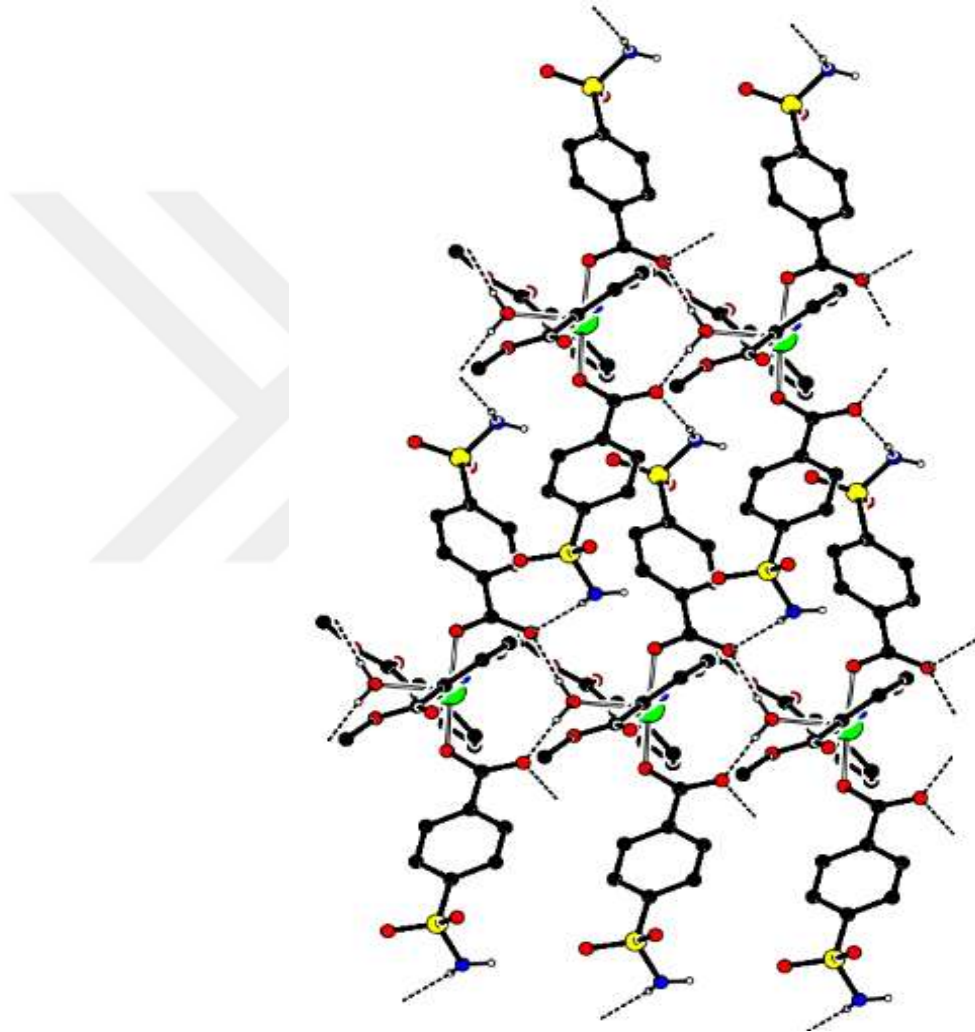
Şekil 4.48. 10 Nolu Kompleksin Moleküler Yapısı

Tek çekirdekli kompleksin merkezindeki Cu^{2+} kationuna, iki 4-sülfamoilbenzoat (SB) anyonu, iki metilnikotinat ligandı ve bir su molekülü monodentat şeklinde bağlanarak koordine olmaktadır (Şekil 4.48).

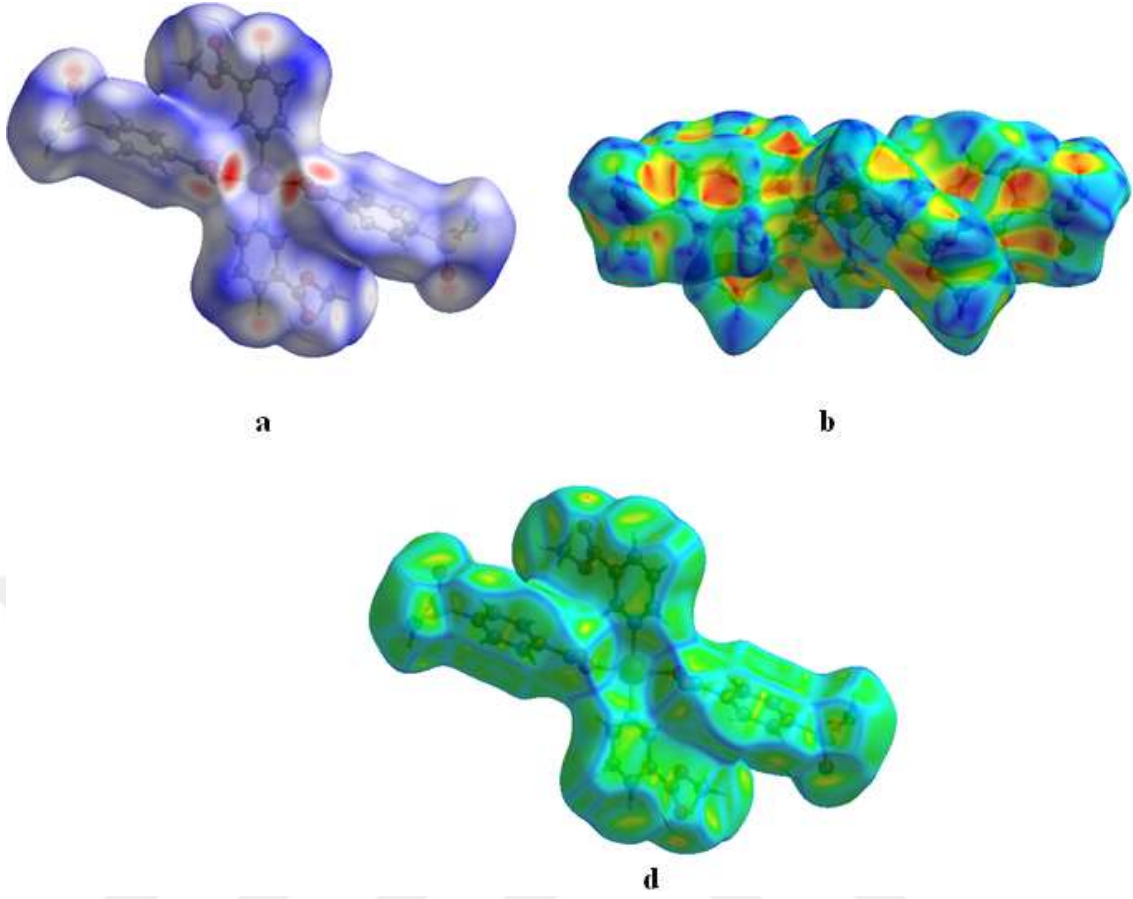
Cu^{II} iyonu, metilnikotinatların (MN) iki azot atomu ve 4-sülfamoilbenzoat anyonlarının iki oksijen atomu ve su molekülünün bir oksijen atomu ile beşli-koordinasyonu oluşturmaktadır. Tek dişli SB anyonlarının iki karboksilat O atomları [O2 ve O2ⁱ; simetri kodu: (i) 1-x, y, 1/2-z], Cu—O ve Cu—N arasındaki mesafe 1,9928(13) ve 2,0079(3) Å ‘dur, Cu^{II} atomundan sırasıyla ayrılarak hafif bozulmuş kare düzlem oluşturmaktadır. Cu^{II} iyonunun etrafındaki temel düzlemin N1—Cu1—O2ⁱ [87,79 (10)°], N1ⁱ—Cu1—O2ⁱ [92,08 (10)°], O2—Cu1—N1 [92,08 (10)°] ve O2—Cu1—N1ⁱ [87,79 (10)°] iyonu etrafındaki bağ açılarının toplamı 359,74° ‘dir (Tablo 4. 31).

Temel düzlemde meydana gelen çok az sapma Cu^{II} iyonunun varlığıyla kanıtlanır. Hafif bozuk kare-piramidal koordinasyon küresi, eksen konumundaki su O atomunun (O6) 2,147(4) Å'lık mesafesiyle tamamlanmaktadır.

SB anyonundaki karboksilat grubu, benzen halkası ve piridin N1/C8-C12 atomları 81.86(12)°'lik dihedral açıya yönelirken, benzen halkasındaki C2-C7 atomları 20.92(17)°'lik dihedral açı oluşturmaktadır.

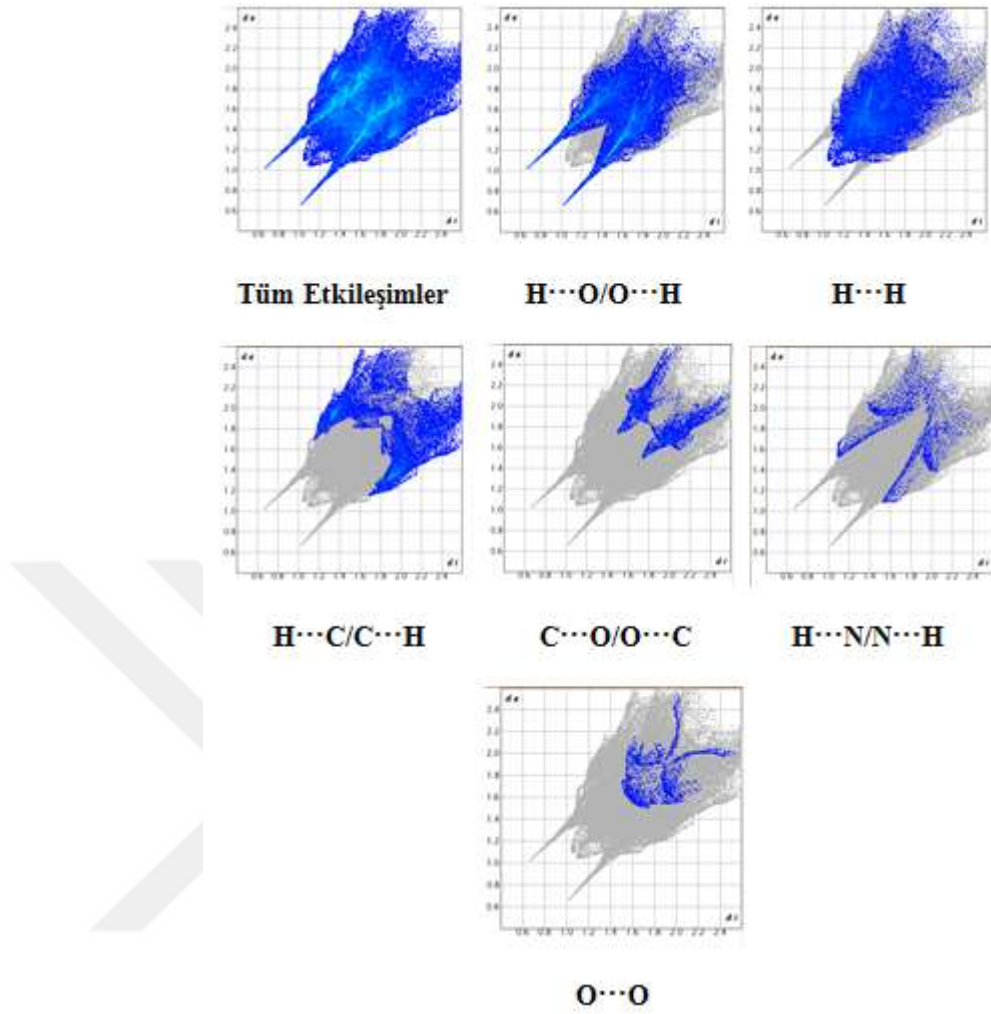


Şekil 4.49. 10 Nolu Kompleksdeki Hidrojen Bağlarının Gösterimi



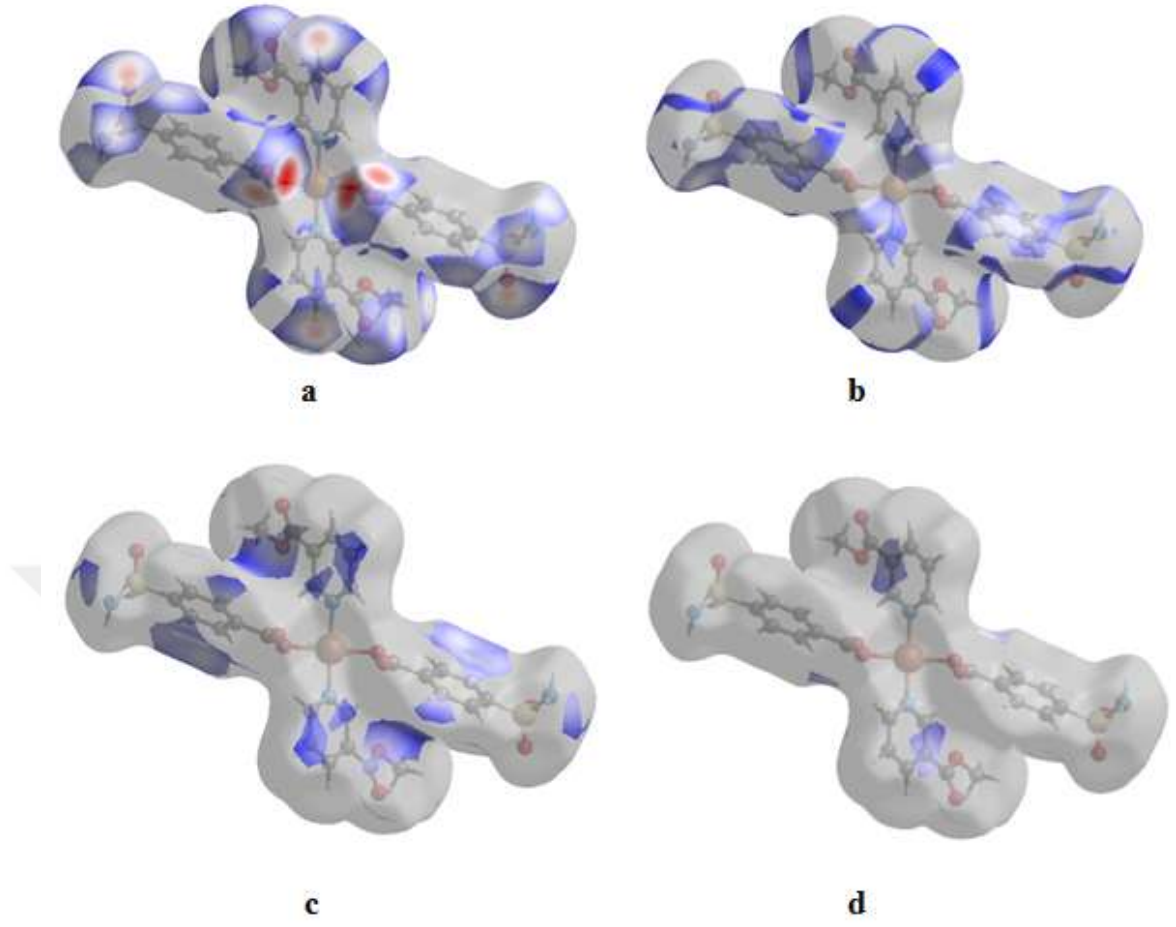
Şekil 4.50. 10 Nolu Kompleksin (a) d_{norm} Haritası, (b) Şekil İndeksi ve (c) Kavislilik Haritası

Kompleksin $-0,7173 - 1,3527$ a.u. arasında çizilen d_{norm} haritası incelendiğinde (Şekil 4.50a) parlak kırmızı renklerin yakınında bulunan O1, O2, O3 ve H5A, H10, H21 hidrojen atomları verici ve/veya alıcı olarak roller üstlendikleri belirtilmektedir. Kompleksin şekil indeksinde bitişik kırmızı ve mavi üçgenlerin varlığı $\pi \cdots \pi$ etkileşimlerinin olduğunu göstermektedir (Şekil 4.50b). Kavislilik haritasına bakıldığında yeşil bölgeler düz (düzlemsel) bir yüzey alanını belirtirken mavi bölgeler ise eğrilik alanlarını temsil etmektedir (Şekil 4.50c).



Şekil 4.51. 10 Nolu Kompleksin İki Boyutlu Parmak İzi Grafikleri

10 nolu kompleksin iki boyutlu parmak izi grafiklerinde (Şekil 4.51) kompleksdeki moleküllerarası etkileşimler yüzde oranları ve bunların d_{norm} haritaları (Şekil 4.52) incelenmiştir. En önemli etkileşim toplam kütleye %36,4'lük oranla katkıda bulunan $\text{H}\cdots\text{O}/\text{O}\cdots\text{H}$ 'dır. Sonraki en önemli etkileşimler ise sırasıyla %31,8 ve %19,8'lik oranla katkıda bulunan $\text{H}\cdots\text{H}$ ve $\text{H}\cdots\text{C}/\text{C}\cdots\text{H}$ 'dir. Yapının birleşmesinde katkıda bulunan en zayıf moleküllerarası etkileşimler ise $\text{C}\cdots\text{O}/\text{O}\cdots\text{C}$, $\text{H}\cdots\text{N}/\text{N}\cdots\text{H}$ ve $\text{O}\cdots\text{O}$ ve sırasıyla %5,5; %2,9 ve %2,4'lük oranlarla katkıda bulunmaktadır.



Şekil 4.52. 10 Nolu Kompleksdeki Etkileşimlerin d_{norm} Haritaları, (a) $\text{H}\cdots\text{O}/\text{O}\cdots\text{H}$, (b) $\text{H}\cdots\text{H}$, (c) $\text{H}\cdots\text{C}/\text{C}\cdots\text{H}$, (d) $\text{C}\cdots\text{O}/\text{O}\cdots\text{C}$ Etkileşimleri

Tablo 4.2. Komplekslerin İki Boyutlu Parmak İzi Grafiklerinin Moleküllerarası Etkileşim Yüzdeleri

Kompleks	Etkileşimler						
	H $\cdots$ O/O $\cdots$ H	H $\cdots$ H	H $\cdots$ C/C $\cdots$ H	H $\cdots$ N/N $\cdots$ H	C $\cdots$ O/O $\cdots$ C	C $\cdots$ C	O $\cdots$ O
1	42,2	25,7	20,0	3,1	2,9	1,6	1,6
2	45,1	29,3	10,5	2,5	2,4	6,4	1,2
3	31,7	31,1	15,8	7,2	7,5	4,0	0,3
4	40,1	30,2	16,2	5,1	3,2	3,2	1,3
5	31,8	31,0	15,7	7,3	7,5	4,1	0,3
6	43,2	26,8	21,7	0,8	2,5	-	4,0
7	36,4	44,2	12,5	3,9	0,5	1,7	0,4
8	36,6	44,0	12,7	3,8	0,6	1,8	0,3
9	31,3	29,1	17,3	12,6	3,9	3,5	0,5
10	36,4	31,8	19,8	2,9	5,5	0,2	2,4

Tablo 4.2’de komplekslerin iki boyutlu parmak izi grafiklerinin moleküllerarası etkileşim yüzdelere bakıldığında **6** ve **7** nolu kompleksler hariç birinci en önemli moleküllerarası etkileşim H $\cdots$ O/O $\cdots$ H etkileşimidir. *N,N'*-dietilnikotinamid ligandındaki eril gruplarının varlığı nedeniyle **6** ve **7** nolu kompleksler için birinci en önemli etkileşim H $\cdots$ H etkileşimidir.

4.3. X-Işınlari Diffraksiyon Verileri

Sentezlenen 10 tane kompleksin yapıları X-ışını diffraksiyon yöntemiyle molekül yapıları aydınlatılmıştır. Komplekslerin kristal verileri ve parametreleri Tablo 4.3- 4.32’ de verilmiştir.

Tablo 4.3. 1 Nolu Kompleksin Kristal Verileri, Veri Toplama ve Yapı Arıtma

Kimyasal Formülü	[Cu(C ₇ H ₆ NO ₄ S) ₂ (C ₆ H ₆ N ₂ O) ₂ (H ₂ O)]
M_r	726,20
Kristal sistem, uzay grubu	Monoklinik, $C2/c$
Sıcaklık (K)	296
a, b, c (Å)	24.2353 (4), 5.6080 (2), 24.9702 (4)
β (°)	102.764 (3), 92.367 (3), 113.768 (2)
V (Å ³)	118.027 (3)
Z	4
Radrasyon kaynağı	Mo $K\alpha$
μ (mm ⁻¹)	0.94
Kristal boyutu (mm)	0.22 × 0.17 × 0.15
Veri toplamı	
Diffraktometre	Bruker APEX-II CCD
Emilim düzeltmesi	Multi-scan (SADABS; Bruker, 2012)
$T_{\min}, T_{\max}$	0.812, 0.853
Ölçülebilen, gözlenen [$I > 2\sigma(I)$] ve serbest yansıma sayısı	26534, 3069, 2535
R_{int}	0.049
$(\sin \theta/\lambda)_{\max}$ (Å ⁻¹)	0.627
Arıtma	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.048, 0.109, 1.10
Yansıma sayısı	3069
Parametre sayısı	227
H- atomu davranışı	Bağımsız ve sabit arınım karışımı tarafından incelenmiş H atomları
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}$ (e Å ⁻³)	0.50, -0.58

Tablo 4.4. 1 Nolu Kompleksin Bağ Uzunlukları, Bağ ve Torsiyon Açıları (Å, °)

Cu1—O2	1.978 (2)	C1—C2	1.500 (4)
Cu1—O2 ⁱ	1.978 (2)	C2—C7	1.384 (4)
Cu1—N1	2.025 (3)	C2—C3	1.384 (5)
Cu1—N1 ⁱ	2.025 (3)	C3—C4	1.384 (5)
Cu1—O6	2.147 (4)	C3—H3	0.9300
S1—O4	1.424 (4)	C4—C5	1.384 (5)
S1—O3	1.428 (3)	C4—H4	0.9300
S1—N3	1.598 (4)	C5—C6	1.380 (5)
S1—C5	1.775 (3)	C6—C7	1.389 (5)
O1—C1	1.237 (4)	C6—H6	0.9300
O2—C1	1.273 (4)	C7—H7	0.9300
O5—C13	1.212 (5)	C8—C9	1.388 (5)
O6—H61	0.83 (4)	C8—H8	0.9300
N1—C8	1.337 (4)	C9—C10	1.383 (5)
N1—C12	1.344 (4)	C9—C13	1.495 (5)
N2—C13	1.303 (5)	C10—C11	1.377 (5)
N2—H21	0.78 (6)	C10—H10	0.9300
N2—H22	0.82 (7)	C11—C12	1.379 (5)
N3—H31	0.88 (5)	C11—H11	0.9300
N3—H32	0.93 (6)	C12—H12	0.9300
O2—Cu1—O2 ⁱ	177.67 (14)	C4—C3—C2	120.5 (3)
O2—Cu1—N1	92.08 (10)	C4—C3—H3	119.8
O2 ⁱ —Cu1—N1	87.79 (10)	C2—C3—H3	119.8
O2—Cu1—N1 ⁱ	87.79 (10)	C5—C4—C3	119.0 (3)
O2 ⁱ —Cu1—N1 ⁱ	92.08 (10)	C5—C4—H4	120.5
N1—Cu1—N1 ⁱ	173.61 (16)	C3—C4—H4	120.5
O2—Cu1—O6	91.16 (7)	C6—C5—C4	121.1 (3)
O2 ⁱ —Cu1—O6	91.16 (7)	C6—C5—S1	120.5 (3)
N1—Cu1—O6	93.20 (8)	C4—C5—S1	118.3 (3)
N1 ⁱ —Cu1—O6	93.20 (8)	C5—C6—C7	119.5 (3)
O4—S1—O3	120.4 (3)	C5—C6—H6	120.3
O4—S1—N3	107.1 (2)	C7—C6—H6	120.3
O3—S1—N3	107.6 (2)	C2—C7—C6	119.8 (3)
O4—S1—C5	106.55 (19)	C2—C7—H7	120.1
O3—S1—C5	105.69 (18)	C6—C7—H7	120.1
N3—S1—C5	109.17 (19)	N1—C8—C9	123.1 (3)
C1—O2—Cu1	122.3 (2)	N1—C8—H8	118.5
Cu1—O6—H61	126 (3)	C9—C8—H8	118.5

C8—N1—C12	118.4 (3)	C10—C9—C8	117.6 (3)
C8—N1—Cu1	119.1 (2)	C10—C9—C13	124.5 (3)
C12—N1—Cu1	122.3 (2)	C8—C9—C13	117.9 (3)
C13—N2—H21	117 (4)	C11—C10—C9	119.9 (3)
C13—N2—H22	122 (5)	C11—C10—H10	120.1
H21—N2—H22	118 (6)	C9—C10—H10	120.1
S1—N3—H31	113 (4)	C10—C11—C12	119.0 (4)
S1—N3—H32	110 (4)	C10—C11—H11	120.5
H31—N3—H32	122 (6)	C12—C11—H11	120.5
O1—C1—O2	125.2 (3)	N1—C12—C11	122.1 (3)
O1—C1—C2	0.83 (4)	C8—H8	0.9300
O1—C1—C2	1.337 (4)	C9—C10	1.383 (5)
O2—C1—C2	1.344 (4)	C9—C13	1.495 (5)
C7—C2—C3	1.303 (5)	C10—C11	1.377 (5)
C7—C2—C1	0.78 (6)	C10—H10	0.9300
C3—C2—C1	0.82 (7)	C11—C12	1.379 (5)
N1—Cu1—O2—C1	0.88 (5)	C11—H11	0.9300
N1 ⁱ —Cu1—O2—C1	0.93 (6)	C12—H12	0.9300
O6—Cu1—O2—C1	177.67 (14)	C4—C3—C2	120.5 (3)
O2—Cu1—N1—C8	92.08 (10)	C4—C3—H3	119.8
O2—C1—C2	116.8 (3)	C11—C12—H12	118.9
C7—C2—C3	120.1 (3)	O5—C13—N2	121.3 (4)
C7—C2—C1	121.4 (3)	O5—C13—C9	121.3 (3)
C3—C2—C1	118.6 (3)	N2—C13—C9	117.4 (4)
N1—Cu1—O2—C1	107.8 (3)	O4—S1—C5—C4	172.7 (3)
N1 ⁱ —Cu1—O2—C1	-65.8 (3)	O3—S1—C5—C4	43.5 (4)
O6—Cu1—O2—C1	-158.9 (2)	N3—S1—C5—C4	-72.0 (3)
O2—Cu1—N1—C8	130.0 (3)	C4—C5—C6—C7	-1.3 (5)
O2 ⁱ —Cu1—N1—C8	-52.3 (3)	S1—C5—C6—C7	174.9 (3)
O6—Cu1—N1—C8	38.8 (2)	C3—C2—C7—C6	-1.6 (5)
O2—Cu1—N1—C12	-45.7 (3)	C1—C2—C7—C6	179.7 (3)
O2 ⁱ —Cu1—N1—C12	132.0 (3)	C5—C6—C7—C2	2.2 (5)
N3—S1—C5—C6	111.8 (3)		

Simetri kodu: (i) $-x+1, y, -z+3/2$.

Tablo 4.5. 1 Nolu Kompleksin Hidrojen Bağ Geometrisi

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
$N2-H21\cdots O5^{ii}$	0.78 (5)	2.23 (5)	3.009 (7)	176 (5)
$N3-H31\cdots O1^{iii}$	0.88 (7)	2.33 (7)	3.165 (6)	159 (6)
$N3-H32\cdots O4^{iv}$	0.93 (6)	2.54 (6)	3.452 (6)	165 (6)
$O6-H61\cdots O1^v$	0.83 (5)	1.79 (5)	2.603 (4)	167 (4)

Tablo 4.6. 2 Nolu Kompleksin Kristal Verileri, Veri Toplama Ve Yapı Arıtma

Kimyasal Formülü	$C_{12}H_{20}CoN_4O_6 \cdot 2(C_7H_6NO_4S) \cdot 2(H_2O)$
M_r	811.66
Kristal sistem, uzay grubu	Triklinik, $P\bar{1}$
Sıcaklık (K)	296
a, b, c (Å)	7.2274 (3), 8.7461 (4), 15.2087 (6)
α, β, γ (°)	102.764 (3), 92.367 (3), 113.768 (2)
V (Å ³)	848.89 (6)
Z	1
Radasyon kaynağı	Mo $K\alpha$
μ (mm ⁻¹)	0.71
Kristal boyutu (mm)	$0.30 \times 0.22 \times 0.15$
Veri toplamı	
Diffraktometre	Bruker APEX-II CCD
Emilim düzeltmesi	-
Ölçülebilen, gözlenen [$I > 2\sigma(I)$] ve serbest yansıma sayısı	29923, 4240, 3742
R_{int}	0.034
$(\sin \theta/\lambda)_{max}$ (Å ⁻¹)	0.669
Arıtma	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.042, 0.119, 1.05
Yansıma sayısı	4240
Parametre sayısı	270
Sınırlama sayısı	21
H- atomu davranışı	Bağımsız ve sabit arınım karışımı tarafından incelenmiş H atomları
$\Delta\rho_{max}, \Delta\rho_{min}$ (e Å ⁻³)	0.63, -0.67

Tablo 4.7. 2 Nolu Kompleksin Bağ Uzunlukları, Bağ Ve Torsiyon Açıları (Å,°)

Co1—O3 ¹	2.0611 (16)	N2—H22	0.86 (3)
Co1—O3	2.0611 (16)	N3—H31	0.821 (19)
Co1—O2 ¹	2.0950 (16)	N3—H32	0.828 (19)
Co1—O2	2.0950 (16)	C1—C2	1.388 (3)
Co1—N1 ¹	2.1748 (17)	C1—H1	0.9300
Co1—N1	2.1748 (17)	C2—C3	1.386 (3)
S1—O7	1.422 (2)	C2—C6	1.494 (3)
S1—O6	1.430 (2)	C3—C4	1.383 (4)
S1—N3	1.591 (3)	C3—H3	0.9300
S1—C11	1.773 (2)	C4—C5	1.385 (3)
O1—C6	1.237 (3)	C4—H4	0.9300
O2—H2A	0.903 (17)	C5—H5	0.9300
O2—H2B	0.808 (18)	C7—C8	1.514 (3)
O3—H3A	0.934 (17)	C8—C9	1.377 (4)
O3—H3B	0.858 (19)	C8—C13	1.379 (4)
O4—C7	1.248 (3)	C9—C10	1.393 (4)
O5—C7	1.256 (3)	C9—H9	0.9300
O8—H8A	0.90 (2)	C10—C11	1.373 (4)
O8—H8B	0.88 (2)	C10—H10	0.9300
N1—C1	1.340 (3)	C11—C12	1.375 (4)
N1—C5	1.343 (3)	C12—C13	1.388 (4)
N2—C6	1.328 (3)	C12—H12	0.9300
N2—H21	0.834 (19)	C13—H13	0.9300
O3 ¹ —Co1—O3	180.000 (1)	N1—C1—H1	118.2
O3 ¹ —Co1—O2 ¹	89.78 (7)	C2—C1—H1	118.2
O3—Co1—O2 ¹	90.22 (7)	C3—C2—C1	118.1 (2)
O3 ¹ —Co1—O2	90.22 (7)	C3—C2—C6	119.63 (19)
O3—Co1—O2	89.78 (7)	C1—C2—C6	122.3 (2)
O2 ¹ —Co1—O2	180.000 (1)	C4—C3—C2	118.8 (2)
O3 ¹ —Co1—N1 ¹	89.65 (7)	C4—C3—H3	120.6
O3—Co1—N1 ¹	90.35 (7)	C2—C3—H3	120.6
O2 ¹ —Co1—N1 ¹	89.35 (7)	C3—C4—C5	119.4 (2)
O2—Co1—N1 ¹	90.65 (7)	C3—C4—H4	120.3
O3 ¹ —Co1—N1	90.35 (7)	C5—C4—H4	120.3
O3—Co1—N1	89.65 (7)	N1—C5—C4	122.5 (2)
O2 ¹ —Co1—N1	90.65 (7)	N1—C5—H5	118.8
O2—Co1—N1	89.35 (7)	C4—C5—H5	118.8
N1 ¹ —Co1—N1	180.000 (1)	O1—C6—N2	122.0 (2)
O7—S1—O6	119.71 (16)	O1—C6—C2	120.2 (2)
O7—S1—N3	107.20 (15)	N2—C6—C2	117.76 (19)

O6—S1—N3	106.19 (15)	O4—C7—O5	124.4 (2)
O7—S1—C11	108.32 (13)	O4—C7—C8	117.6 (2)
O6—S1—C11	107.40 (13)	O5—C7—C8	118.0 (2)
N3—S1—C11	107.46 (13)	C9—C8—C13	119.1 (2)
Co1—O2—H2A	125 (2)	C9—C8—C7	120.6 (2)
Co1—O2—H2B	119 (2)	C13—C8—C7	120.2 (2)
H2A—O2—H2B	107 (3)	C8—C9—C10	120.8 (2)
Co1—O3—H3A	122 (2)	C8—C9—H9	119.6
Co1—O3—H3B	131 (2)	C10—C9—H9	119.6
H3A—O3—H3B	107 (3)	C11—C10—C9	118.9 (3)
H8B—O8—H8A	107 (3)	C11—C10—H10	120.5
C1—N1—C5	117.56 (18)	C9—C10—H10	120.5
C1—N1—Co1	119.33 (14)	C10—C11—C12	111.2 (2)
C5—N1—Co1	123.10 (14)	C10—C11—S1	19.9 (2)
C6—N2—H21	121 (2)	C12—C11—S1	118.7 (2)
C6—N2—H22	122 (2)	C11—C12—C13	119.1 (3)
H21—N2—H22	118 (3)	C11—C12—H12	120.4
S1—N3—H31	114 (3)	C13—C12—H12	120.4
S1—N3—H32	109 (3)	C8—C13—C12	120.7 (3)
H31—N3—H32	128 (4)	C8—C13—H13	119.6
N1—C1—C2	123.6 (2)	C12—C13—H13	119.6
O3 ⁱ —Co1—N1—C1	−55.14 (17)	C1—C2—C6—N2	−11.7 (3)
O3—Co1—N1—C1	124.86 (17)	O4—C7—C8—C9	171.9 (3)
O2 ⁱ —Co1—N1—C1	−144.92 (17)	O5—C7—C8—C9	−9.7 (4)
O2—Co1—N1—C1	35.08 (17)	O4—C7—C8—C13	−7.2 (4)
O3 ⁱ —Co1—N1—C5	126.47 (18)	O5—C7—C8—C13	171.1 (3)
O3—Co1—N1—C5	−53.53 (18)	C13—C8—C9—C10	3.4 (4)
O2 ⁱ —Co1—N1—C5	36.69 (18)	C7—C8—C9—C10	−175.8 (3)
O2—Co1—N1—C5	−143.31 (18)	C8—C9—C10—C11	−0.6 (5)
C5—N1—C1—C2	1.3 (3)	C9—C10—C11—C12	−2.7 (5)
Co1—N1—C1—C2	−177.17 (16)	C9—C10—C11—S1	172.2 (2)
N1—C1—C2—C3	−2.2 (3)	O7—S1—C11—C10	19.1 (3)
N1—C1—C2—C6	178.91 (19)	O6—S1—C11—C10	149.7 (3)
C1—C2—C3—C4	1.4 (3)	N3—S1—C11—C10	−96.4 (3)
C6—C2—C3—C4	−179.7 (2)	O7—S1—C11—C12	−165.9 (3)
C2—C3—C4—C5	0.1 (4)	O6—S1—C11—C12	−35.3 (3)
C1—N1—C5—C4	0.3 (3)	N3—S1—C11—C12	78.6 (3)
Co1—N1—C5—C4	178.73 (18)	C10—C11—C12—C13	3.2 (5)
C3—C4—C5—N1	−1.0 (4)	S1—C11—C12—C13	−171.8 (3)
C3—C2—C6—O1	−10.2 (3)	C9—C8—C13—C12	−3.0 (5)
C1—C2—C6—O1	168.7 (2)	C7—C8—C13—C12	176.2 (3)

C3—C2—C6—N2	169.4 (2)	C11—C12—C13—C8	-0.3 (5)
-------------	-----------	----------------	----------

Simetri kodu: (i) $-x+1, -y+1, -z+2$

Tablo 4.8. 2 Nolu Kompleksin Hidrojen Bağları Geometrisi

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N2—H21 $\cdots$ O6 ^{vii}	0.83 (3)	2.12 (2)	2.948 (3)	170 (3)
N2—H22 $\cdots$ O5 ⁱⁱ	0.86 (3)	2.25 (3)	3.060 (3)	157 (3)
N3—H31 $\cdots$ O5 ^{viii}	0.82 (4)	2.05 (4)	2.863 (4)	168 (3)
N3—H32 $\cdots$ O4 ⁱⁱ	0.83 (3)	2.06 (3)	2.859 (4)	163 (3)
O2—H2A $\cdots$ O5 ⁱⁱ	0.90 (2)	1.90 (3)	2.768 (2)	160 (3)
O2—H2B $\cdots$ O1 ⁱⁱⁱ	0.81 (4)	2.01 (4)	2.805 (3)	167 (3)
O3—H3A $\cdots$ O1 ^{iv}	0.93 (3)	1.88 (3)	2.787 (3)	164 (3)
O3—H3B $\cdots$ O4 ^v	0.86 (3)	1.82 (3)	2.666 (3)	170 (3)
O8—H8B $\cdots$ O6 ^{vi}	0.88 (12)	2.25 (13)	2.957 (11)	137 (10)

Simetri kodları: (ii) $-x+1, -y, -z+1$; (iii) $x, y+1, z$; (iv) $-x, -y, -z+2$; (v) $x, y+1, z+1$; (vi) $-x+2, -y+1, -z+1$; (vii) $x-1, y-1, z$; (viii) $-x+2, -y, -z+1$.

Tablo 4.9. 3 Nolu Kompleksin Kristal Verileri, Veri Toplama ve Yapı Arıtma

Kimyasal Formülü	$C_{26}H_{28}CoN_6O_{12}S_2 \cdot 2(C_6H_6N_2O)$
M_r	983,85
Kristal sistem, uzay grubu	Monoklinik, $P2_1/c$
Sıcaklık (K)	296
a, b, c (Å)	10.5105 (3), 15.6853 (6), 13.2446 (4)
β (°)	101.394 (11)
V (Å ³)	2140.48 (12)
Z	2
Radrasyon kaynağı	Mo $K\alpha$
μ (mm ⁻¹)	0.58
Kristal boyutu (mm)	$0.30 \times 0.21 \times 0.20$
Veri toplamı	
Diffraktometre	Bruker APEX-II CCD
Emilim düzeltmesi	-
Ölçülebilen, gözlenen [$I > 2\sigma(I)$] ve serbest yansıma sayısı	37854, 5211, 4439
R_{int}	0.026
$(\sin \theta/\lambda)_{max}$ (Å ⁻¹)	0.664
Arıtma	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.039, 0.101, 1.04
Yansıma sayısı	5211
Parametre sayısı	327
Sınırlama sayısı	1
H- atomu davranışı	Bağımsız ve sabit arınım karışımı tarafından incelenmiş H atomları
$\Delta\rho_{max}, \Delta\rho_{min}$ (e Å ⁻³)	0.40, -0.47

Tablo 4.10. 3 Nolu Kompleksin Bağ Uzunlukları, Bağ ve Torsiyon Açıları (Å,°)

Co1—O6 ¹	2.1145 (14)	C2—C3	1.390 (3)
Co1—O6	2.1145 (14)	C2—C7	1.398 (3)
Co1—O1	2.1197 (12)	C3—C4	1.398 (3)
Co1—O1 ¹	2.1197 (12)	C3—H3	0.9300
Co1—N2 ¹	2.1658 (14)	C4—C5	1.383 (3)
Co1—N2	2.1658 (14)	C4—H4	0.9300
S1—O4	1.423 (2)	C5—C6	1.386 (3)
S1—O3	1.430 (2)	C6—C7	1.389 (3)
S1—N1	1.601 (2)	C6—H6	0.9300
S1—C5	1.7742 (18)	C7—H7	0.9300
O1—C1	1.264 (2)	C8—C9	1.384 (3)
O2—C1	1.260 (2)	C8—H8	0.9300
O5—C13	1.232 (2)	C9—C10	1.377 (3)
O6—H6A	0.81 (3)	C9—H9	0.9300
O6—H6B	0.80 (3)	C10—C11	1.384 (2)
O7—C19	1.236 (2)	C10—C13	1.514 (2)
N1—H1A	0.85 (3)	C11—C12	1.390 (3)
N1—H1B	0.833 (18)	C11—H11	0.9300
N2—C8	1.327 (2)	C12—H12	0.9300
N2—C12	1.335 (2)	C14—C15	1.386 (3)
N3—C13	1.333 (2)	C14—H14	0.9300
N3—H3A	0.88 (3)	C15—C16	1.374 (3)
N3—H3B	0.87 (3)	C15—H15	0.9300
N4—C14	1.324 (3)	C16—C17	1.374 (3)
N4—C18	1.326 (3)	C16—C19	1.511 (2)
N5—C19	1.326 (3)	C17—C18	1.390 (3)
N5—H5A	0.89 (3)	C17—H17	0.9300
N5—H5B	0.88 (3)	C18—H18	0.9300
O6 ¹ —Co1—O6	180.00 (8)	C5—C4—H4	120.5
O6 ¹ —Co1—O1	86.29 (6)	C3—C4—H4	120.5
O6—Co1—O1	93.71 (6)	C4—C5—C6	121.27 (16)
O6 ¹ —Co1—O1 ¹	93.71 (6)	C4—C5—S1	119.74 (15)
O6—Co1—O1 ¹	86.29 (6)	C6—C5—S1	119.00 (14)
O1—Co1—O1 ¹	180.0	C5—C6—C7	119.32 (17)
O6 ¹ —Co1—N2 ¹	89.41 (6)	C5—C6—H6	120.3
O6—Co1—N2 ¹	90.59 (6)	C7—C6—H6	120.3
O1—Co1—N2 ¹	93.32 (5)	C6—C7—C2	120.48 (17)
O1 ¹ —Co1—N2 ¹	86.68 (5)	C6—C7—H7	119.8
O6 ¹ —Co1—N2	90.59 (6)	C2—C7—H7	119.8
O6—Co1—N2	89.41 (6)	N2—C8—C9	123.27 (17)

O1—Co1—N2	86.68 (5)	N2—C8—H8	118.4
O1 ¹ —Co1—N2	93.32 (5)	C9—C8—H8	118.4
N2 ¹ —Co1—N2	180.0	C10—C9—C8	119.95 (18)
O4—S1—O3	118.14 (15)	C10—C9—H9	120.0
O4—S1—N1	106.92 (14)	C8—C9—H9	120.0
O3—S1—N1	108.66 (15)	C9—C10—C11	117.22 (16)
O4—S1—C5	107.29 (11)	C9—C10—C13	119.67 (16)
O3—S1—C5	108.00 (10)	C11—C10—C13	123.06 (15)
N1—S1—C5	107.39 (10)	C10—C11—C12	119.25 (16)
C1—O1—Co1	128.39 (12)	C10—C11—H11	120.4
Co1—O6—H6A	123 (2)	C12—C11—H11	120.4
Co1—O6—H6B	108 (2)	N2—C12—C11	123.32 (17)
H6A—O6—H6B	109 (3)	N2—C12—H12	118.3
S1—N1—H1A	113 (2)	C11—C12—H12	118.3
S1—N1—H1B	108 (2)	O5—C13—N3	122.84 (17)
H1A—N1—H1B	127 (3)	O5—C13—C10	120.49 (15)
C8—N2—C12	116.98 (16)	N3—C13—C10	116.67 (15)
C8—N2—Co1	120.09 (12)	N4—C14—C15	124.46 (19)
C12—N2—Co1	122.68 (12)	N4—C14—H14	117.8
C13—N3—H3A	115.9 (17)	C15—C14—H14	117.8
C13—N3—H3B	123.7 (17)	C16—C15—C14	119.51 (18)
H3A—N3—H3B	120 (2)	C16—C15—H15	120.2
C14—N4—C18	115.55 (18)	C14—C1—H15	120.2
C19—N5—H5A	119.3 (18)	C15—C6—C17	116.78 (18)
C19—N5—H5B	123 (2)	C15—C16—C19	119.31 (16)
H5A—N5—H5B	117 (3)	C17—C16—C19	123.90 (18)
O2—C1—O1	125.97 (15)	C16—C17—C18	119.6 (2)
O2—C1—C2	117.50 (16)	C16—C17—H17	120.2
O1—C1—C2	116.52 (16)	C18—C17—H17	120.2
C3—C2—C7	119.27 (16)	N4—C18—C17	124.1 (2)
C3—C2—C1	120.96 (16)	N4—C18—H18	118.0
C7—C2—C1	119.77 (16)	C17—C18—H18	118.0
C2—C3—C4	120.56 (17)	O7—C19—N5	122.71 (17)
C2—C3—H3	119.7	O7—C19—C16	119.51 (17)
C4—C3—H3	119.7	N5—C19—C16	117.76 (17)
O6 ¹ —Co1—O1—C1	162.34 (15)	S1—C5—C6—C7	−178.66 (16)
O6—Co1—O1—C1	−17.66 (15)	C5—C6—C7—C2	−1.7 (3)
N2 ¹ —Co1—O1—C1	−108.47 (14)	C3—C2—C7—C6	0.6 (3)
N2—Co1—O1—C1	71.53 (14)	C1—C2—C7—C6	−178.96 (17)
O6 ¹ —Co1—N2—C8	124.39 (19)	C12—N2—C8—C9	0.4 (4)
O6—Co1—N2—C8	−55.61 (19)	Co1—N2—C8—C9	−174.1 (2)

O1—Co1—N2—C8	-149.36 (19)	N2—C8—C9—C10	0.0 (5)
O1 ¹ —Co1—N2—C8	30.64 (19)	C8—C9—C10—C11	-0.5 (4)
O6 ¹ —Co1—N2—C12	-49.80 (17)	C8—C9—C10—C13	177.2 (2)
O6—Co1—N2—C12	130.20 (17)	C9—C10—C11—C12	0.6 (3)
O1—Co1—N2—C12	36.45 (17)	C13—C10—C11—C12	-176.96 (19)
O1 ¹ —Co1—N2—C12	-143.55 (17)	C8—N2—C12—C11	-0.3 (3)
Co1—O1—C1—O2	22.8 (3)	Co1—N2—C12—C11	174.08 (18)
Co1—O1—C1—C2	-157.95 (11)	C10—C11—C12—N2	-0.2 (4)
O2—C1—C2—C3	-170.48 (17)	C9—C10—C13—O5	-18.1 (3)
O1—C1—C2—C3	10.2 (2)	C11—C10—C13—O5	159.4 (2)
O2—C1—C2—C7	9.1 (2)	C9—C10—C13—N3	161.5 (2)
O1—C1—C2—C7	-170.26 (16)	C11—C10—C13—N3	-21.0 (3)
C7—C2—C3—C4	0.7 (3)	C18—N4—C14—C15	1.2 (4)
C1—C2—C3—C4	-179.76 (18)	N4—C14—C15—C16	-0.3 (4)
C2—C3—C4—C5	-0.8 (3)	C14—C15—C16—C17	-0.7 (4)
C3—C4—C5—C6	-0.3 (3)	C14—C15—C16—C19	178.38 (19)
C3—C4—C5—S1	179.93 (17)	C15—C16—C17C18	0.9 (5)
O4—S1—C5—C4	120.9 (2)	C19—C16—C17—C18	-178.2 (3)
O3—S1—C5—C4	-7.5 (2)	C14—N4—C18—C17	-1.0 (6)
N1—S1—C5—C4	-124.5 (2)	C16—C17—C18—N4	0.0 (7)
O4—S1—C5—C6	-58.9 (2)	C15—C16—C19—O7	-19.6 (3)
O3—S1—C5—C6	172.74 (19)	C17—C16—C19—O7	159.4 (3)
N1—S1—C5—C6	55.7 (2)	C15—C16—C19—N5	161.8 (2)
C4—C5—C6—C7	1.5 (3)	C17—C16—C19—N5	-19.2 (4)

Simetri kodu: (i) $-x+1$, $-y+1$, $-z+1$.

Tablo 4.11. 3 Nolu Kompleksin Hidrojen Bağları Geometrisi

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N1—H1A $\cdots$ O2 ⁱⁱ	0.85 (3)	2.21 (3)	3.057 (3)	175 (3)
N3—H3A $\cdots$ O2 ⁱⁱⁱ	0.88 (3)	2.17 (3)	3.048 (2)	174 (3)
N3—H3B $\cdots$ N4 ^{iv}	0.87 (3)	2.28 (3)	3.135 (2)	167 (2)
N5—H5A $\cdots$ O5 ^v	0.90 (3)	2.04 (3)	2.939 (2)	175 (2)
N5—H5B $\cdots$ O4 ^{vi}	0.88 (3)	2.26 (3)	3.125 (3)	166 (3)
O6—H6A $\cdots$ O7	0.81 (3)	2.01 (3)	2.803 (2)	167 (3)
O6—H6B $\cdots$ O2	0.81 (4)	2.10 (4)	2.7788 (19)	141 (3)

Simetri kodu: (ii) x , $-y+3/2$, $z-1/2$; (iii) $x-1$, y , z ; (iv) $x-1$, y , $z-1$; (v) $x+1$, y , z ; (vi) $x+1$, y , $z+1$.

Tablo 4.12. 4 Nolu Kompleksin Kristal Verileri, Veri Toplama ve Yapı Arıtma

Kimyasal Formülü	$C_{14}H_{20}MnN_2O_{12}S_2 \cdot C_6H_6N_2O$
M_r	649,51
Kristal sistem, uzay grubu	Monoklinik, $P2_1/c$
Sıcaklık (K)	296
a, b, c (Å)	19.6656 (5), 8.2615 (3), 16.5088 (5)
β (°)	99.726 (4)
V (Å ³)	2643.59 (14)
Z	4
Radrasyon kaynağı	Mo $K\alpha$
μ (mm ⁻¹)	0.73
Kristal boyutu (mm)	$0.30 \times 0.22 \times 0.20$
Veri toplamı	
Diffraktometre	Bruker APEX-II CCD
Emilim düzeltmesi	-
Ölçülebilen, gözlenen [$I > 2\sigma(I)$] ve serbest yansıma sayısı	58138, 6516, 4664
R_{int}	0.037
$(\sin \theta/\lambda)_{max}$ (Å ⁻¹)	0.666
Arıtma	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.044, 0.116, 1.06
Yansıma sayısı	6516
Parametre sayısı	409
Sınırlama sayısı	22
H- atomu davranışı	Bağımsız ve sabit arınım karışımı tarafından incelenmiş H atomları
$\Delta\rho_{max}, \Delta\rho_{min}$ (e Å ⁻³)	0.86, -0.41

Tablo 4.13. 4 Nolu Kompleksin Bağ Uzunlukları, Bağ ve Torsiyon Açıları (Å,°)

Mn1—O5	2.1270 (17)	N4—H4A	0.8600
Mn1—O1	2.1337 (17)	N4—H4B	0.8600
Mn1—O11	2.198 (2)	C1—C2	1.510 (3)
Mn1—O9	2.210 (2)	C2—C7	1.390 (3)
Mn1—O10	2.212 (2)	C2—C3	1.392 (4)
Mn1—O12	2.214 (2)	C3—C4	1.386 (3)
S1—O3	1.434 (2)	C3—H3	0.9300
S1—O4	1.4465 (18)	C4—C5	1.394 (3)
S1—N1	1.600 (2)	C4—H4	0.9300
S1—C5	1.772 (2)	C5—C6	1.386 (4)
S2—O8	1.435 (2)	C6—C7	1.390 (3)
S2—O7	1.4450 (19)	C6—H6	0.9300
S2—N2	1.601 (2)	C7—H7	0.9300
S2—C12	1.772 (2)	C8—C9	1.509 (3)
O1—C1	1.263 (3)	C9—C10	1.390 (4)
O2—C1	1.261 (3)	C9—C14	1.391 (3)
O5—C8	1.263 (3)	C10—C11	1.388 (3)
O6—C8	1.260 (3)	C10—H10	0.9300
O9—H91	0.828 (18)	C11—C12	1.390 (3)
O9—H92	0.914 (18)	C11—H11	0.9300
O10—H101	0.946 (17)	C12—C13	1.386 (4)
O10—H102	0.85 (2)	C13—C14	1.392 (3)
O11—H111	0.914 (18)	C13—H13	0.9300
O11—H112	0.976 (18)	C14—H14	0.9300
O12—H121	0.951 (17)	C15—C16	1.429 (5)
O12—H122	0.907 (19)	C15—H15	0.9300
O13—C20	1.206 (4)	C16—C17	1.371 (4)
N1—H11A	0.898 (18)	C16—H16	0.9300
N1—H12A	0.852 (18)	C17—C18	1.354 (4)
N2—H21	0.843 (19)	C17—C20	1.542 (5)
N2—H22	0.860 (18)	C18—C19	1.420 (5)
N3—C15	1.278 (4)	C18—H18	0.9300
N3—C19	1.330 (4)	C19—H19	0.9300
N4—C20	1.292 (5)		
O5—Mn1—O1	176.06 (8)	C3—C2—C1	119.8 (2)
O5—Mn1—O11	87.11 (8)	C4—C3—C2	120.8 (2)
O1—Mn1—O11	89.18 (8)	C4—C3—H3	119.6
O5—Mn1—O9	90.77 (8)	C2—C3—H3	119.6
O1—Mn1—O9	92.93 (8)	C3—C4—C5	118.8 (2)
O11—Mn1—O9	177.80 (7)	C3—C4—H4	120.6

O5—Mn1—O10	92.45 (7)	C5—C4—H4	120.6
O1—Mn1—O10	88.85 (7)	C6—C5—C4	121.1 (2)
O11—Mn1—O10	89.62 (8)	C6—C5—S1	120.18 (18)
O9—Mn1—O10	91.04 (9)	C4—C5—S1	118.69 (19)
O5—Mn1—O12	89.69 (7)	C5—C6—C7	119.3 (2)
O1—Mn1—O12	89.21 (7)	C5—C6—H6	120.3
O11—Mn1—O12	93.43 (8)	C7—C6—H6	120.3
O9—Mn1—O12	85.98 (9)	C2—C7—C6	120.3 (2)
O10—Mn1—O12	176.36 (8)	C2—C7—H7	119.8
O3—S1—O4	118.42 (12)	C6—C7—H7	119.8
O3—S1—N1	107.66 (13)	O6—C8—O5	125.1 (2)
O4—S1—N1	107.29 (12)	O6—C8—C9	118.4 (2)
O3—S1—C5	108.15 (11)	O5—C8—C9	116.4 (2)
O4—S1—C5	106.37 (11)	C10—C9—C14	119.5 (2)
N1—S1—C5	108.65 (12)	C10—C9—C8	120.0 (2)
O8—S2—O7	118.39 (12)	C14—C9—C8	120.4 (2)
O8—S2—N2	107.09 (12)	C11—C10—C9	120.6 (2)
O7—S2—N2	107.33 (12)	C11—C10—H10	119.7
O8—S2—C12	107.93 (11)	C9—C10—H10	119.7
O7—S2—C12	106.94 (11)	C10—C11—C12	119.1 (2)
N2—S2—C12	108.90 (12)	C10—C11—H11	120.5
C1—O1—Mn1	130.71 (16)	C12—C11—H11	120.5
C8—O5—Mn1	131.84 (16)	C13—C12—C11	121.2 (2)
Mn1—O9—H91	129 (2)	C13—C12—S2	119.92 (18)
Mn1—O9—H92	129 (2)	C11—C12—S2	118.87 (19)
H91—O9—H92	103 (3)	C12—C13—C14	119.0 (2)
Mn1—O10—H101	103 (2)	C12—C13—H13	120.5
Mn1—O10—H102	115 (3)	C14—C13—H13	120.5
H101—O10—H102	107 (3)	C9—C14—C13	120.5 (2)
Mn1—O11—H111	126 (2)	C9—C14—H14	119.8
Mn1—O11—H112	127 (2)	C13—C14—H14	119.8
H111—O11—H112	104 (3)	N3—C15—C16	123.6 (3)
Mn1—O12—H121	111 (2)	N3—C15—H15	118.2
Mn1—O12—H122	102 (2)	C16—C15—H15	118.2
H121—O12—H122	105 (3)	C17—C16—C15	116.4 (3)
S1—N1—H11A	113 (2)	C17—C16—H16	121.8
S1—N1—H12A	112 (2)	C15—C16—H16	121.8
H11A—N1—H12A	118 (3)	C18—C17—C16	120.7 (3)
S2—N2—H21	116 (2)	C18—C17—C20	117.2 (3)
S2—N2—H22	110 (2)	C16—C17—C20	122.1 (3)
H21—N2—H22	118 (3)	C17—C18—C19	118.2 (3)

C15—N3—C19	119.6 (3)	C17—C18—H18	120.9
C20—N4—H4A	120.0	C19—C18—H18	120.9
C20—N4—H4B	120.0	N3—C19—C18	121.3 (3)
H4A—N4—H4B	120.0	N3—C19—H19	119.3
O2—C1—O1	125.1 (2)	C18—C19—H19	119.3
O2—C1—C2	118.3 (2)	O13—C20—N4	125.3 (4)
O1—C1—C2	116.6 (2)	O13—C20—C17	118.7 (3)
C7—C2—C3	119.5 (2)	N4—C20—C17	116.0 (3)
C7—C2—C1	120.7 (2)		
O11—Mn1—O1—C1	108.4 (2)	O6—C8—C9—C10	−167.3 (2)
O9—Mn1—O1—C1	−72.2 (2)	O5—C8—C9—C10	13.8 (3)
O10—Mn1—O1—C1	18.8 (2)	O6—C8—C9—C14	13.7 (3)
O12—Mn1—O1—C1	−158.1 (2)	O—C8—C9—C14	−165.2 (2)
O11—Mn1—O5—C8	104.8 (2)	C1—C9—C10—C11	0.8 (4)
O9—Mn1—O5—C8	−74.6 (2)	C8—C9—C10—C11	−178.2 (2)
O10—Mn1—O5—C8	−165.7 (2)	C9—C10—C11—C12	1.7 (4)
O12—Mn1—O5—C8	11.4 (2)	C10—C11—C12—C13	−2.5 (4)
Mn1—O1—C1—O2	5.0 (4)	C10—C11—C12—S2	175.7 (2)
Mn1—O1—C1—C2	−175.84 (16)	O8—S2—C12—C13	−141.9 (2)
O2—C1—C2—C7	15.1 (4)	O7—S2—C12—C13	−13.5 (2)
O1—C1—C2—C7	−164.1 (2)	N2—S2—C12—C13	102.2 (2)
O2—C1—C2—C3	−166.5 (2)	O8—S2—C12—C11	39.9 (2)
O1—C1—C2—C3	14.3 (3)	O7—S2—C12—C11	168.3 (2)
C7—C2—C3—C4	1.8 (4)	N2—S2—C12—C11	−76.0 (2)
C1—C2—C3—C4	−176.6 (2)	C11—C12—C13—C14	0.8 (4)
C2—C3—C4—C5	1.0 (4)	S2—C12—C13—C14	−177.3 (2)
C3—C4—C5—C6	−2.7 (4)	C10—C9—C14—C13	−2.5 (4)
C3—C4—C5—S1	175.6 (2)	C8—C9—C14—C13	176.5 (2)
O3—S1—C5—C6	−143.0 (2)	C12—C13—C14—C9	1.7 (4)
O4—S1—C5—C6	−14.8 (2)	C19—N3—C15—C16	−1.1 (5)
N1—S1—C5—C6	100.4 (2)	N3—C15—C16—C17	−2.1 (5)
O3—S1—C5—C4	38.7 (2)	C15—C16—C17—C18	2.8 (4)
O4—S1—C5—C4	166.9 (2)	C15—C16—C17—C20	−177.2 (3)
N1—S1—C5—C4	−77.9 (2)	C16—C17—C18—C19	−0.6 (5)
C4—C5—C6—C7	1.6 (4)	C20—C17—C18—C19	179.4 (3)
S1—C5—C6—C7	−176.6 (2)	C15—N3—C19—C18	3.5 (5)
C3—C2—C7—C6	−2.8 (4)	C17—C18—C19—N3	−2.7 (5)
C1—C2—C7—C6	175.6 (2)	C18—C17—C20—O13	7.0 (5)
C5—C6—C7—C2	1.1 (4)	C16—C17—C20—O13	−172.9 (3)
Mn1—O5—C8—O6	2.9 (4)	C18—C17—C20—N4	−170.9 (3)
Mn1—O5—C8—C9	−178.32 (16)	C16—C17—C20—N4	9.2 (5)

Tablo 4.14. 4 Nolu Kompleksin Hidrojen Bağları Geometrisi

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
$N4-H4B\cdots O12^I$	0.86	2.36	3.058 (4)	138
$N1-H11A\cdots O2^{II}$	0.90 (2)	2.05 (2)	2.934 (3)	169 (2)
$N1-H12A\cdots O2^{III}$	0.85 (3)	2.14 (3)	2.981 (3)	168 (3)
$N2-H21\cdots O6^{IV}$	0.84 (2)	2.09 (2)	2.921 (3)	169 (3)
$N2-H22\cdots O6^V$	0.86 (3)	2.16 (3)	3.009 (3)	168 (3)
$O9-H91\cdots O4^{II}$	0.83 (3)	1.99 (3)	2.815 (3)	175 (2)
$O9-H92\cdots O7^{IV}$	0.91 (3)	1.96 (3)	2.875 (3)	177 (3)
$O10-H101\cdots O2$	0.94 (3)	1.84 (3)	2.728 (3)	157 (3)
$O10-H102\cdots O13^{VI}$	0.86 (3)	1.96 (3)	2.797 (4)	165 (4)
$O11-H111\cdots O7^{VII}$	0.91 (3)	2.15 (3)	3.028 (3)	160 (3)
$O11-H112\cdots O4^{VIII}$	0.98 (4)	1.96 (3)	2.931 (3)	173 (4)
$O12-H121\cdots N3$	0.95 (3)	1.85 (3)	2.779 (4)	166 (3)
$O12-H122\cdots O6$	0.91 (3)	1.85 (3)	2.719 (3)	159 (3)

Simetri kodu: (i) $x, y-1, z$; (ii) $-x+1, -y+2, -z+1$; (iii) $x, -y+3/2, z-1/2$; (iv) $-x+2, -y+2, -z+2$; (v) $x, -y+3/2, z+1/2$; (vi) $x, -y+1/2, z+1/2$; (vii) $-x+2, -y+1, -z+2$; (viii) $-x+1, -y+1, -z+1$.

Tablo 4.15. 5 Nolu Kompleksin Kristal Verileri, Veri Toplama Ve Yapı Arıtma

Kimyasal Formülü	$C_{26}H_{28}N_6O_{12}S_2Zn \cdot 2(C_6H_6N_2O)$
M_r	990.29
Kristal sistem, uzay grubu	Monoklinik, $P2_1/c$
Sıcaklık (K)	296
a, b, c (Å)	10.4784 (4), 15.5877 (6), 13.2098 (5)
β (°)	101.404 (4)
V (Å ³)	2115.01 (14)
Z	2
Radasyon kaynağı	Mo $K\alpha$
μ (mm ⁻¹)	0.76
Kristal boyutu (mm)	$0.28 \times 0.22 \times 0.18$
Veri toplamı	
Diffraktometre	Bruker APEX-II CCD
Emilim düzeltmesi	-
Ölçülebilen, gözlenen [$I > 2\sigma(I)$] ve serbest yansıma sayısı	46357, 5206, 4275
R_{int}	0.034
$(\sin \theta/\lambda)_{max}$ (Å ⁻¹)	0.666
Arıtma	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.037, 0.096, 1.05
Yansıma sayısı	5206
Parametre sayısı	327
Sınırlama sayısı	2
H- atomu davranışı	Bağımsız ve sabit arınım karışımı tarafından incelenmiş H atomları
$\Delta\rho_{max}, \Delta\rho_{min}$ (e Å ⁻³)	0.39, -0.46

Tablo 4.16. 5 Nolu Kompleksin Bağ Uzunlukları, Bağ ve Torsiyon Açıları (Å,°)

Zn1—O6 ⁱ	2.1215 (15)	C2—C3	1.383 (3)
Zn1—O6	2.1215 (15)	C2—C7	1.391 (3)
Zn1—O1 ⁱ	2.1294 (12)	C3—C4	1.393 (3)
Zn1—O1	2.1294 (12)	C3—H3	0.9300
Zn1—N1	2.1558 (15)	C4—C5	1.376 (3)
Zn1—N1 ⁱ	2.1558 (15)	C4—H4	0.9300
S1—O4	1.418 (2)	C5—C6	1.379 (3)
S1—O3	1.423 (2)	C6—C7	1.384 (3)
S1—N3	1.593 (2)	C6—H6	0.9300
S1—C5	1.7691 (18)	C7—H7	0.9300
O1—C1	1.258 (2)	C8—C9	1.383 (3)
O2—C1	1.256 (2)	C8—H8	0.9300
O5—C13	1.232 (2)	C9—C10	1.382 (3)
O6—H61	0.77 (3)	C9—H9	0.9300
O6—H62	0.78 (3)	C10—C11	1.370 (3)
O7—C19	1.232 (2)	C10—C13	1.502 (3)
N1—C12	1.320 (3)	C11—C12	1.379 (3)
N1—C8	1.332 (2)	C11—H11	0.9300
N2—C13	1.329 (2)	C12—H12	0.9300
N2—H21	0.85 (3)	C14—C15	1.379 (3)
N2—H22	0.88 (3)	C14—H14	0.9300
N3—H31	0.845 (18)	C15—C16	1.373 (3)
N3—H32	0.825 (17)	C15—H15	0.9300
N4—C18	1.317 (3)	C16—C17	1.369 (3)
N4—C14	1.319 (3)	C16—C19	1.505 (2)
N5—C19	1.322 (3)	C17—C18	1.390 (3)
N5—H51	0.85 (3)	C17—H17	0.9300
N5—H52	0.87 (3)	C18—H18	0.9300
C1—C2	1.515 (2)	C3—H3	0.9300
O6 ⁱ —Zn1—O6	180.0	C5—C4—H4	120.4
O6 ⁱ —Zn1—O1 ⁱ	85.95 (6)	C3—C4—H4	120.4
O6—Zn1—O1 ⁱ	94.05 (6)	C4—C5—C6	121.34 (17)
O6 ⁱ —Zn1—O1	94.05 (6)	C4—C5—S1	119.78 (15)
O6—Zn1—O1	85.95 (6)	C6—C5—S1	118.89 (15)
O1 ⁱ —Zn1—O1	180.000 (15)	C5—C6—C7	119.12 (18)
O6 ⁱ —Zn1—N1	89.63 (6)	C5—C6—H6	120.4
O6—Zn1—N1	90.37 (6)	C7—C6—H6	120.4
O1 ⁱ —Zn1—N1	92.66 (5)	C6—C7—C2	120.70 (18)
O1—Zn1—N1	87.34 (5)	C6—C7—H7	119.7
O6 ⁱ —Zn1—N1 ⁱ	90.37 (6)	C2—C7—H7	119.7

O6—Zn1—N1 ¹	89.63 (6)	N1—C8—C9	123.08 (18)
O1 ¹ —Zn1—N1 ¹	87.34 (5)	N1—C8—H8	118.5
O1—Zn1—N1 ¹	92.66 (5)	C9—C8—H8	118.5
N1—Zn1—N1 ¹	180.00 (8)	C10—C9—C8	119.48 (17)
O4—S1—O3	118.10 (15)	C10—C9—H9	120.3
O4—S1—N3	107.11 (14)	C8—C9—H9	120.3
O3—S1—N3	108.54 (14)	C11—C10—C9	116.94 (17)
O4—S1—C5	107.16 (11)	C11—C10—C13	119.88 (16)
O3—S1—C5	108.00 (11)	C9—C10—C13	123.14 (16)
N3—S1—C5	107.51 (10)	C10—C11—C12	120.11 (18)
C1—O1—Zn1	127.92 (12)	C10—C11—H11	119.9
Zn1—O6—H61	108 (2)	C12—C11—H11	119.9
Zn1—O6—H62	122 (2)	N1—C12—C11	123.30 (18)
H61—O6—H62	110 (3)	N1—C12—H12	118.3
C12—N1—C8	117.09 (17)	C11—C12—H12	118.3
C12—N1—Zn1	120.33 (13)	O5—C13—N2	122.53 (18)
C8—N1—Zn1	122.34 (13)	O5—C13—C10	120.64 (16)
C13—N2—H21	116.0 (17)	N2—C13—C10	116.83 (16)
C13—N2—H22	123.8 (17)	N4—C14—C15	124.4 (2)
H21—N2—H22	120 (2)	N4—C14—H14	117.8
S1—N3—H31	113 (2)	C15—C14—H14	117.8
S1—N3—H32	109 (2)	C16—C15—C14	119.46 (19)
H31—N3—H32	126 (3)	C16—C15—H15	120.3
C18—N4—C14	115.65 (19)	C14—C15—H15	120.3
C19—N5—H51	118.3 (19)	C17—C16—C15	116.99 (19)
C19—N5—H52	123 (2)	C17—C16—C19	123.72 (19)
H51—N5—H52	118 (3)	C15—C16—C19	119.28 (17)
O2—C1—O1	125.87 (16)	C16—C17—C18	119.2 (2)
O2—C1—C2	117.40 (16)	C16—C17—H17	120.4
O1—C1—C2	116.72 (17)	C18—C17—H17	120.4
C3—C2—C7	119.13 (16)	N4—C18—C17	124.3 (2)
C3—C2—C1	120.98 (17)	N4—C18—H18	117.9
C7—C2—C1	119.90 (17)	C17—C18—H18	117.9
C2—C3—C4	120.57 (18)	O7—C19—N5	122.69 (18)
C2—C3—H3	119.7	O7—C19—C16	119.40 (17)
C4—C3—H3	119.7	N5—C19—C16	117.89 (18)
C5—C4—C3	119.13 (19)		
O6 ¹ —Zn1—O1—C1	−18.43 (15)	S1—C5—C6—C7	−178.72 (16)
O6—Zn1—O1—C1	161.57 (15)	C5—C6—C7—C2	−1.5 (3)
N1—Zn1—O1—C1	71.01 (15)	C3—C2—C7—C6	0.6 (3)
N1 ¹ —Zn1—O1—C1	−108.99 (15)	C1—C2—C7—C6	−179.27 (18)

O6 ⁱ —Zn1—N1—C12	-56.3 (2)	C12—N1—C8—C9	-0.4 (4)
O6—Zn1—N1—C12	123.7 (2)	Zn1—N1—C8—C9	174.02 (19)
O1 ⁱ —Zn1—N1—C12	29.6 (2)	N1—C8—C9—C10	-0.2 (4)
O1—Zn1—N1—C12	-150.4 (2)	C8—C9—C10—C11	0.7 (3)
O6 ⁱ —Zn1—N1—C8	129.50 (18)	C8—C9—C10—C13	-177.0 (2)
O6—Zn1—N1—C8	-50.50 (18)	C9—C10—C11—C12	-0.7 (4)
O1 ⁱ —Zn1—N1—C8	-144.57 (18)	C13—C10—C11—C12	177.1 (2)
O1—Zn1—N1—C8	35.43 (18)	C8—N1—C12—C11	0.4 (4)
Zn1—O1—C1—O2	23.6 (3)	Zn1—N1—C12—C11	-174.1 (2)
Zn1—O1—C1—C2	-157.07 (12)	C10—C11—C12—N1	0.2 (5)
O2—C1—C2—C3	-170.45 (18)	C11—C10—C13—O5	-17.9 (3)
O1—C1—C2—C3	10.1 (3)	C9—C10—C13—O5	159.7 (2)
O2—C1—C2—C7	9.4 (3)	C11—C10—C13—N2	161.9 (2)
O1—C1—C2—C7	-170.03 (17)	C9—C10—C13—N2	-20.5 (3)
C7—C2—C3—C4	0.6 (3)	C18—N4—C14—C15	-1.2 (4)
C1—C2—C3—C4	-179.61 (19)	N4—C14—C15—C16	0.4 (4)
C2—C3—C4—C5	-0.7 (3)	C14—C15—C16—C17	0.4 (4)
C3—C4—C5—C6	-0.2 (3)	C14—C15—C16—C19	-178.6 (2)
C3—C4—C5—S1	179.81 (17)	C15—C16—C17—C18	-0.4 (5)
O4—S1—C5—C4	121.2 (2)	C19—C16—C17—C18	178.5 (3)
O3—S1—C5—C4	-7.1 (2)	C14—N4—C18—C17	1.2 (6)
N3—S1—C5—C4	-124.0 (2)	C16—C17—C18—N4	-0.4 (6)
O4—S1—C5—C6	-58.8 (2)	C17—C16—C19—O7	-159.6 (3)
O3—S1—C5—C6	173.0 (2)	C15—C16—C19—O7	19.3 (3)
N3—S1—C5—C6	56.0 (2)	C17—C16—C19—N5	18.9 (4)
C4—C5—C6—C7	1.3 (3)	C15—C16—C19—N5	-162.2 (2)

Simetri kodu:(i) $-x$, $-y+1$, $-z$.

Tablo 4.17. 5 Nolu Kompleksin Hidrojen Bağları Geometrisi

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N2—H21 $\cdots$ O2 ⁱⁱ	0.85 (3)	2.18 (3)	3.027 (2)	175 (2)
N2—H22 $\cdots$ N4 ⁱⁱⁱ	0.88 (2)	2.26 (3)	3.126 (2)	167 (2)
N3—H31 $\cdots$ O2 ^{iv}	0.85 (2)	2.21 (2)	3.055 (3)	177 (2)
N5—H51 $\cdots$ O5 ^v	0.85 (3)	2.09 (3)	2.938 (2)	175 (3)
N5—H52 $\cdots$ O4 ⁱⁱⁱ	0.87 (3)	2.28 (3)	3.129 (3)	167 (3)
O6—H61 $\cdots$ O2 ⁱ	0.78 (4)	2.15 (4)	2.785 (2)	139 (3)
O6—H62 $\cdots$ O7	0.78 (3)	2.02 (3)	2.795 (2)	169 (3)

Simetri kodu: (i) $-x$, $-y+1$, $-z$; (ii) $x+1$, y , z ; (iii) $-x+1$, $-y+1$, $-z+1$; (iv) x , $-y+3/2$, $z+1/2$; (v) $-x+1$, $-y+1$, $-z$

Tablo 4.18. 6 Nolu Kompleksin Kristal Verileri, Veri Toplama ve Yapı Arıtma

Kimyasal Formülü	[Cu(C ₇ H ₆ NO ₄ S) ₂ (H ₂ O) ₃]
M_r	517.96
Kristal sistem, uzay grubu	Orthorhombic, $Cmc2_1$
Sıcaklık (K)	296
a, b, c (Å)	22.6569 (5), 10.4333 (4), 8.4009 (3)
V (Å ³)	1985.86 (11)
Z	4
Radrasyon kaynağı	Mo $K\alpha$
μ (mm ⁻¹)	1.37
Kristal boyutu (mm)	0.22 × 0.14 × 0.12
Veri toplamı	
Diffraktometre	Bruker APEX-II CCD
Emilim düzeltmesi	-
Ölçülebilen, gözlenen [$I > 2\sigma(I)$] ve serbest yansıma sayısı	12458, 2146, 1781
R_{int}	0.038
$(\sin \theta/\lambda)_{max}$ (Å ⁻¹)	0.665
Arıtma	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$, $wR(F^2)$, S	0.028, 0.057, 1.01
Yansıma sayısı	2146
Parametre sayısı	163
Sınırlama sayısı	8
H- atomu davranışı	Bağımsız ve sabit arınım karışımı tarafından incelenmiş H atomları
$\Delta\rho_{max}, \Delta\rho_{min}$ (e Å ⁻³)	0.36, -0.24
Mutlak yapı	Flack H D (1983), Acta Cryst. A39, 876-881
Mutlak yapı parametresi	0.012 (12)

Tablo 4.19. 6 Nolu Kompleksin Bağ Uzunlukları, Bağ ve Torsiyon Açıları (Å,°)

Cu1—O1	1.9281 (13)	N1—H11	0.860 (19)
Cu1—O1 ¹	1.9281 (13)	N1—H12	0.869 (16)
Cu1—O6	1.937 (3)	C1—C2	1.498 (3)
Cu1—O5	1.967 (3)	C2—C7	1.387 (3)
Cu1—O7	2.348 (4)	C2—C3	1.391 (4)
S1—O4	1.4192 (19)	C3—C4	1.384 (3)
S1—O3	1.429 (3)	C3—H3	0.9300
S1—N1	1.576 (3)	C4—C5	1.385 (4)
S1—C5	1.764 (2)	C4—H4	0.9300
O1—C1	1.281 (3)	C5—C6	1.390 (3)
O2—C1	1.236 (3)	C6—C7	1.393 (3)
O5—H5	0.832 (18)	C6—H6	0.9300
O6—H6A	0.844 (17)	C7—H7	0.9300
O7—H71	0.853 (18)		
O1—Cu1—O1 ¹	174.72 (14)	H11—N1—H12	121 (4)
O1—Cu1—O6	89.80 (7)	O2—C1—O1	125.0 (2)
O1 ¹ —Cu1—O6	89.80 (7)	O2—C1—C2	119.2 (2)
O1—Cu1—O5	90.81 (8)	O1—C1—C2	115.8 (2)
O1 ¹ —Cu1—O5	90.81 (8)	C7—C2—C3	118.9 (2)
O6—Cu1—O5	166.52 (16)	C7—C2—C1	121.2 (2)
O1—Cu1—O7	87.48 (6)	C3—C2—C1	119.9 (2)
O1 ¹ —Cu1—O7	87.48 (6)	C4—C3—C2	121.1 (2)
O6—Cu1—O7	103.14 (15)	C4—C3—H3	119.4
O5—Cu1—O7	90.34 (16)	C2—C3—H3	119.4
O4—S1—O3	118.4 (2)	C3—C4—C5	119.4 (2)
O4—S1—N1	108.2 (2)	C3—C4—H4	120.3
O3—S1—N1	108.03 (17)	C5—C4—H4	120.3
O4—S1—C5	106.62 (11)	C4—C5—C6	120.5 (2)
O3—S1—C5	106.49 (14)	C4—C5—S1	119.52 (19)
N1—S1—C5	108.79 (18)	C6—C5—S1	119.93 (19)
C1—O1—Cu1	121.06 (17)	C5—C6—C7	119.3 (2)
Cu1—O5—H5	123 (3)	C5—C6—H6	120.3
Cu1—O6—H6A	122 (2)	C7—C6—H6	120.3
Cu1—O7—H71	104 (3)	C2—C7—C6	120.7 (2)
S1—N1—H11	118 (3)	C2—C7—H7	119.7
S1—N1—H12	121 (3)	C6—C7—H7	119.7
O6—Cu1—O1—C1	89.6 (2)	C3—C4—C5—S1	178.3 (2)
O5—Cu1—O1—C1	−76.9 (2)	O4—S1—C5—C4	−28.6 (4)
O7—Cu1—O1—C1	−167.2 (2)	O3—S1—C5—C4	−155.9 (3)
Cu1—O1—C1—O2	−1.6 (4)	N1—S1—C5—C4	87.9 (3)

Cu1—O1—C1—C2	-179.87(16)	O4—S1—C5—C6	151.1 (3)
O2—C1—C2—C7	-179.8 (3)	O3—S1—C5—C6	23.8 (3)
O1—C1—C2—C7	-1.5 (4)	N1—S1—C5—C6	-92.4 (3)
O2—C1—C2—C3	-0.8 (4)	C4—C5—C6—C7	1.0 (5)
O1—C1—C2—C3	177.6 (2)	S1—C5—C6—C7	-178.7 (2)
C7—C2—C3—C4	0.9 (4)	C3—C2—C7—C6	-1.3 (4)
C1—C2—C3—C4	-178.1 (2)	C1—C2—C7—C6	177.8 (2)
C2—C3—C4—C5	0.4 (4)	C5—C6—C7—C2	0.3 (4)
C3—C4—C5—C6	-1.4 (5)		

Simetri kodu: (i) $-x+1, y, z$.

Tablo 4.20. 6 Nolu Kompleksin Hidrojen Bağı Geometrisi

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N1—H11 $\cdots$ O7 ^{iv}	0.86 (4)	2.43 (4)	3.145 (4)	141 (4)
N1—H11 $\cdots$ O7 ^v	0.86 (4)	2.43 (4)	3.145 (4)	141 (4)
N1—H12 $\cdots$ O2 ^{vi}	0.87 (2)	2.10 (2)	2.957 (5)	169 (3)
O5—H5 $\cdots$ O3 ⁱⁱ	0.83 (3)	1.95 (2)	2.771 (3)	168 (3)
O6—H6A $\cdots$ O2 ⁱⁱⁱ	0.85 (2)	1.85 (3)	2.681 (3)	169 (3)
O7—H71 $\cdots$ O4 ^{vii}	0.85 (3)	1.95 (3)	2.800 (3)	172 (3)

Simetri kodu: (ii) $x+1/2, -y+3/2, z+1/2$; (iii) $-x+1, -y+1, z-1/2$; (iv) $-x+1/2, -y+3/2, z+1/2$; (v) $x-1/2, -y+3/2, z+1/2$; (vi) $-x+1/2, y+1/2, z$; (vii) $x+1/2, y+1/2, z$.

Tablo 4.21. 7 Nolu Kompleksin Kristal Verileri, Veri Toplama ve Yapı Arıtma

Kimyasal Formülü	C ₃₄ H ₄₄ MnN ₆ O ₁₂ S ₂
M_r	847.81
Kristal sistem, uzay grubu	Triklinik, <i>P</i> 1
Sıcaklık (K)	296
a, b, c (Å)	8.8235 (3), 10.6067 (4), 12.3055 (5)
α, β, γ (°)	64.755 (2), 76.961 (2), 71.757 (2)
V (Å ³)	983.60 (6)
Z	1
Radrasyon kaynağı	Mo $K\alpha$
μ (mm ⁻¹)	0.51
Kristal boyutu (mm)	0.20 × 0.19 × 0.16
Veri toplamı	
Diffraktometre	Bruker APEX-II CCD
Emilim düzeltmesi	-
$T_{\min}, T_{\max}$	0.641, 0.745
Ölçülebilen, gözlenen [$I > 2\sigma(I)$] ve serbest yansıma sayısı	23422, 4006, 3526
R_{int}	0.036
$(\sin \theta/\lambda)_{\max}$ (Å ⁻¹)	0.626
Arıtma	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.037, 0.084, 1.13
Yansıma sayısı	4006
Parametre sayısı	269
H- atomu davranışı	Bağımsız ve sabit arınım karışımı tarafından incelenmiş H atomları
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}$ (e Å ⁻³)	0.45, -0.34

Tablo 4.22. 7 Nolu Kompleksin Bağ Uzunlukları, Bağ ve Torsiyon Açıları (Å,°)

Mn1—O1	2.1019 (13)	O1—C1	1.260 (2)
Mn1—O6	2.2387 (16)	O2—C1	1.239 (2)
Mn1—N2	2.2815 (16)		
O2...C15 ⁱ	3.338 (5)	O5...H1A ^{vi}	2.06 (4)
O2...O6 ⁱⁱ	2.675 (3)	N1...C11 ^{viii}	3.410 (3)
O2...C7 ⁱⁱⁱ	3.333 (3)	N1...C12 ^{viii}	3.409 (3)
O3...O6 ^{iv}	2.954 (2)	N1...H12 ^{viii}	2.78
O4...C17 ^v	3.368 (4)	N1...H4	2.94
O4...N1 ^v	3.008 (3)	N1...H11 ^{viii}	2.80
O5...C4 ^{vi}	3.285 (3)	C8...C14	3.501 (4)
O5...C17	3.337 (4)	C9...C15	3.582 (5)
O5...N1 ^{vi}	2.909 (3)	C10...C12 ^{ix}	3.437 (4)
O6...O2 ⁱⁱ	2.675 (3)	C10...C14	3.597 (4)
O6...O3 ^{iv}	2.954 (2)	C1...H61 ⁱⁱ	2.58 (3)
O1...H8	2.77	C1...H10 ^{vii}	2.76
O1...H12 ⁱⁱ	2.90	C3...H16A ^{vii}	2.96
O1...H3	2.44	C4...H1A	2.96 (3)
O2...H7	2.53	C4...H16A ^{vii}	2.83
O2...H15C ⁱ	2.90	C8...H14A	2.80
O2...H10 ^{vii}	2.59	C9...H14A	2.50
O2...H61 ⁱⁱ	1.85 (4)	C15...H16B	2.86
O2...H7 ⁱⁱⁱ	2.48	C16...H15B	2.92
O3...H12 ^{viii}	2.78	H1A...H4	2.49
O3...H62 ^{iv}	2.20 (4)	H1A...H12 ^{viii}	2.56
O4...H1B ^v	2.15 (3)	H1B...H17B	2.56
O4...H6	2.57	H14B...H16B	2.51
O4...H16B ^v	2.85	H15B...H16B	2.34
O5...H16A	2.46	H17C...H17C ^{vi}	2.54
O5...H4 ^{vi}	2.42		
O1—Mn1—O6	89.04 (6)	O1—Mn1—N2	87.57 (6)
O1—Mn1—O6 ⁱⁱ	90.96 (6)	O6—Mn1—N2	86.98 (6)
O1—Mn1—N2 ⁱⁱ	92.43 (6)	O2—C1—O1	125.54 (18)
O6—Mn1—N2 ⁱⁱ	93.02 (6)	O1—C1	1.260 (2)

Simetri kodu: (i) $-x+1, -y+2, -z$; (ii) $-x+2, -y+1, -z$; (iii) $-x+2, -y+2, -z$; (iv) $-x+2, -y+1, -z+1$; (v) $-x+1, -y+2, -z+1$; (vi) $-x+1, -y+1, -z+1$; (vii) $x+1, y, z$; (viii) $x, y, z+1$; (ix) $-x+1, -y+1, -z$.

Tablo 4.23. 7 Nolu Kompleksin Hidrojen Bağları Geometrisi

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
$N1-H1A\cdots O5^{vi}$	0.85 (4)	2.06 (4)	2.909 (3)	177 (3)
$N1-H1B\cdots O4^v$	0.87 (3)	2.15 (3)	3.008 (3)	170 (3)
$O6-H61\cdots O2^{ii}$	0.88 (4)	1.85 (4)	2.675 (3)	157 (3)
$O6-H62\cdots O3^{iv}$	0.77 (3)	2.20 (4)	2.954 (2)	166 (4)
$C4-H4\cdots O5^{vi}$	0.93	2.42	3.285 (3)	155
$C7-H7\cdots O2^{iii}$	0.93	2.48	3.333 (3)	152
$C10-H10\cdots O2^x$	0.93	2.59	3.499 (3)	165
$C16-H16A\cdots Cg1^{vii}$	0.97	2.81	3.571 (3)	136

Simetri kodu: (ii) $-x+2, -y+1, -z$; (iii) $-x+2, -y+2, -z$; (iv) $-x+2, -y+1, -z+1$; (v) $-x+1, -y+2, -z+1$; (vi) $-x+1, -y+1, -z+1$; (vii) $x+1, y, z$; (x) $x-1, y, z$.

Tablo 4.24. 8 Nolu Kompleksin Kristal Verileri, Veri Toplama Ve Yapı Arıtma

Kimyasal Formülü	$C_{34}H_{44}N_6O_{12}S_2Zn$
M_r	858.24
Kristal sistem, uzay grubu	Triklinik, $P1$
Sıcaklık (K)	296
a, b, c (Å)	8.7547 (2), 10.5617 (3), 12.3005 (4)
α, β, γ (°)	64.921 (2), 76.273 (3), 71.210 (2)
V (Å ³)	968.48 (5)
Z	1
Radasyon kaynağı	Mo $K\alpha$
μ (mm ⁻¹)	0.81
Kristal boyutu (mm)	0.20 × 0.14 × 0.12
Veri toplamı	
Diffraktometre	Bruker APEX-II CCD
Emilim düzeltmesi	-
T_{min}, T_{max}	0.646, 0.745
Ölçülebilen, gözlenen [$I > 2\sigma(I)$] ve serbest yansıma sayısı	24269, 3941, 3433
R_{int}	0.043
$(\sin \theta/\lambda)_{max}$ (Å ⁻¹)	0.626
Arıtma	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.042, 0.081, 1.20
Yansıma sayısı	3941
Parametre sayısı	269
H- atomu davranışı	Bağımsız ve sabit arınım karışımı tarafından incelenmiş H atomları
$\Delta\rho_{max}, \Delta\rho_{min}$ (e Å ⁻³)	0.33, -0.32

Tablo 4.25. 8 Nolu Kompleksin Bağ Uzunlukları, Bağ ve Torsiyon Açıları (Å, °)

Zn1—O1	2.0378 (16)	O1—C1	1.260 (3)
Zn1—N2	2.1699 (19)	O2—C1	1.241 (3)
O2...C15 ⁱ	3.333 (6)	N1...C12 ^{viii}	3.417 (3)
O2...O6 ⁱⁱ	2.657 (3)	N1...H12 ^{viii}	2.81
O2...C6 ⁱⁱⁱ	3.341 (3)	N1...H4	2.94
O3...O6 ^{iv}	2.975 (3)	N1...H11 ^{viii}	2.75
O4...C17 ^v	3.346 (5)	C1...C8	3.514 (4)
O4...N1 ^v	3.005 (3)	C8...C14	3.493 (4)
O5...C4 ^{vi}	3.290 (3)	C9...C15	3.581 (5)
O5...C17	3.357 (4)	C10...C14	3.597 (4)
O5...N1 ^{vi}	2.899 (4)	C10...C12 ^{ix}	3.426 (4)
O1...H8	2.66	C1...H6A ⁱⁱ	2.55 (4)
O1...H3	2.43	C1...H10 ^{vii}	2.75
O1...H12 ⁱⁱ	2.76	C3...H16B ^{vii}	2.98
O2...H15B ⁱ	2.91	C4...H1B	2.99 (3)
O2...H6	2.53	C4...H16B ^{vii}	2.81
O2...H6A ⁱⁱ	1.83 (4)	C5...H16B ^{vii}	2.95
O2...H10 ^{vii}	2.60	C8...H14B	2.80
O2...H6 ⁱⁱⁱ	2.49	C9...H14B	2.49
O3...H6B ^{iv}	2.22 (3)	C11...H15A ⁱ	2.99
O3...H12 ^{viii}	2.74	C15...H16A	2.85
O4...H16A ^v	2.81	C16...H15C	2.92
O4...H7	2.57	H1A...H17C	2.55
O4...H1A ^v	2.18 (4)	H1B...H4	2.53
O5...H4 ^{vi}	2.42	H1B...H12 ^{viii}	2.55
O5...H1B ^{vi}	2.07 (3)	H14A...H16A	2.50
O5...H16B	2.45	H15C...H16A	2.34
O6...H8	2.85	H17B...H17B ^{vi}	2.49
N1...C11 ^{viii}	3.376 (3)	H17C...H1A	2.55
O1 ⁱⁱ —Zn1—N2	91.43 (7)	N2—Zn1—O6	86.58 (7)
O1—Zn1—N2	88.57 (7)	O1—Zn1—O6 ⁱⁱ	92.72 (8)
O1—Zn1—O6	87.28 (8)	O2—C1—O1	125.8 (2)
N2 ⁱⁱ —Zn1—O6	93.42 (7)		

Simetri kodu: (i) $-x+1, -y, -z+2$; (ii) $-x, -y+1, -z+2$; (iii) $-x, -y, -z+2$; (iv) $-x, -y+1, -z+1$; (v) $-x+1, -y, -z+1$; (vi) $-x+1, -y+1, -z+1$; (vii) $x-1, y, z$; (viii) $x, y, z-1$; (ix) $-x+1, -y+1, -z+2$.

Tablo 4.26. 8 Nolu Kompleksin Hidrojen Bağ Geometrisi

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N1—H1A...O4 ^v	0.83 (4)	2.18 (4)	3.005 (3)	170 (4)
N1—H1B...O5 ^{vi}	0.83 (3)	2.07 (3)	2.899 (4)	174 (3)
O6—H6A...O2 ⁱⁱ	0.88 (4)	1.83 (4)	2.657 (3)	157 (4)
O6—H6B...O3 ^{iv}	0.76 (4)	2.22 (4)	2.975 (3)	169 (4)
C4—H4...O5 ^{vi}	0.93	2.42	3.290 (3)	155
C6—H6...O2 ⁱⁱⁱ	0.93	2.49	3.341 (3)	152
C10—H10...O2 ^x	0.93	2.60	3.501 (4)	163
C16—H16B...Cg1 ^x	0.97	2.79	3.562 (3)	137

Simetri kodu: (ii) $-x, -y+1, -z+2$; (iii) $-x, -y, -z+2$; (iv) $-x, -y+1, -z+1$; (v) $-x+1, -y, -z+1$; (vi) $-x+1, -y+1, -z+1$; (x) $x+1, y, z$.

Tablo 4.27. 9 Nolu Kompleksin Kristal Verileri, Veri Toplama ve Yapı Arıtma

Kimyasal Formülü	$C_{14}H_{20}CoN_2O_{12}S_2 \cdot C_6H_5N_2$
M_r	636.49
Kristal sistem, uzay grubu	Monoklinik, Cc
Sıcaklık (K)	296
a, b, c (Å)	19.2893 (5), 8.1933 (3), 16.6675 (4)
β (°)	100.304 (4)
V (Å ³)	2591.70 (13)
Z	4
Radasyon kaynağı	Mo $K\alpha$
μ (mm ⁻¹)	0.89
Kristal boyutu (mm)	$0.30 \times 0.23 \times 0.22$
Veri toplamı	
Diffraktometre	Bruker APEX-II CCD
Emilim düzeltmesi	-
Ölçülebilen, gözlenen $[I > 2\sigma(I)]$ ve serbest yansıma sayısı	35667, 5976, 5407
R_{int}	0.024
$(\sin \theta/\lambda)_{max}$ (Å ⁻¹)	0.667
Arıtma	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.035, 0.087, 1.06
Yansıma sayısı	5976
Parametre sayısı	399
Sınırlama sayısı	22
H- atomu davranışı	Bağımsız ve sabit arınım karışımı tarafından incelenmiş H atomları
$\Delta\rho_{max}, \Delta\rho_{min}$ (e Å ⁻³)	0.62, -0.39
Mutlak yapı	Flack H D (1983), Acta Cryst. A39, 876-881
Mutlak yapı parametresi	0.49 (2)

Tablo 4.28. 9 Nolu Kompleksin Bağ Uzunlukları, Bağ ve Torsiyon Açıları (Å,°)

Co1—O5	2.062 (5)	N4—C20	1.067 (8)
Co1—O1	2.077 (5)	C1—C2	1.489 (8)
Co1—O9	2.093 (5)	C2—C3	1.395 (8)
Co1—O11	2.100 (2)	C2—C7	1.402 (9)
Co1—O10	2.113 (5)	C3—C4	1.351 (9)
Co1—O12	2.114 (2)	C3—H3	0.9300
S1—O3	1.435 (4)	C4—C5	1.359 (9)
S1—O4	1.451 (5)	C4—H4	0.9300
S1—N1	1.623 (5)	C5—C6	1.381 (9)
S1—C5	1.801 (6)	C6—C7	1.387 (9)
S2—O8	1.428 (5)	C6—H6	0.9300
S2—O7	1.443 (5)	C7—H7	0.9300
S2—N2	1.576 (5)	C8—C9	1.529 (7)
S2—C12	1.743 (6)	C9—C14	1.376 (8)
O1—C1	1.244 (8)	C9—C10	1.396 (8)
O2—C1	1.261 (8)	C10—C11	1.406 (8)
O5—C8	1.277 (7)	C10—H10	0.9300
O6—C8	1.263 (7)	C11—C12	1.415 (8)
O9—H91	0.89 (2)	C11—H11	0.9300
O9—H92	0.82 (2)	C12—C13	1.388 (9)
O10—H102	0.881 (18)	C13—C14	1.388 (8)
O10—H101	0.84 (2)	C13—H13	0.9300
O11—H111	0.953 (18)	C14—H14	0.9300
O11—H112	0.86 (2)	C15—C16	1.394 (7)
O12—H121	0.906 (18)	C15—H15	0.9300
O12—H122	0.85 (2)	C16—C17	1.273 (8)
N1—H1A	0.86 (2)	C16—H16	0.9300
N1—H1B	0.86 (2)	C17—C18	1.248 (11)
N2—H2A	0.87 (4)	C17—H17	0.9300
N2—H2B	0.79 (5)	C18—C19	1.476 (10)
N3—C15	1.348 (13)	C18—H18	0.9300
N3—C19	1.362 (11)	C19—H19	0.9300
N3—C20	1.472 (13)		
O5—Co1—O1	173.86 (9)	C3—C2—C1	122.2 (6)
O5—Co1—O9	91.50 (19)	C7—C2—C1	120.1 (5)
O1—Co1—O9	89.68 (19)	C4—C3—C2	123.0 (6)
O5—Co1—O11	93.0 (2)	C4—C3—H3	118.5
O1—Co1—O11	93.1 (2)	C2—C3—H3	118.5
O9—Co1—O11	87.9 (2)	C3—C4—C5	117.6 (5)
O5—Co1—O10	89.76 (17)	C3—C4—H4	121.2
O1—Co1—O10	89.4 (2)	C5—C4—H4	121.2
O9—Co1—O10	176.22 (12)	C4—C5—C6	123.4 (6)
O11—Co1—O10	88.5 (3)	C4—C5—S1	118.5 (5)
O5—Co1—O12	86.6 (2)	C6—C5—S1	118.1 (5)
O1—Co1—O12	87.4 (2)	C5—C6—C7	118.0 (6)
O9—Co1—O12	92.9 (2)	C5—C6—H6	121.0
O11—Co1—O12	179.1 (3)	C7—C6—H6	121.0
O10—Co1—O12	90.8 (2)	C6—C7—C2	120.2 (6)
O3—S1—O4	118.9 (3)	C6—C7—H7	119.9
O3—S1—N1	107.6 (3)	C2—C7—H7	119.9
O4—S1—N1	107.7 (3)	O6—C8—O5	126.0 (5)

O3—S1—C5	108.2 (2)	O6—C8—C9	118.3 (5)
O4—S1—C5	106.2 (3)	O5—C8—C9	115.6 (5)
N1—S1—C5	107.7 (3)	C14—C9—C10	121.3 (5)
O8—S2—O7	116.9 (3)	C14—C9—C8	120.5 (5)
O8—S2—N2	106.8 (3)	C10—C9—C8	118.2 (5)
O7—S2—N2	107.6 (3)	C9—C10—C11	118.3 (6)
O8—S2—C12	109.0 (3)	C9—C10—H10	120.9
O7—S2—C12	106.5 (3)	C11—C10—H10	120.9
N2—S2—C12	110.0 (3)	C10—C11—C12	120.6 (5)
C1—O1—Co1	132.7 (4)	C10—C11—H11	119.7
C8—O5—Co1	129.7 (4)	C12—C11—H11	119.7
Co1—O9—H91	104 (7)	C13—C12—C11	118.8 (5)
Co1—O9—H92	135 (4)	C13—C12—S2	122.0 (5)
H91—O9—H92	112 (5)	C11—C12—S2	119.0 (4)
Co1—O10—H102	100 (2)	C14—C13—C12	120.6 (6)
Co1—O10—H101	100 (3)	C14—C13—H13	119.7
H102—O10—H101	101 (3)	C12—C13—H13	119.7
Co1—O11—H111	119 (3)	C9—C14—C13	120.3 (6)
Co1—O11—H112	128 (4)	C9—C14—H14	119.9
H111—O11—H112	101 (3)	C13—C14—H14	119.9
Co1—O12—H121	130 (3)	N3—C15—C16	116.6 (6)
Co1—O12—H122	110 (4)	N3—C15—H15	121.7
H121—O12—H122	108 (4)	C16—C15—H15	121.7
S1—N1—H1A	123 (5)	C17—C16—C15	119.9 (6)
S1—N1—H1B	109 (6)	C17—C16—H16	120.1
H1A—N1—H1B	119 (7)	C15—C16—H16	120.1
S2—N2—H2A	106 (3)	C18—C17—C16	126.3 (9)
S2—N2—H2B	121 (4)	C18—C17—H17	116.8
H2A—N2—H2B	113 (5)	C16—C17—H17	116.8
C15—N3—C19	123.9 (9)	C17—C18—C19	119.4 (5)
C15—N3—C20	118.2 (10)	C17—C18—H18	120.3
C19—N3—C20	117.0 (12)	C19—C18—H18	120.3
O1—C1—O2	124.4 (6)	N3—C19—C18	113.3 (7)
O1—C1—C2	117.2 (5)	N3—C19—H19	123.4
O2—C1—C2	118.4 (6)	C18—C19—H19	123.4
C3—C2—C7	117.6 (5)	N4—C20—N3	174.8 (14)
O9—Co1—O1—C1	-163.1 (5)	Co1—O5—C8—O6	9.3 (8)
O11—Co1—O1—C1	-75.2 (6)	Co1—O5—C8—C9	-174.1 (3)
O10—Co1—O1—C1	13.2 (5)	O6—C8—C9—C14	12.1 (8)
O12—Co1—O1—C1	104.0 (6)	O5—C8—C9—C14	-164.8 (5)
O9—Co1—O5—C8	10.9 (5)	O6—C8—C9—C10	-168.5 (5)
O11—Co1—O5—C8	-77.1 (5)	O5—C8—C9—C10	14.6 (8)
O10—Co1—O5—C8	-165.5 (5)	C14—C9—C10—C11	0.4 (9)
O12—Co1—O5—C8	103.7 (5)	C8—C9—C10—C11	-179.1 (5)
Co1—O1—C1—O2	4.9 (9)	C9—C10—C11—C12	0.3 (9)
Co1—O1—C1—C2	-173.1 (4)	C10—C11—C12—C13	0.4 (10)
O1—C1—C2—C3	13.3 (9)	C10—C11—C12—S2	175.1 (5)
O2—C1—C2—C3	-164.9 (6)	O8—S2—C12—C13	-143.2 (5)
O1—C1—C2—C7	-165.7 (5)	O7—S2—C12—C13	-16.3 (6)
O2—C1—C2—C7	16.2 (8)	N2—S2—C12—C13	100.1 (6)
C7—C2—C3—C4	1.0 (10)	O8—S2—C12—C11	42.4 (6)
C1—C2—C3—C4	-177.9 (5)	O7—S2—C12—C11	169.3 (5)
C2—C3—C4—C5	2.0 (9)	N2—S2—C12—C11	-74.4 (6)
C3—C4—C5—C6	-4.1 (9)	C11—C12—C13—C14	-1.8 (9)

C3—C4—C5—S1	176.3 (4)	S2—C12—C13—C14	-176.2 (4)
O3—S1—C5—C4	38.0 (5)	C10—C9—C14—C13	-1.7 (9)
O4—S1—C5—C4	166.8 (5)	C8—C9—C14—C13	177.7 (5)
N1—S1—C5—C4	-78.0 (5)	C12—C13—C14—C9	2.4 (9)
O3—S1—C5—C6	-141.6 (5)	C19—N3—C15—C16	8.9 (11)
O4—S1—C5—C6	-12.8 (5)	C20—N3—C15—C16	177.5 (6)
N1—S1—C5—C6	102.4 (5)	N3—C15—C16—C17	-3.7 (8)
C4—C5—C6—C7	3.1 (9)	C15—C16—C17—C18	-0.7 (10)
S1—C5—C6—C7	-177.3 (4)	C16—C17—C18—C19	0.3 (10)
C5—C6—C7—C2	0.1 (9)	C15—N3—C19—C18	-9.0 (11)
C3—C2—C7—C6	-2.1 (9)	C20—N3—C19—C18	-177.8 (6)
C1—C2—C7—C6	176.9 (5)	C17—C18—C19—N3	4.3 (9)

Tablo 4.29. 9 Nolu Kompleksin Hidrojen Bağı Geometresi

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N1—H1A $\cdots$ O6 ⁱ	0.8 (3)	2.05 (3)	2.886 (6)	162 (6)
N1—H1B $\cdots$ O2 ⁱⁱ	0.87 (5)	2.15 (6)	2.987 (7)	162 (6)
N1—H1B $\cdots$ O8 ⁱⁱⁱ	0.87 (5)	2.59 (7)	3.013 (8)	111 (6)
N2—H2A $\cdots$ O2 ^{iv}	0.87 (4)	2.15 (4)	2.918 (6)	148 (3)
N2—H2B $\cdots$ O6 ^v	0.79 (6)	2.26 (6)	2.999 (7)	157 (5)
O9—H9I $\cdots$ O6	0.89 (8)	1.91 (9)	2.696 (6)	146 (9)
O9—H92 $\cdots$ N4 ^{vi}	0.82 (5)	2.09 (5)	2.804 (7)	145 (5)
O10—H102 $\cdots$ O2	0.88 (3)	1.83 (3)	2.683 (6)	162 (3)
O11—H111 $\cdots$ O4 ^{iv}	0.95 (4)	1.90 (4)	2.803 (8)	159 (3)
O11—H112 $\cdots$ O7 ⁱ	0.86 (4)	2.10 (5)	2.832 (7)	142 (6)
O12—H121 $\cdots$ O4 ^{vii}	0.90 (4)	2.15 (4)	3.005 (7)	158 (4)
O12—H122 $\cdots$ O7 ^{viii}	0.84 (5)	2.27 (5)	2.960 (6)	139 (4)

Simetri kodu: (i) $x+1/2, -y+3/2, z+1/2$; (ii) $x, -y+1, z+1/2$; (iii) $x+1/2, y+1/2, z+1$; (iv) $x-1/2, -y+3/2, z-1/2$; (v) $x, -y+1, z-1/2$; (vi) $x, y-1, z$; (vii) $x-1/2, -y+1/2, z-1/2$; (viii) $x+1/2, -y+1/2, z+1/2$.

Tablo 4.30. 10 Nolu Kompleksin Kristal Verileri, Veri Toplama ve Yapı Arıtma

Kimyasal Formülü	C ₂₈ H ₂₈ CuN ₄ O ₁₃ S ₂
M_r	756.20
Kristal sistem, uzay grubu	Monoklinik, <i>Cc</i>
Sıcaklık (K)	296
a, b, c (Å)	24.7856 (6), 5.7326 (2), 23.8133 (6)
β (°)	110.690 (3)
V (Å ³)	3165.32 (16)
Z	4
Radrasyon kaynağı	Mo $K\alpha$
μ (mm ⁻¹)	0.90
Kristal boyutu (mm)	0.30 × 0.18 × 0.13
Veri toplamı	
Diffraktometre	Bruker APEX-II CCD
Emilim düzeltmesi	-
Ölçülebilen, gözlenen [$I > 2\sigma(I)$] ve serbest yansıma sayısı	36329, 3912, 2841
R_{int}	0.045
$(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}}$ (Å ⁻¹)	0.666
Arıtma	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.035, 0.085, 1.05
Yansıma sayısı	3912
Parametre sayısı	231
H- atomu davranışı	Bağımsız ve sabit arınım karışımı tarafından incelenmiş H atomları
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å ⁻³)	0.35, -0.33

Tablo 4.31. 10 Nolu Kompleksin Bağ Uzunlukları, Bağ ve Torsiyon Açıları (Å,°)

Cu1—O1 ⁱ	1.9928 (13)	C2—C3	1.388 (3)
Cu1—O1	1.9928 (13)	C3—C4	1.384 (3)
Cu1—N1	2.0079 (17)	C3—H3	0.9300
Cu1—N1 ⁱ	2.0079 (17)	C4—C5	1.384 (3)
Cu1—O5	2.171 (2)	C4—H4	0.9300
S1—O3	1.4227 (17)	C5—C6	1.380 (3)
S1—O4	1.4350 (17)	C6—C7	1.384 (3)
S1—N2	1.605 (2)	C6—H6	0.9300
S1—C5	1.7805 (19)	C7—H7	0.9300
O1—C1	1.268 (2)	C8—C9	1.385 (3)
O2—C1	1.243 (3)	C8—H8	0.9300
O5—H5A	0.81 (3)	C9—C10	1.381 (3)
O6—C13	1.201 (3)	C9—C13	1.490 (3)
O7—C13	1.328 (3)	C10—C11	1.372 (4)
O7—C14	1.447 (3)	C10—H10	0.9300
N1—C12	1.337 (3)	C11—C12	1.375 (3)
N1—C8	1.342 (3)	C11—H11	0.9300
N2—H21	0.83 (2)	C12—H12	0.9300
N2—H22	0.82 (3)	C14—H14A	0.9600
C1—C2	1.514 (3)	C14—H14B	0.9600
C2—C7	1.383 (3)	C14—H14C	0.9600
O1 ⁱ —Cu1—O1	176.86 (9)	C5—C4—H4	120.5
O1 ⁱ —Cu1—N1	87.76 (6)	C3—C4—H4	120.5
O1—Cu1—N1	92.00 (6)	C6—C5—C4	120.91 (18)
O1 ⁱ —Cu1—N1 ⁱ	92.00 (6)	C6—C5—S1	118.72 (16)
O1—Cu1—N1 ⁱ	87.76 (6)	C4—C5—S1	120.37 (16)
N1—Cu1—N1 ⁱ	171.48 (10)	C5—C6—C7	119.4 (2)
O1 ⁱ —Cu1—O5	91.57 (4)	C5—C6—H6	120.3
O1—Cu1—O5	91.57 (4)	C7—C6—H6	120.3
N1—Cu1—O5	94.26 (5)	C2—C7—C6	120.7 (2)
N1 ⁱ —Cu1—O5	94.26 (5)	C2—C7—H7	119.7
O3—S1—O4	119.76 (11)	C6—C7—H7	119.7
O3—S1—N2	106.81 (14)	N1—C8—C9	122.2 (2)
O4—S1—N2	106.33 (14)	N1—C8—H8	118.9
O3—S1—C5	107.51 (10)	C9—C8—H8	118.9
O4—S1—C5	107.10 (10)	C10—C9—C8	118.8 (2)
N2—S1—C5	109.00 (11)	C10—C9—C13	119.5 (2)
C1—O1—Cu1	124.01 (13)	C8—C9—C13	121.5 (2)
Cu1—O5—H5A	122.9 (19)	C11—C10—C9	119.0 (2)
C13—O7—C14	115.6 (2)	C11—C10—H10	120.5
C12—N1—C8	118.19 (19)	C9—C10—H10	120.5
C12—N1—Cu1	121.80 (15)	C10—C11—C12	119.1 (2)
C8—N1—Cu1	119.97 (14)	C10—C11—H11	120.5
S1—N2—H21	111.0 (17)	C12—C11—H11	120.5
S1—N2—H22	114 (2)	N1—C12—C11	122.7 (2)
H21—N2—H22	122 (3)	N1—C12—H12	118.6
O2—C1—O1	125.58 (18)	C11—C12—H12	118.6
O2—C1—C2	117.68 (18)	O6—C13—O7	124.9 (2)
O1—C1—C2	116.74 (18)	O6—C13—C9	123.6 (2)
C7—C2—C3	119.15 (18)	O7—C13—C9	111.5 (2)
C7—C2—C1	120.79 (18)	O7—C14—H14A	109.5

C3—C2—C1	120.06 (18)	O7—C14—H14B	109.5
C4—C3—C2	120.82 (19)	H14A—C14—H14B	109.5
C4—C3—H3	119.6	O7—C14—H14C	109.5
C2—C3—H3	119.6	H14A—C14—H14C	109.5
C5—C4—C3	119.03 (19)	H14B—C14—H14C	109.5
N1—Cu1—O1—C1	106.79 (16)	O4—S1—C5—C4	173.79 (18)
N1 ⁱ —Cu1—O1—C1	-64.68 (16)	N2—S1—C5—C4	-71.6 (2)
O5—Cu1—O1—C1	-158.89 (15)	C4—C5—C6—C7	-0.4 (3)
O1 ⁱ —Cu1—N1—C12	128.66 (18)	S1—C5—C6—C7	178.57 (18)
O1—Cu1—N1—C12	-48.21 (18)	C3—C2—C7—C6	-1.4 (3)
O5—Cu1—N1—C12	-139.93 (17)	C1—C2—C7—C6	178.7 (2)
O1 ⁱ —Cu1—N1—C8	-48.96 (16)	C5—C6—C7—C2	1.7 (4)
O1—Cu1—N1—C8	134.17 (16)	C12—N1—C8—C9	-1.1 (3)
O5—Cu1—N1—C8	42.45 (16)	Cu1—N1—C8—C9	176.64 (16)
Cu1—O1—C1—O2	-23.5 (3)	N1—C8—C9—C10	1.7 (3)
Cu1—O1—C1—C2	156.91 (13)	N1—C8—C9—C13	-174.4 (2)
O2—C1—C2—C7	-165.3 (2)	C8—C9—C10—C11	-0.8 (4)
O1—C1—C2—C7	14.4 (3)	C13—C9—C10—C11	175.4 (3)
O2—C1—C2—C3	14.8 (3)	C9—C10—C11—C12	-0.7 (4)
O1—C1—C2—C3	-165.52 (19)	C8—N1—C12—C11	-0.5 (4)
C7—C2—C3—C4	-0.2 (3)	Cu1—N1—C12—C11	-178.2 (2)
C1—C2—C3—C4	179.7 (2)	C10—C11—C12—N1	1.4 (4)
C2—C3—C4—C5	1.4 (3)	C14—O7—C13—O6	1.1 (4)
C3—C4—C5—C6	-1.2 (3)	C14—O7—C13—C9	179.7 (2)
O1 ⁱ —Cu1—N1 ⁱ	92.00 (6)	C6—C5—S1	118.72 (16)
C3—C4—C5—S1	179.91 (17)	C10—C9—C13—O6	-20.8 (4)
O3—S1—C5—C6	-135.06 (19)	C8—C9—C13—O6	155.2 (2)
O4—S1—C5—C6	-5.1 (2)	C10—C9—C13—O7	160.5 (2)
N2—S1—C5—C6	109.5 (2)	C8—C9—C13—O7	-23.4 (3)
O3—S1—C5—C4	43.9 (2)		

Simetri kodu: (i) $-x+1, y, -z+1/2$.

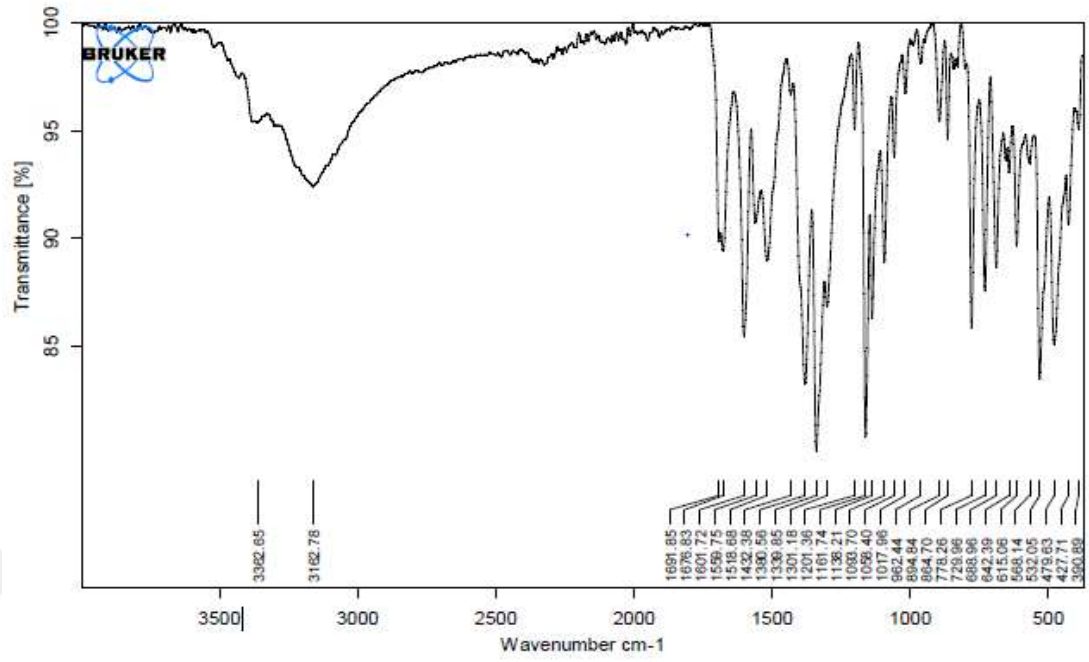
Tablo 4.32. 10 Nolu Kompleksin Hidrojen Bağ Geometrisi

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N2—H22 $\cdots$ O2 ⁱⁱⁱ	0.83 (3)	2.30 (3)	3.094 (3)	162 (3)
O5—H5A $\cdots$ O2 ⁱⁱ	0.82 (3)	1.85 (3)	2.668 (2)	176 (3)

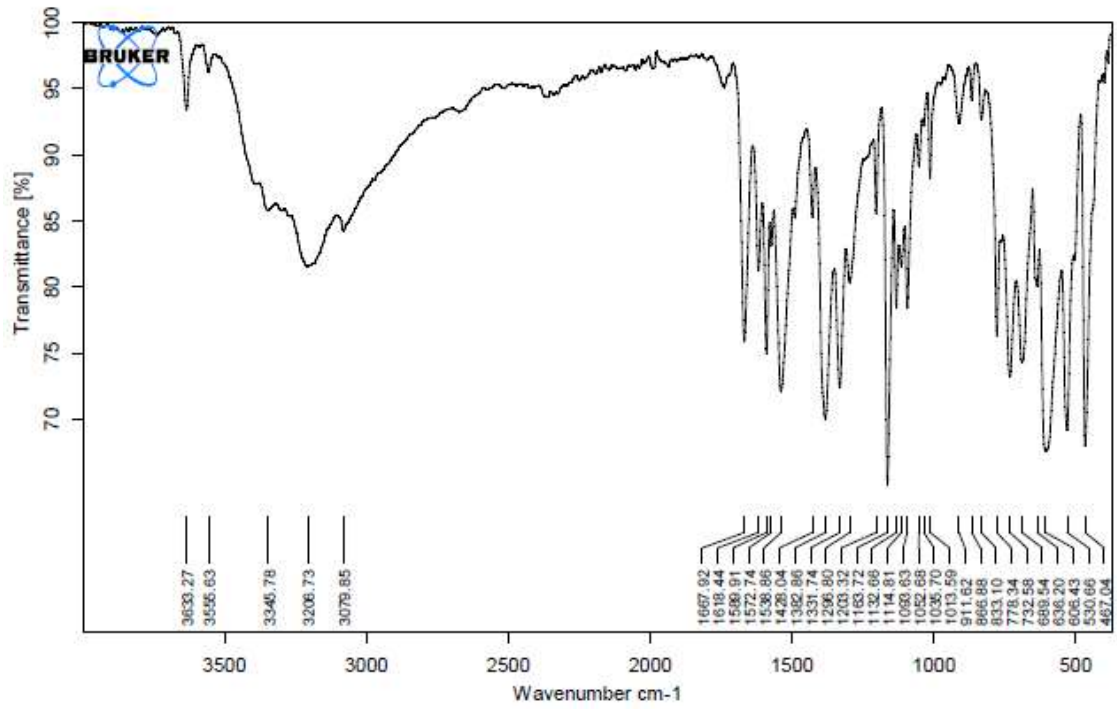
Simetri kodu: (ii) $-x+1, y-1, -z+1/2$; (iii) $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$.

4.4. FT-IR Spektroskopisi

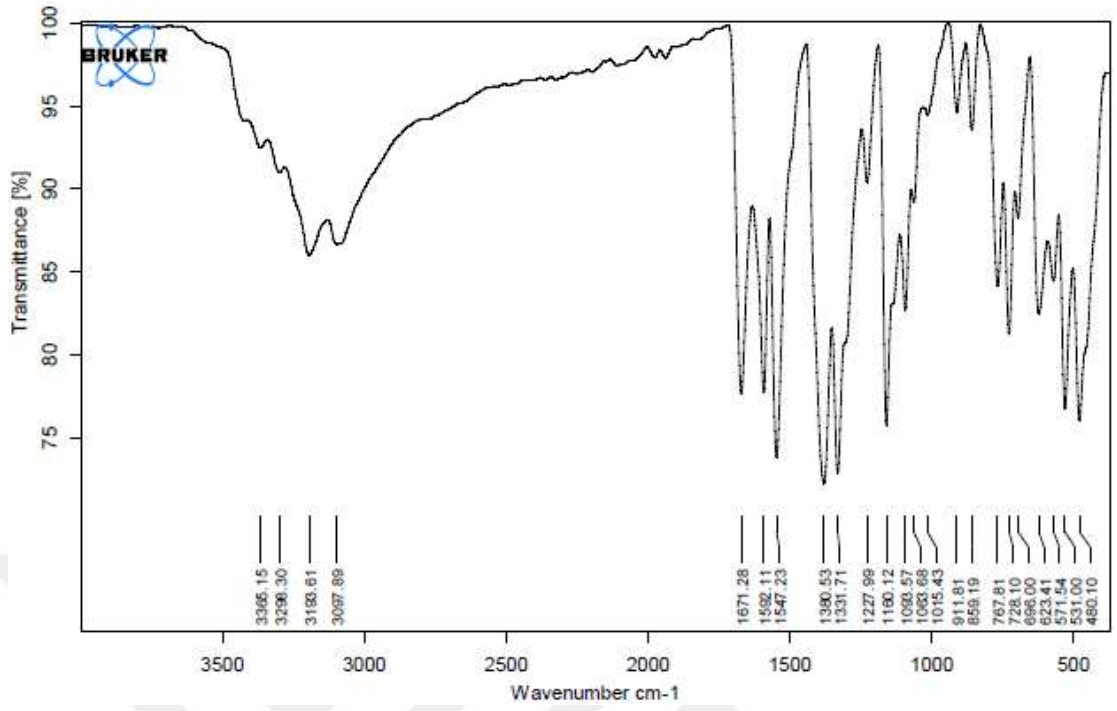
4-Sülfamoylbenzoat komplekslerinin FT-IR spektrumlarındaki (Şekil 4.53- 4.62) fonksiyonel gruplara ait pikler, sentezlenen bileşiklerin yapılarının değerlendirilmesinde kullanılmıştır (Tablo 4.32- 4.33).



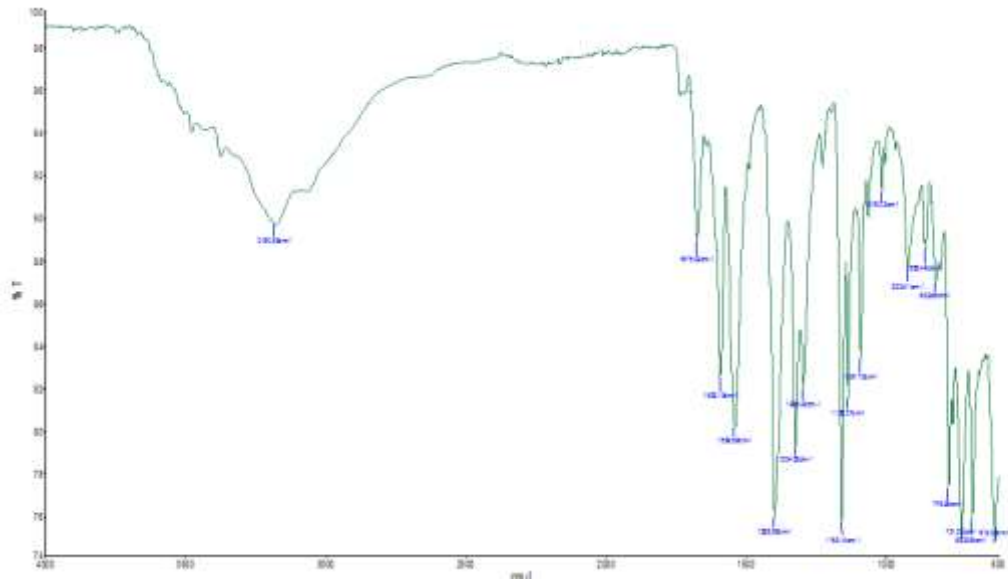
Şekil 4.53. 1 Nolu Kompleksin FT-IR Spektrumu



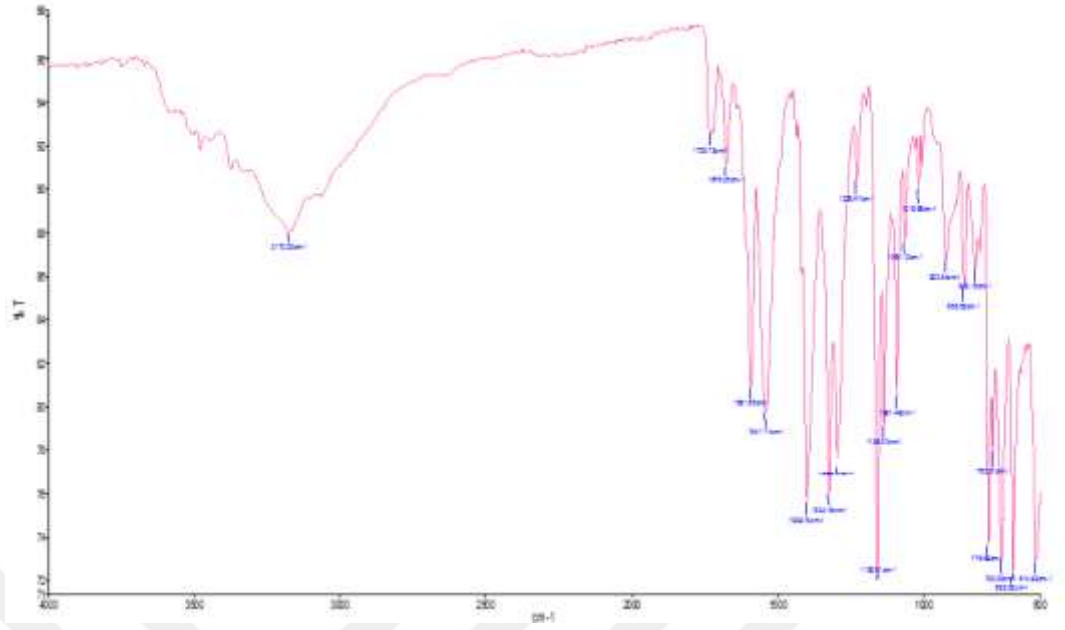
Şekil 4.54. 2 Nolu Kompleksin FT-IR Spektrumu



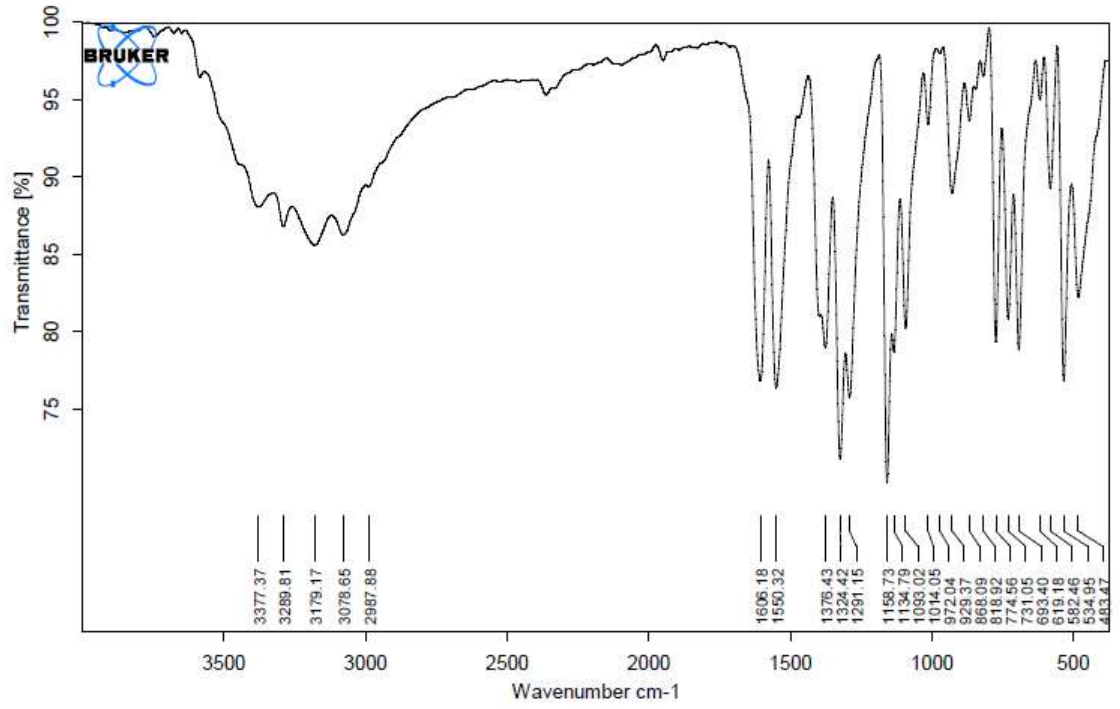
Şekil 4.55. 3 Nolu Kompleksin FT-IR Spektrumu



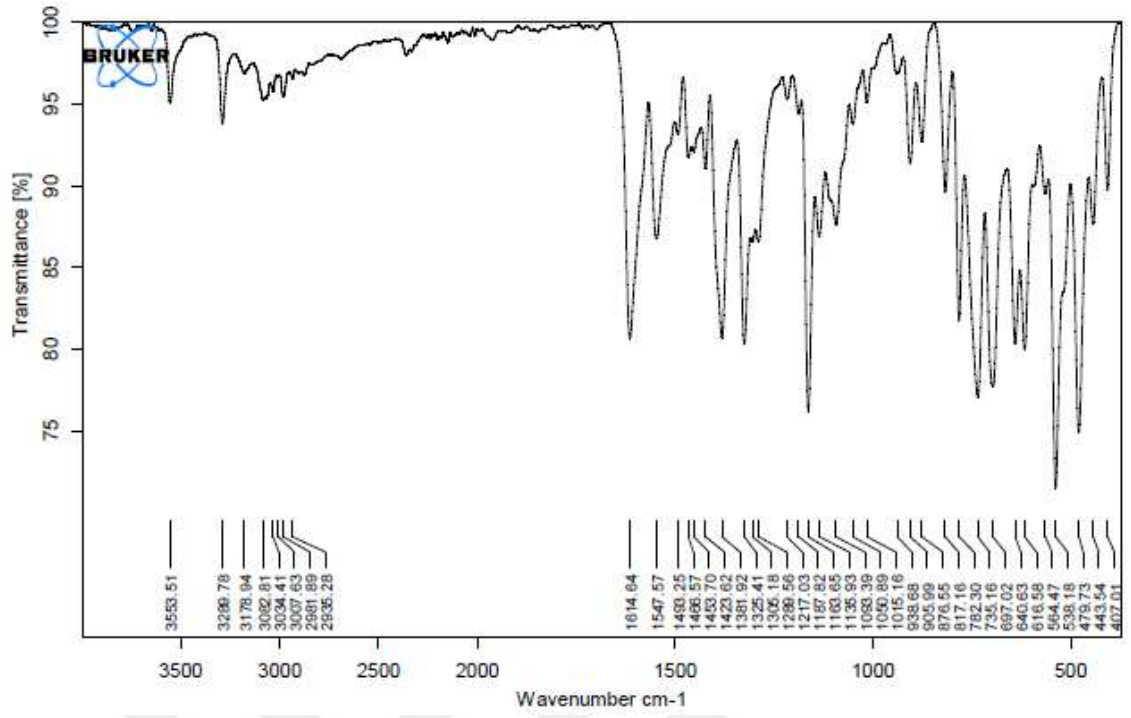
Şekil 4.56. 4 Nolu Kompleksin FT-IR Spektrumu



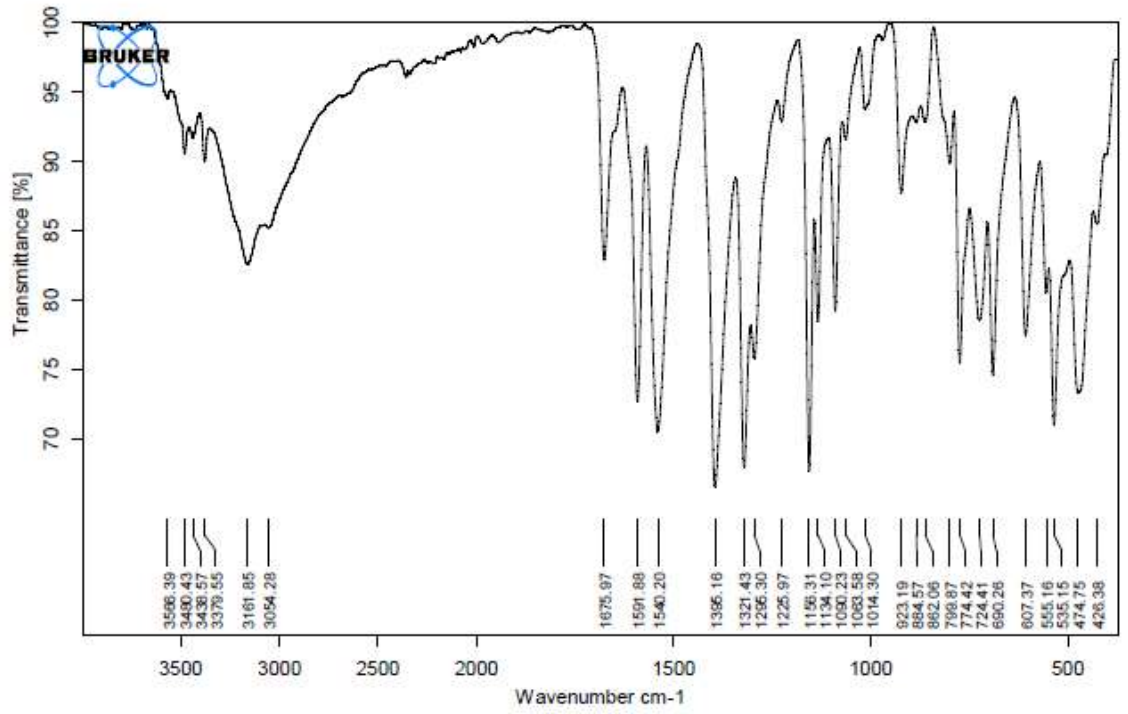
Şekil 4.57. 5 Nolu Kompleksin FT-IR Spektrumu



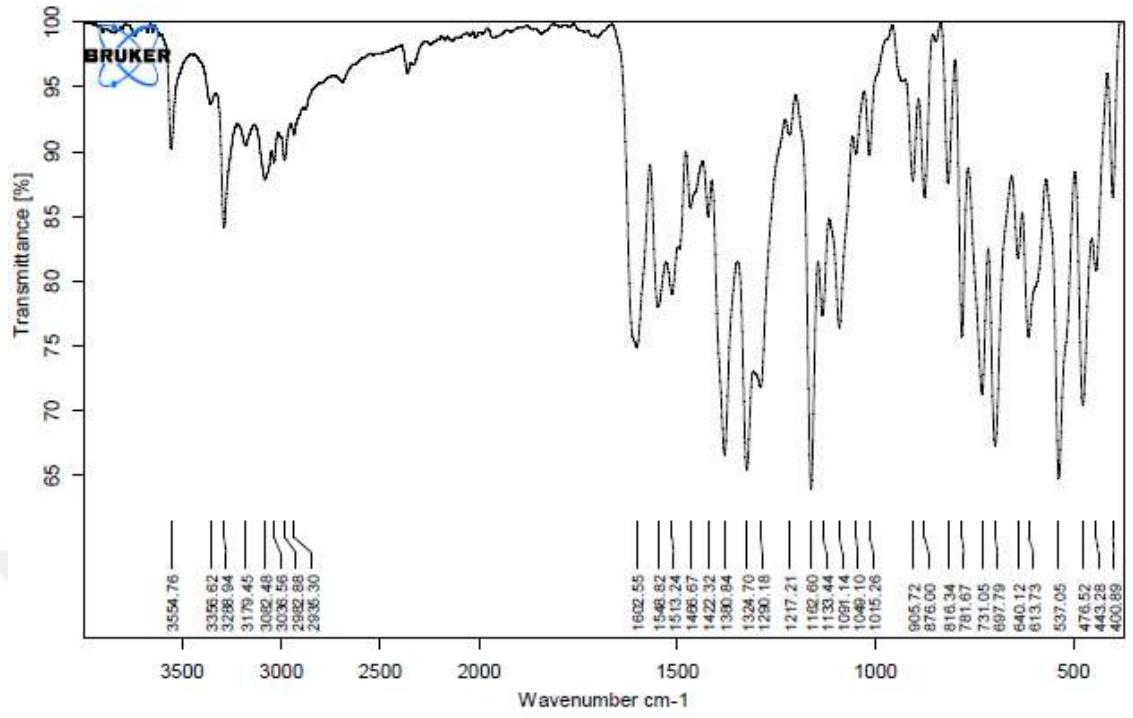
Şekil 4.58. 6 Nolu Kompleksin FT-IR Spektrumu



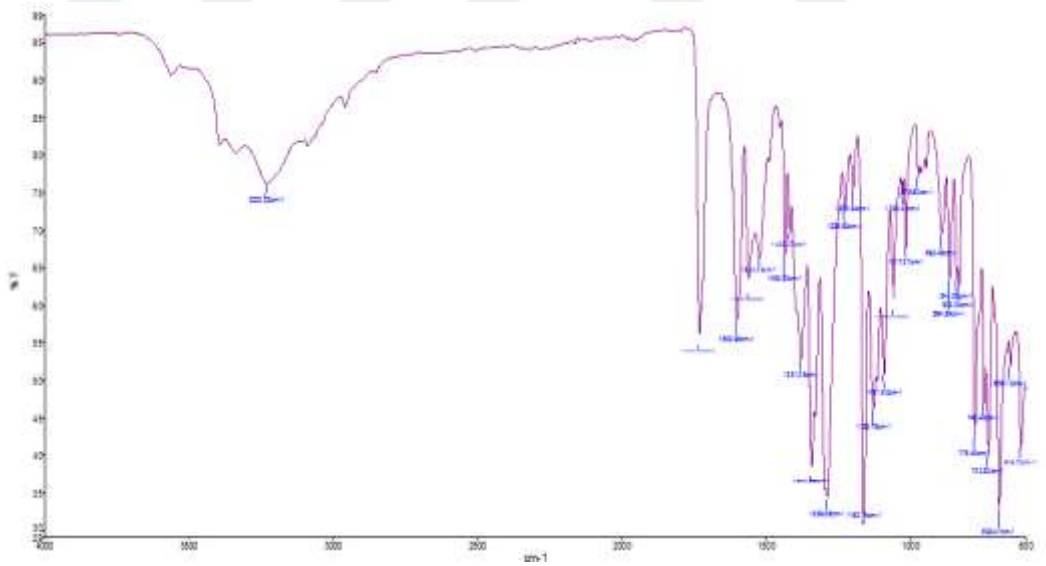
Şekil 4.59. 7 Nolu Kompleksin FT-IR Spektrumu



Şekil 4.60. 8 Nolu Kompleksin FT-IR Spektrumu



Şekil 4.61. 9 Nolu Kompleksin FT-IR Spektrumu



Şekil 4.62. 10 Nolu Kompleksin FT-IR Spektrumu

Tablo 4.33. Metal(II) 4-Sülfamoilbenzoatın Nikotinamid (1, 2, 3) ve İzonikotinamid (4, 5) Komplekslerinin IR Spektrum Verileri

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
$\nu(\text{OH})$	3600 3000	3600 3000	3600 3300	3600 3300	3600 3300
$\nu(\text{C=O})_{\text{amid}}$	1692	1691	1676	1675	1676
$\nu(\text{C=C})_{\text{halka}}$	1559	1538	1513	1540	1541
$\nu(\text{COO}^-)_{\text{as}}$	1601	1618	1587	1591	1591
$\nu(\text{COO}^-)_{\text{s}}$	1380	1382	1387	1395	1399
$\Delta\nu$	221	236	200	196	192
$\nu(\text{N-H})$	3162	3206	3260	3161	3173
$\nu(\text{C-N})_{\text{py}}$	1058	1052	1089	1090	1091
$\nu(\text{C-N})_{\text{amid}}$	1138	1132	1132	1134	1136
$\nu(\text{SO}_2^-)_{\text{as}}$	1339	1331	1325	1321	1324
$\nu(\text{SO}_2^-)_{\text{s}}$	1161	1163	1158	1156	1158
$\nu(\text{S-N})$	688	689	695	690	693
<i>p</i> -substitue benzen	864	866	871	862	858
$\nu(\text{M-N})$	479	467	480	-	-
$\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$	-	-	3079	3054	3066
$\nu(\text{M-O})$	532	530	531	533	534

Tablo 4.34. Metal(II) 4-sülfamoilbenzoatın *N,N'*-dietilnikotinamid (6, 7, 8), 4-siyanopiridin (9) ve metilnikotinat (10) komplekslerinin IR spektrum verileri

	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)
$\nu(\text{OH})$	3289	3293	3291	3600 3300	3600 3300
$\nu(\text{C=O})_{\text{amid}}$	-	1615	1612	1681	1733
$\nu(\text{C=C})_{\text{halka}}$	1550	1550	1549	1539	1563
$\nu(\text{COO}^-)_{\text{as}}$	1606		1591	1590	1602
$\nu(\text{COO}^-)_{\text{s}}$	1376	1381	1381	1397	1381
$\Delta\nu$	230		200	193	221
$\nu(\text{C-N})_{\text{py}}$	-	1092	1092	1089	1091
$\nu(\text{C-N})_{\text{amid}}$	-	1135	1134	1134	1129
$\nu(\text{CN})$	-			2255	
$\nu(\text{SO}_2^-)_{\text{as}}$	1324	1326	1325	1319	1334
$\nu(\text{SO}_2^-)_{\text{s}}$	1158	1164	1163	1154	1163
$\nu(\text{S-N})$	693	699	697	690	693
<i>p</i> -substitue benzen	868	876	877	865	864
$\nu(\text{M-N})$	483	479	474	476	-
$\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$	3078			3094	
$\nu(\text{M-O})$	534	538	535	537	532
$\nu(\text{C-H})_{\text{etil}}$	-	2980 2935	2981 2936		

Literatürde 4-sülfamoilbenzoik asitin karbonil grubunun soğurma bandı 1683 cm^{-1} 'de görülürken metal(II) 4-sülfamoilbenzoat/nikotinamid komplekslerinde asimetrik ve simetrik COO^- titreşimleri sırayla $1601\text{-}1380\text{ cm}^{-1}$ (1), $1618\text{-}1382\text{ cm}^{-1}$ (2) gözlenmiştir. $\Delta\nu$ değerleri 221 cm^{-1} (1), 236 cm^{-1} (2)'dir [33].

Metal(II) 4-sülfamoilbenzoat/izonikotinamid komplekslerinde asimetrik ve simetrik COO^- titreşimleri sırasıyla $1587\text{-}1387\text{ cm}^{-1}$ (3), $1591\text{-}1395\text{ cm}^{-1}$ (4) ve $1591\text{-}1399\text{ cm}^{-1}$ (5) gözlenmektedirler. $\Delta\nu$ değerleri 200 cm^{-1} (3), 196 cm^{-1} (4), 192 cm^{-1} (5)'dir.

Metal(II) 4-sülfamoilbenzoat/*N,N'*-dietilnikotinamid komplekslerinde asimetrik ve simetrik COO^- titreşimleri ise $1606\text{-}1371\text{ cm}^{-1}$ (6), $1591\text{-}1381\text{ cm}^{-1}$ (8)'dir. $\Delta\nu$ değerleri 235 cm^{-1} (6), 200 cm^{-1} (8)'dir.

Metal(II) 4-sülfamoilbenzoat/4-piridinkarbonitril ve metilnikotinat komplekslerinde asimetrik ve simetrik COO^- titreşimleri ise $1590\text{-}1397\text{ cm}^{-1}$ (9) ve $1602\text{-}1381\text{ cm}^{-1}$ (10)'dir. $\Delta\nu$ değerleri 193 cm^{-1} (9) ve 221 cm^{-1} (10)'dir. Tüm komplekslerin IR spektrumlarında asitlere ait karakteristik $-\text{COOH}$ grubunun piki yerine, $\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$ ve $\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$ piklerinin olması karboksil grubunun protonunu kaybettiği ve metal ile bağlandığını göstermiştir. $\Delta\nu(\text{COO}^-)$ değerlerine bakıldığında tek kristal X-ışını diffraksiyon sonuçlarını doğruladığı görülmekte olup ligandın komplekslerde monodentat bağlandığı belirlenmiştir.

Nikotinamid, izonikotinamid ve *N,N'*-dietilnikotinamid sırasıyla $\text{C}=\text{O}$ amid gerilme titreşimlerine ait pikler 1674 cm^{-1} , 1656 cm^{-1} ve 1640 cm^{-1} iken metal(II) *p*-sülfamoilbenzoik asit komplekslerin $\text{C}=\text{O}$ ait pikler 1692 cm^{-1} (1), 1691 cm^{-1} (2), 1676 cm^{-1} (3), 1675 cm^{-1} (4), 1676 cm^{-1} (5), 1615 cm^{-1} (7) ve 1612 cm^{-1} (8) alanlarında kuvvetli valans titreşimleri gözlenmektedir. Literatüre göre bu sonuçlara uygun olarak bu ligandların amid grubundan koordinasyona katılım olmadığı görülmektedir. Ayrıca kompleks 6'de *N,N'*-dietilnikotinamid yapıya katılmadığı için $\text{C}=\text{O}$ amid gerilimi gözlenmemektedir [55, 56].

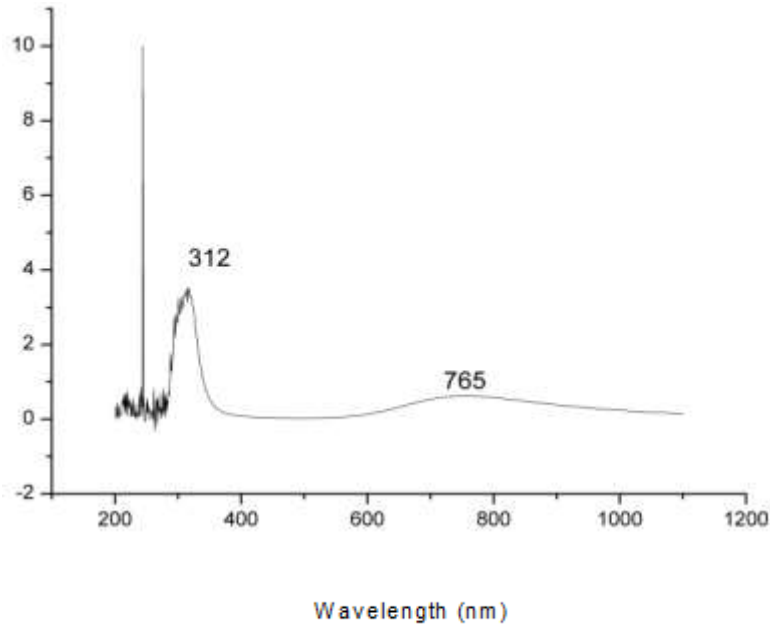
Piridin halkarındaki C-N grupları için $1042\text{-}1093\text{ cm}^{-1}$ aralığında bulunmaktadır. *N,N'*-dietilnikotinamid komplekslerinde etil grubuna ait alifatik C-H titreşimleri $2983\text{-}2935\text{ cm}^{-1}$ arasında gözlenmektedir. Ayrıca $\text{C}\equiv\text{N}$ titreşimi 2255 cm^{-1} olarak bulunmaktadır.

Metal(II) 4-sülfamoilbenzoik asit komplekslerinde asimetrik SO_2^- titreşimleri $1319\text{-}1336\text{ cm}^{-1}$ ve simetrik SO_2^- titreşimleri $1154\text{-}1156\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenmektedir. Komplekslerde bulunan su moleküllerinden gelen O-H gruplarına ait pikler $3600\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ aralığındadır.

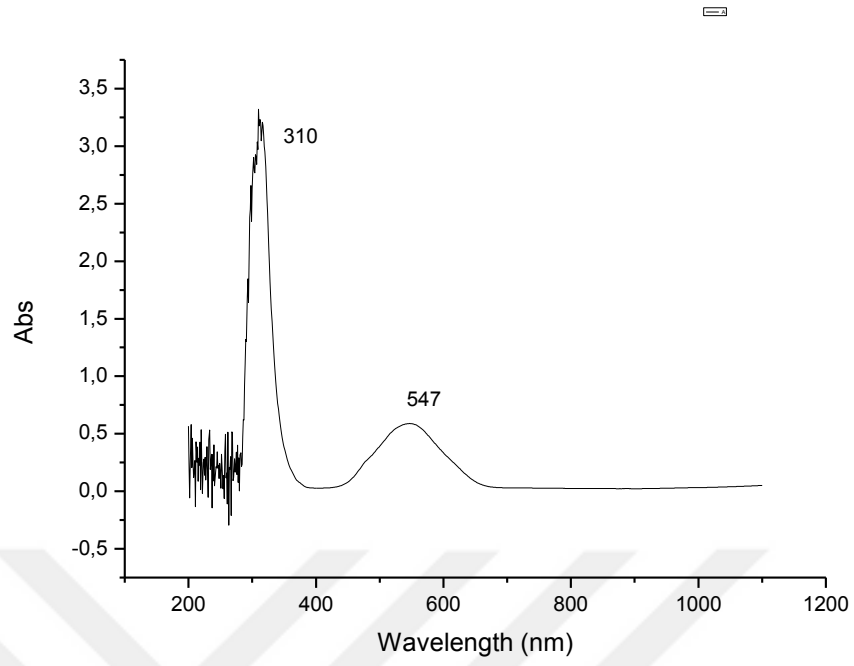
İlkimen ve arkadaşları (2021), 4-sülfamoilbenzoik asit bakır kompleksinin FT-IR spektrumlarında $\text{COO}_{\text{as}} = 1591$, $\text{COO}_{\text{s}} = 1410\text{ cm}^{-1}$ ve $\Delta\nu = 181\text{ cm}^{-1}$, $\text{M-O} = 532\text{ cm}^{-1}$, $\text{O-H} = 3585\text{ cm}^{-1}$, $\text{S-O} = 1156\text{ cm}^{-1}$ ve $\text{M-N} = 453\text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir [33]. Bu tez çalışmasındaki bakır(II) komplekslerinde $\text{COO}_{\text{as}} = 1606\text{-}1601\text{ cm}^{-1}$, $\text{COO}_{\text{s}} = 1381\text{-}1376\text{ cm}^{-1}$ ve $\Delta\nu = 221\text{-}230\text{ cm}^{-1}$, $\text{M-O} = 532\text{-}534\text{ cm}^{-1}$, $\text{O-H} = 3600\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$, $\text{S-O} = 1156\text{-}1154\text{ cm}^{-1}$ ve $\text{M-N} = 479\text{-}453\text{ cm}^{-1}$ 'de aralığında görülmektedir. FT-IR spektrumundaki verilen fonksiyonel grup değerlerinin uyumlu olduğu ve gözlenen küçük kaymaların ise komplekslerdeki ikinci ligandlardan kaynaklandığı gözlemlenmiştir.

4.5. UV-Görünür Bölge Spektrumu

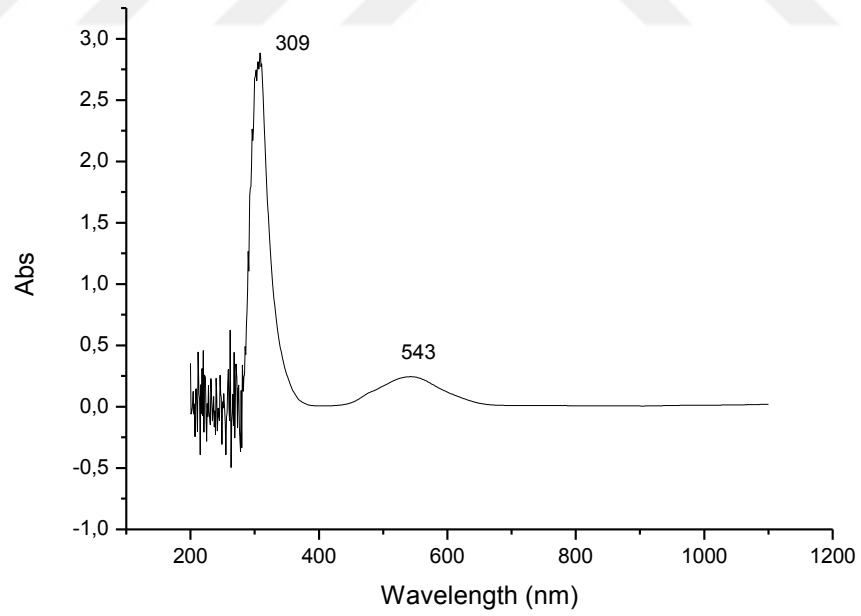
Komplekslerin UV-görünür bölge spektrumları Şekil 4.63- 4-72'de verilmiştir. UV-görünür bölge değerleri Tablo 4.35'de gösterilmiştir.



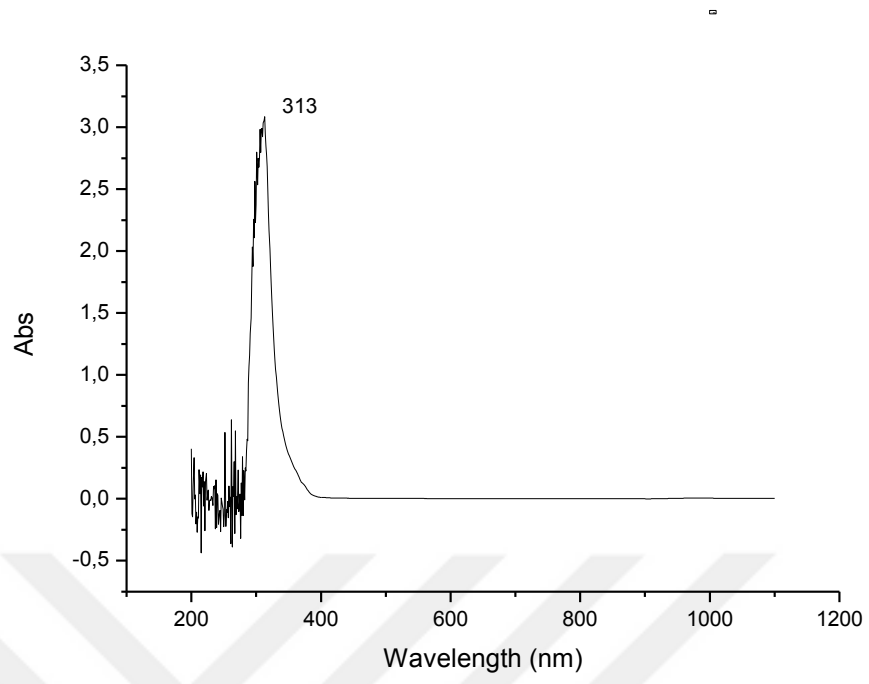
Şekil 4.63. 1 Nolu Kompleksin UV-Vis Spektrumu



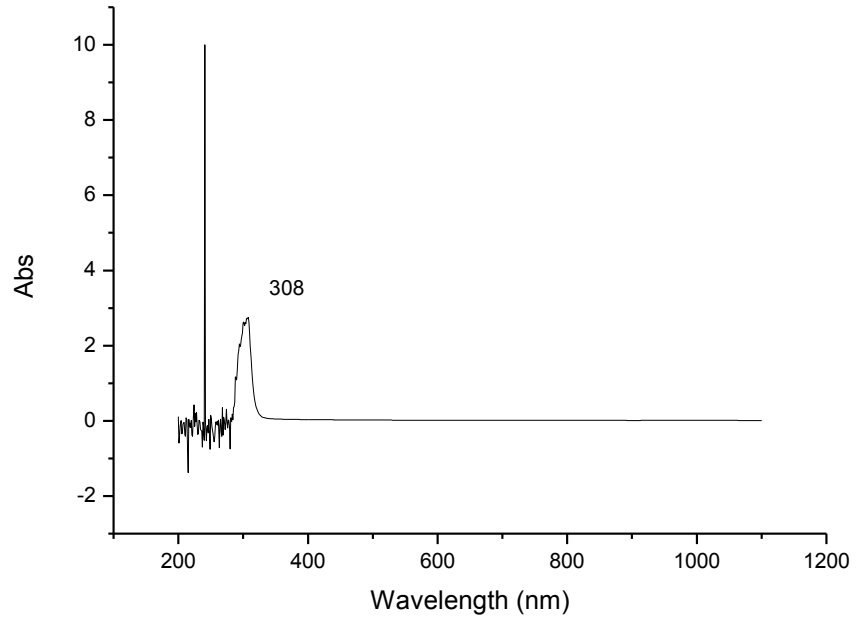
Şekil 4.64. 2 Nolu Kompleksin UV-Vis Spektrumu



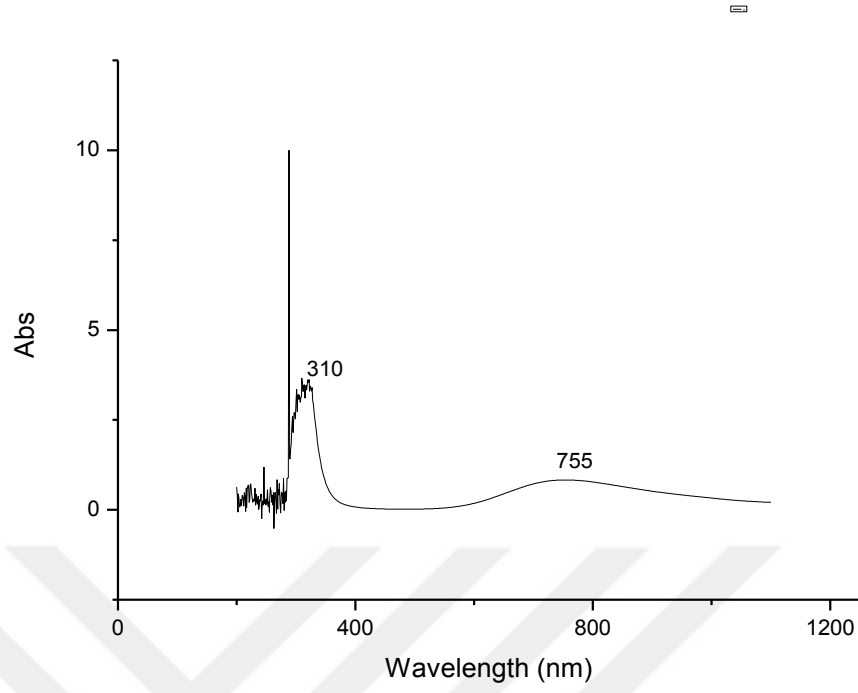
Şekil 4.65. 3 Nolu Kompleksin UV-Vis Spektrumu



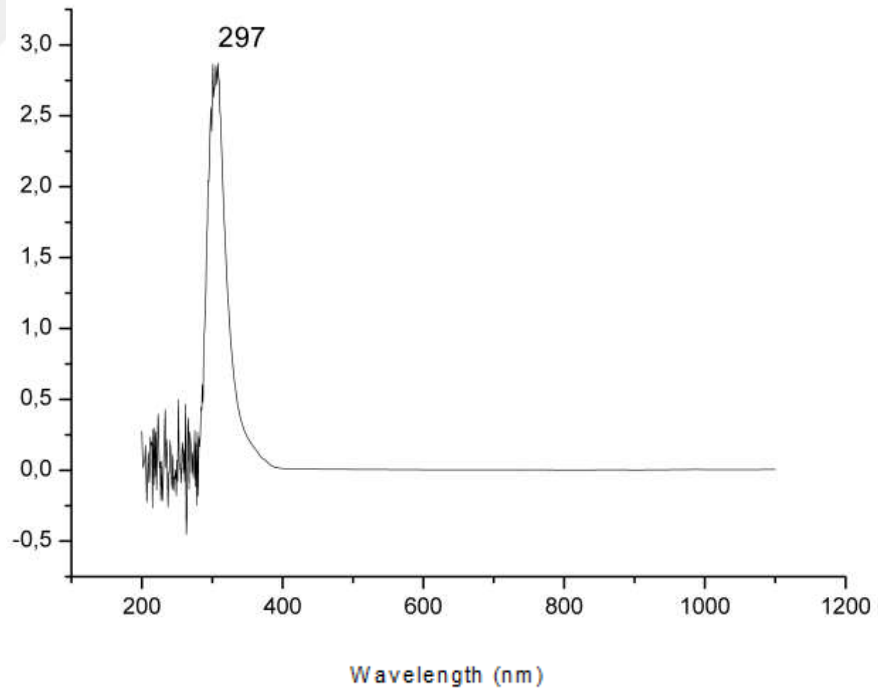
Şekil 4.66. 4 Nolu Kompleksin UV-Vis Spektrumu



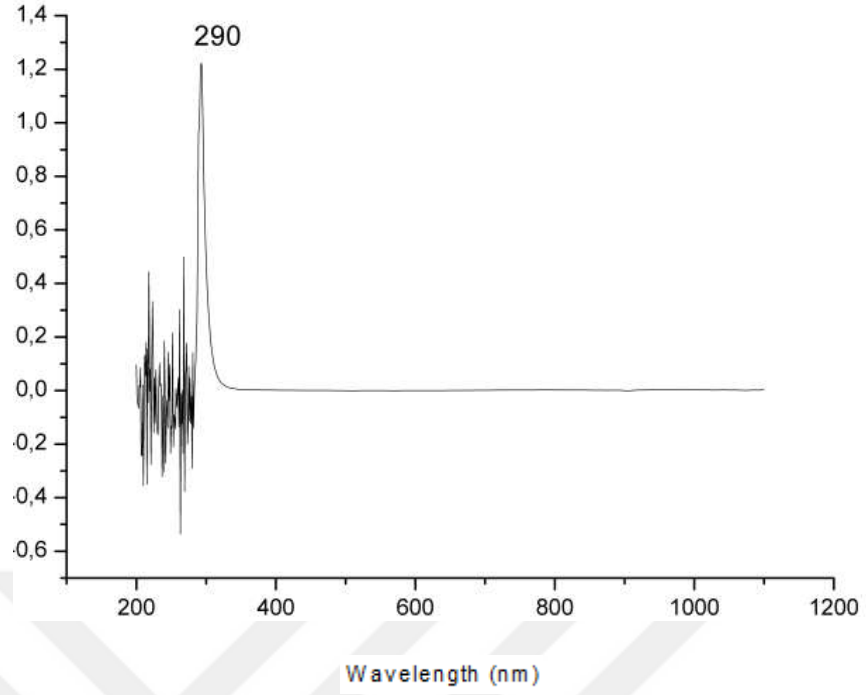
Şekil 4.67. 5 Nolu Kompleksin UVVis Spektrumu



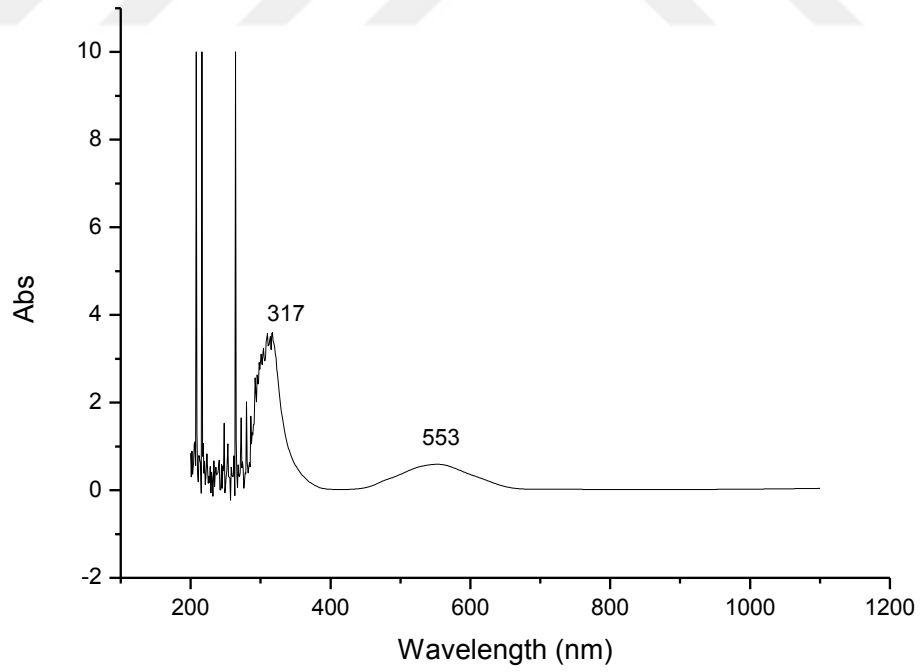
Şekil 4.68. 6 Nolu Kompleksin UV-Vis Spektrumu



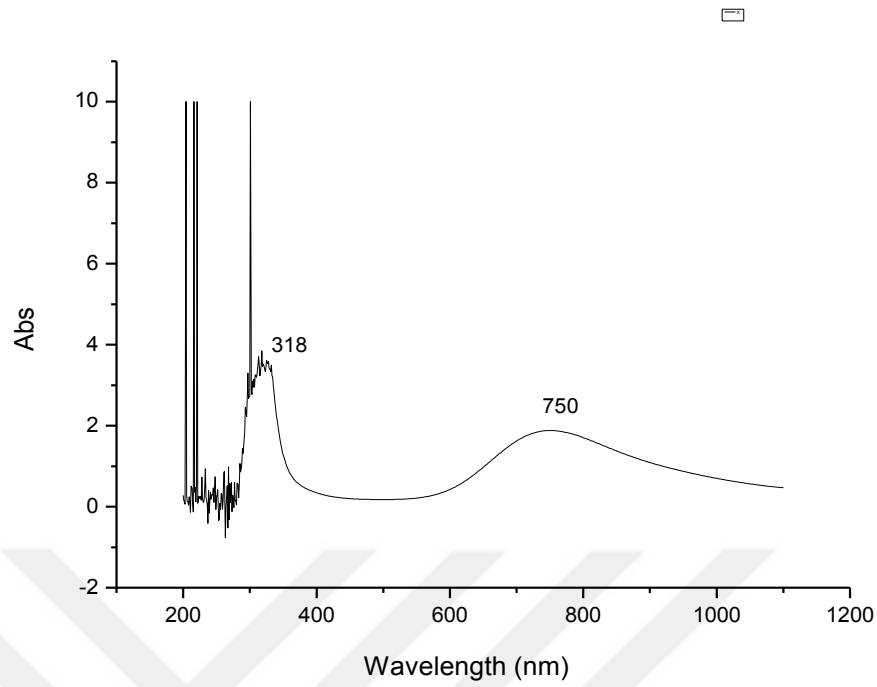
Şekil 4.69. 7 Nolu Kompleksin UV-Vis Spektrumu



Şekil 4.70. 8 Nolu Kompleksin UV-Vis Spektrumu



Şekil 4.71. 9 Nolu Kompleksin UV-Vis Spektrumu



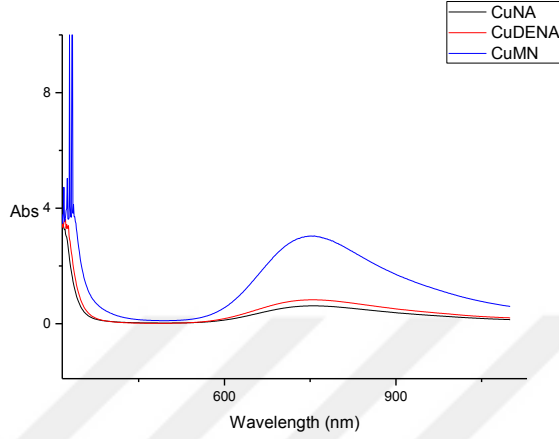
Şekil 4.72. 10 Nolu Kompleksin UV-Vis Spektrumu

Tablo 4.35. Sentezlenen Komplekslerin UV-Görünür Bölge Değerleri ($\lambda_{\max}$, Nm)

Kod	Kompleksler	$\lambda_{\max}$, nm
1	$[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_4\text{S})_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})]$	312, 765
2	$[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4].2(\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_4\text{S}).2(\text{H}_2\text{O})$	310, 547
3	$[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_4\text{S})_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2].2\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$	309, 543
6	$[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_4\text{S})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$	310, 755
9	$[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_4\text{S})_2(\text{H}_2\text{O})_4].\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2$	317, 553
10	$[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_4\text{S})_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})]$	318, 750

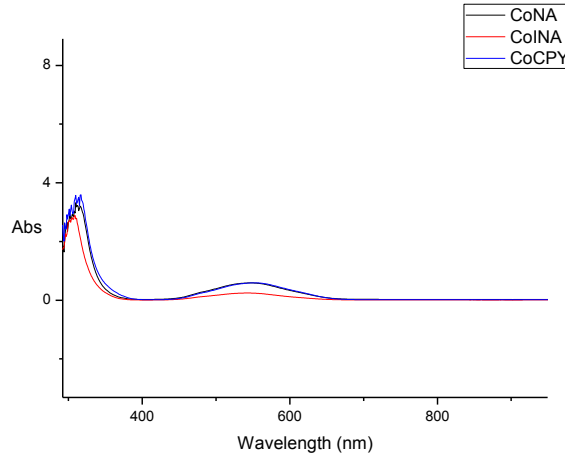
Sentezlenen üç adet bakır kompleksinin UV-vis spektrumları incelendiğinde iki adet band görülmektedir. 250-300 nm aralığında görülen bandın komplekslerdeki C=O, C-N, C=O(NH₂)₂, S-O, S=O ve C-CH₂ fonksiyonel gruplardan kaynaklı $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri görülmektedir. İkinci görülen yayvan bandı, **1** nolu kompleksin 750 nm, **6** nolu kompleksin 755 nm ve **10** nolu kompleksin 765 nm’de bakır(II) katyonun d→d

elektronik geçişlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Tablo 4. 35). **1**, **6** ve **10** nolu komplekslerde $^2B_{1g} \rightarrow ^2A_{1g}$ beş koordinasyonlu bakır(II) komplekslerinin karakteristik geçişleridir. Ayrıca Şekil 4.73’de bakır(II) komplekslerine ait pikler tek grafikte verilmiştir.



Şekil 4.73. Bakır (II) 4-Sülfamoilbenzoat Nikotinamid/ *N,N'*-Dietilnikotinamid/ Metilnikotinat Komplekslerinin UV-Vis Spektrum Grafiği

Kobalt komplekslerinde UV-vis spektrumları incelendiğinde iki adet band gözlenmektedir. 250-300 nm aralığında görülen bandın komplekslerdeki C=O, C-N, C=O(NH₂)₂, S-O, S=O ve C-CH₂ fonksiyonel gruplardan kaynaklı $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri görülmektedir. İkinci görülen yayvan bandı, **2** nolu kompleksin 547 nm, **3** nolu kompleksin 543 nm ve **9** nolu kompleksin 553 nm’de kobalt(II) katyonun d→d elektronik geçiş görülmektedir (Tablo 4.35). $^4T_{1g}(F) \rightarrow ^4A_{2g}(F)$ ve $^4T_{1g}(F) \rightarrow ^4T_{2g}(F)$ oktahedral kobalt(II) komplekslerinin karakteristik geçişleridir. Şekil 4.74’de kobalt komplekslerine ait pikler tek grafikde verilmiştir.



Şekil 4.74. Kobalt(II) 4-Sülfamoilbenzoat Nikotinamid/ İzonikotinamid/ 4-Siyanopiridin Komplekslerinin UV-Vis Spektrum Grafiği

Zn ve Mn komplekslerinin *d*-orbitalleri dolu olduğundan dolayı *d-d* geçişleri görülmektedir. Ancak ligandlardaki fonksiyonel gruplara bağlı olarak $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri gözlemlenmektedir.

4.6. Antibakteriyel Aktivite Etkileri

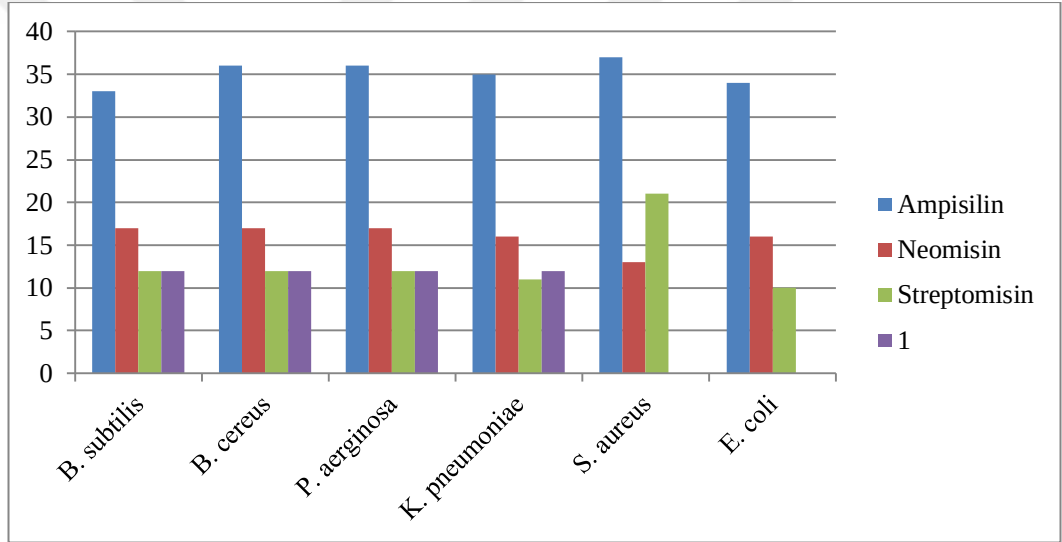
Sentezlenen komplekslerin seçilen bakteriler üzerindeki antibakteriyel aktivitelerini belirlemek için kuyucuklar etrefında oluşan zon çapları millimetre (mm) cinsinden ölçülmüş ve sonuçlar Tablo 4.36'da verilmiştir. Aynı tabloda komplekslerin antibakteriyel aktivite değerleri üç farklı antibiyotik ile kıyaslanmıştır (Şekil 4.75- Şekil 4.84).

Tablo 4.36. Komplekslerin Antibakteriyel Aktivite Sonuçları

	<i>Bacillus Subtilis</i>		<i>Bacillus Cereus</i>		<i>Pseudomonas Aeruginosa</i>		<i>Klepsiella Pneumoniae</i>		<i>Staphylococcus Aureus</i>		<i>Escherichia Coli</i>	
	mm	etki derecesi	mm	etki derecesi	mm	etki derecesi	Mm	etki derecesi	mm	etki derecesi	mm	etki derecesi
1	12	++	12	++	12	++	12	++	-	-	-	-
2	22	+++	20	+++	17	+++	20	+++	20	+++	20	+++
3	22	+++	15	++	16	++	15	++	21	+++	-	-
4	-	-	23	+++	16	++	20	+++	-	-	-	-
5	13	++	15	++	11	++	14	++	18	+++	15	++
6	12	++	12	++	12	++	13	++	-	-	14	++
7	-	-	23	+++	17	+++	20	+++	-	-	10	+
8	11	++	14	++	12	++	13	++	12	++	12	++
9	10	+	10	+	12	++	10	+	-	-	-	-
10	15	++	20	+++	20	+++	17	+++	20	+++	12	++
Ampisillin	33	+++	36	+++	36	+++	35	+++	37	+++	34	+++
Neomisin	17	++	17	+++	17	+++	16	++	13	++	16	++
Streptomisin	12	++	12	++	12	++	11	++	21	+++	10	+
İnhibisyon zon çapları: 5,5 mm ≥ inhibisyon yok; 5,5-10 mm (zayıf); 11-16 mm (orta); 17 mm ≤ (iyi)												

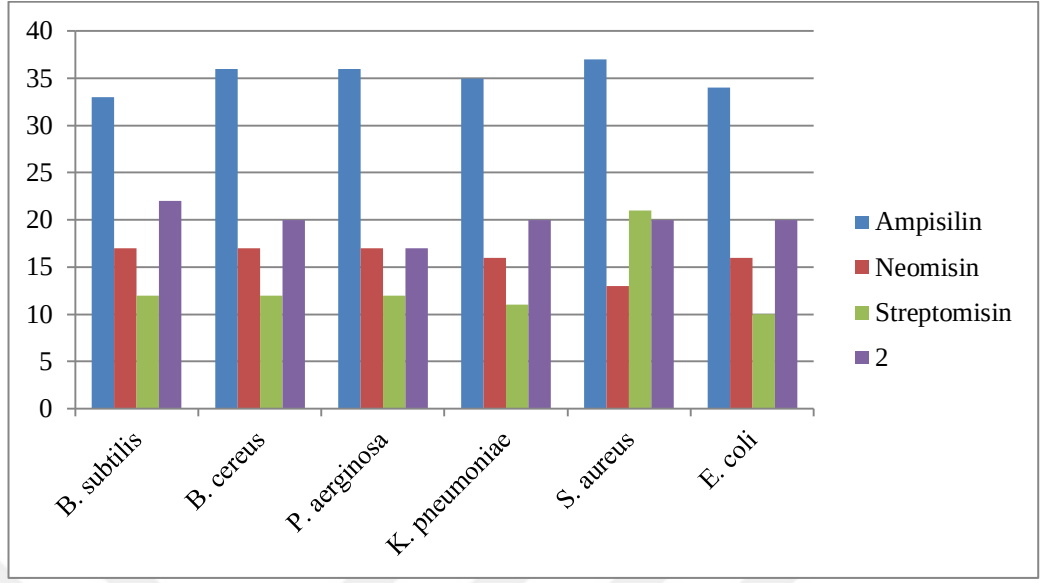
Komplekslerin antibakteriyel aktiviteleri üç adet gram pozitif (*B. subtilis*, *B. cereus* ve *S. aureus*) ve üç adet gram negatif (*P. aeruginosa*, *K. pneumoniae* ve *E. coli*) bakterileri türleri üzerinde agar kuyucuk difüzyon yöntemiyle incelenmiştir. Antibakteriyel aktiviteleri incelenmiştir. Genel olarak komplekslerin tüm bakterilere karşı ampisilinden daha az antibakteriyel etkiye sahip oldukları görülmüştür.

1 nolu kompleks *B. subtilis*, *B. cereus*, *P. aeruginosa* ve *K. pneumoniae* bakterilerine karşı ampisilin ve neomisininden daha az antibakteriyel etkiye sahipken, *B. subtilis*, *B. cereus*, *P. aeruginosa* karşı streptomisine eşit derecede ve *K. pneumoniae* karşı ise streptomisinde daha iyi antibakteriyel etki sergilemektedir. Ancak *S. aureus* ve *E. coli* bakterilerine karşı antibakteriyel etki göstermemektedir (Şekil 4.75).



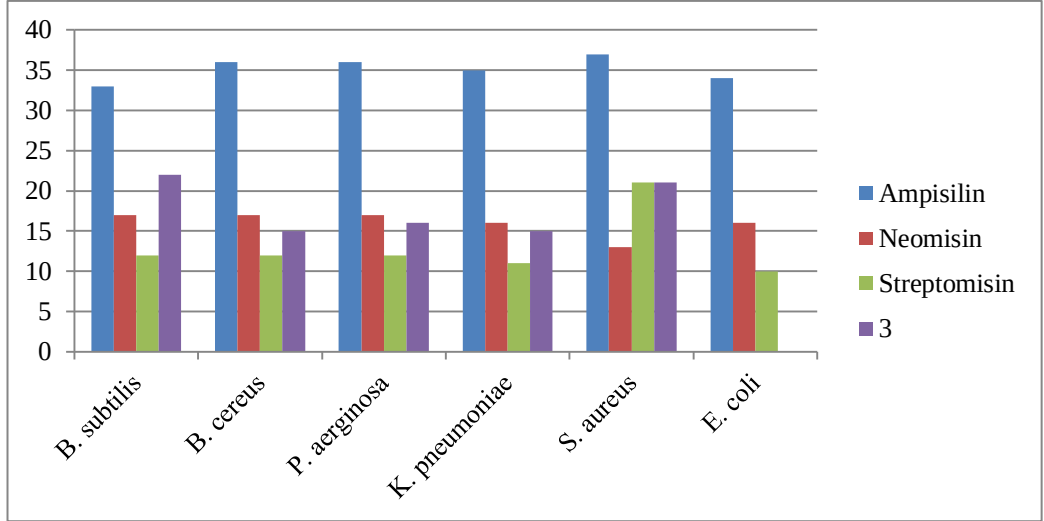
Şekil 4.75. 1 Nolu Kompleksin Karşılaştırılan Antibiyotiklerle Antibakteriyel Zon Çaplarının Grafiği

2 nolu kompleks tüm bakterilere karşı ampisilinden çok daha az antibakteriyel etki göstermektedir. Tüm bakterilere karşı antibakteriyel etkisi *P. aeruginosa* hariç neomisininden daha iyi olduğu bulunmuştur. *P. aeruginosa* karşı 2 nolu kompleksin neomisinle antibakteriyel etkisi eşit olduğu görülmüştür. Kompleksin *B. subtilis*, *B. cereus*, *P. aeruginosa*, *K. pneumoniae* ve *E. coli* bakterilerine karşı streptomisinden daha iyi antibakteriyel etkiye sahipken, *S. aureus*'a karşı daha az antibakteriyel etki göstermektedir (Şekil 4.76).



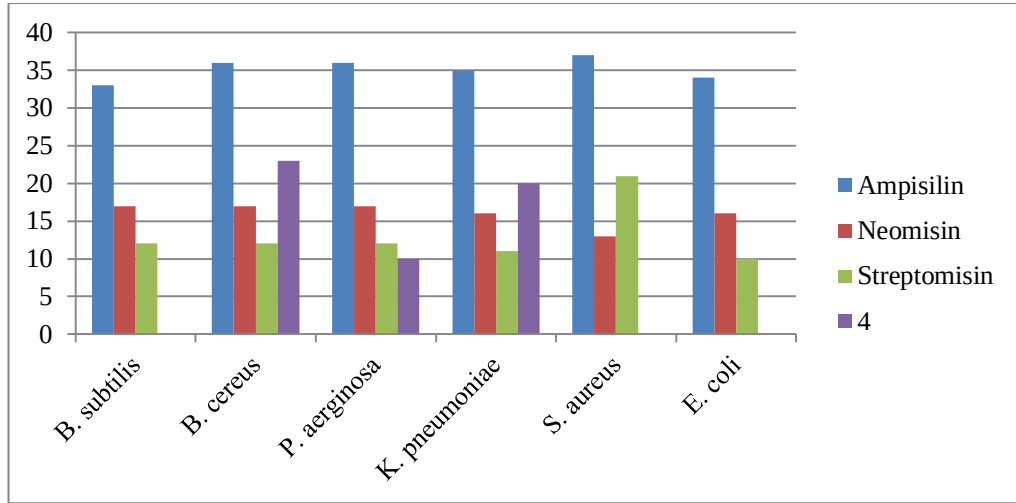
Şekil 4.76. 2 Nolu Kompleksin Karşılaştırılan Antibiyotiklerle Antibakteriyel Zon Çaplarının Grafiği

3 nolu kompleks *B. subtilis* karşı antibakteriyel etkisi neomisin ve streptomisinden daha fazla ve *B. cereus*, *P. aeruginosa* ve *K. pneumoniae* bakterilerine karşı ise streptomisinden daha iyi ancak neomisinden daha az antibakteriyel etki göstermektedir. *S. aureus* karşı antibakteriyel etkisi neomisinden fazla streptomisine eşit derecede olduğu incelenmiştir. *E. coli* bakterisine karşı antibakteriyel aktivite göstermemektedir (Şekil 4.77).



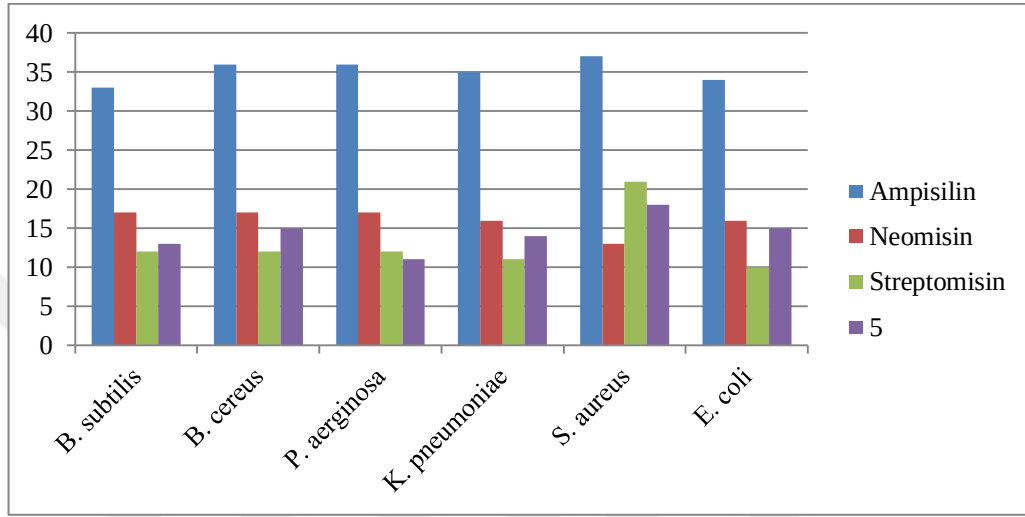
Şekil 4.77. 3 Nolu Kompleksin Karşılaştırılan Antibiyotiklerle Antibakteriyel Zon Çaplarının Grafiği

4 nolu kompleks *B. subtilis*, *S. aureus* ve *E. coli* bakterilerine karşı antibakteriyel etki göstermemektedir. *B. cereus* ve *K. pneumoniae* karşı neomisin ve streptomisinden daha iyi antibakteriyel etki göstermektedir. *P. aeruginosa*'ya karşı 4 nolu kompleksin antibakteriyel etkisi neomisin ve streptomisinden daha az olduğu bulunmuştur (Şekil 4.78).



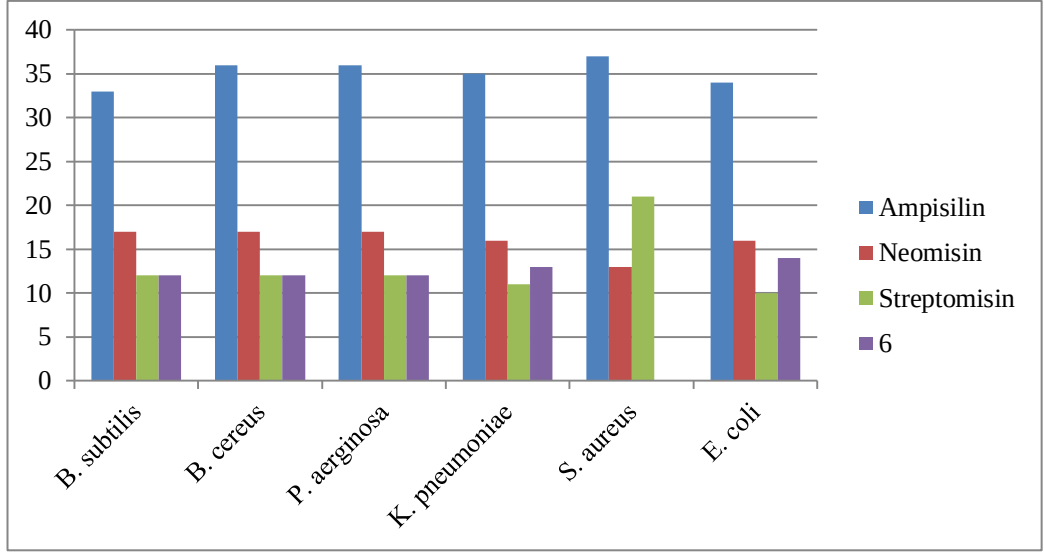
Şekil 4.78. 4 Nolu Kompleksin Karşılaştırılan Antibiyotiklerle Antibakteriyel Zon Çaplarının Grafiği

5 nolu kompleks *B. subtilis*, *B. cereus*, *P. aeruginosa*, *K. pneumoniae* ve *E. coli* bakterilerine karşı antibakteriyel etkisi neomisinden daha az streptomisinden *P. aeruginosa* bakterisi hariç daha fazladır. *P. aeruginosa* bakterisine karşı antibakteriyel etkisi streptomisinden daha azdır. *S. aureus* bakterisine karşı neomisinden daha iyi streptomisinden daha az antibakteriyel etki göstermektedir (Şekil 4.79).



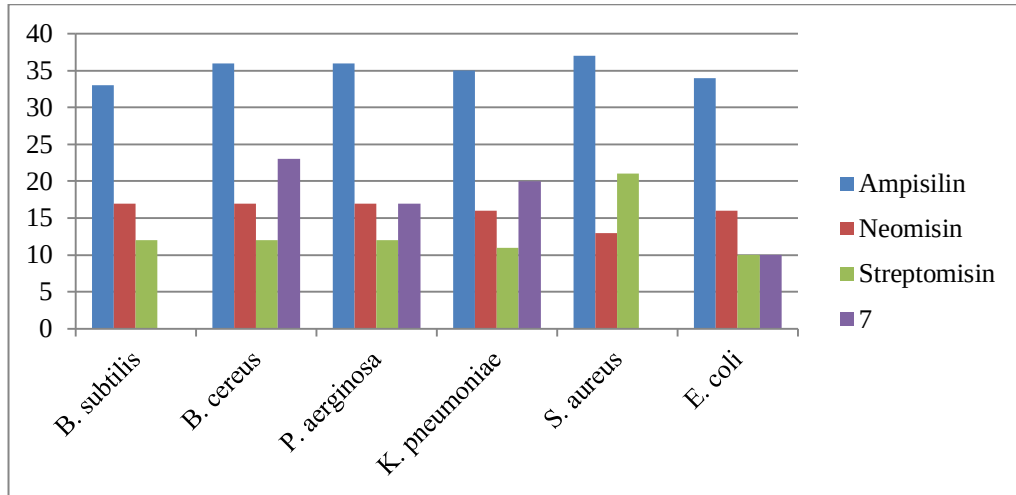
Şekil 4.79. 5 Nolu Kompleksin Karşılaştırılan Antibiyotiklerle Antibakteriyel Zon Çaplarının Grafiği

6 nolu kompleks sadece *S. Aureus* bakterisine karşı antibakteriyel etkisi yok iken *B. subtilis*, *B. cereus*, *P. aeruginosa*, *K. pneumoniae* ve *E. coli* bakterilerine karşı neomisinden daha az streptomisinden ise *K. pneumoniae* ve *E. coli* bakterileri hariç eşit derecede antibakteriyel etki göstermektedir. *K. pneumoniae* ve *E. coli* bakterilerine karşı streptomisinden daha iyi antibakteriyel etkiye sahip olduğu görülmüştür (Şekil 4.80).



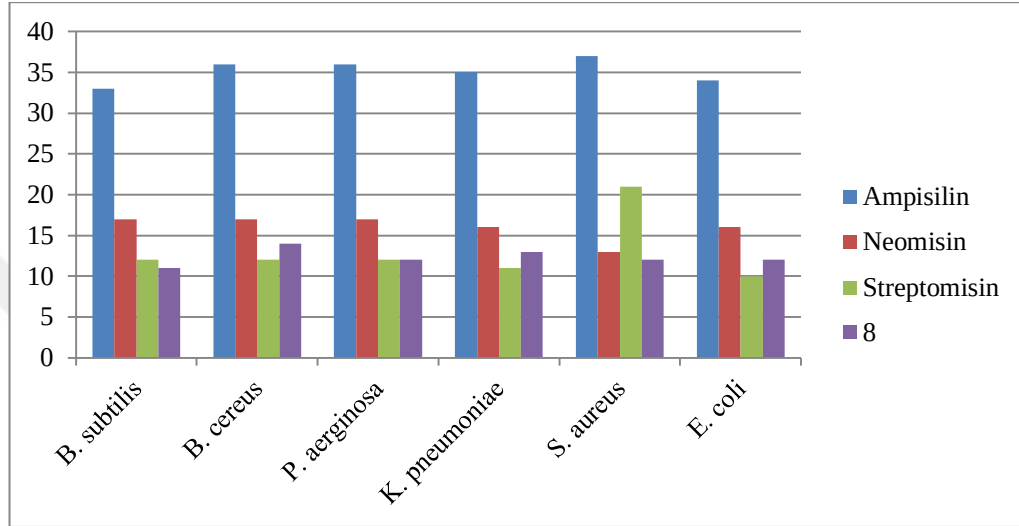
Şekil 4.80. 6 Nolu Kompleksin Karşılaştırılan Antibiyotiklerle Antibakteriyel Zon Çaplarının Grafiği

7 nolu kompleksin *B. cereus* ve *K. pneumoniae* bakterilerine karşı neomisin ve streptomisinden daha iyi antibakteriyel etkiye sahiptir. *P. aeruginosa* bakterisine karşı neomisine eşit streptomisinden daha iyi antibakteriyel etki gösterirken, *E. coli*'ye karşı ise neomisinden az streptomisine eşit derecede antibakteriyel etkiye sahiptir, *B. subtilis* ve *S. aureus* bakterilerine karşı antibakteriyel etkiye sahip değildir (Şekil 4.81).



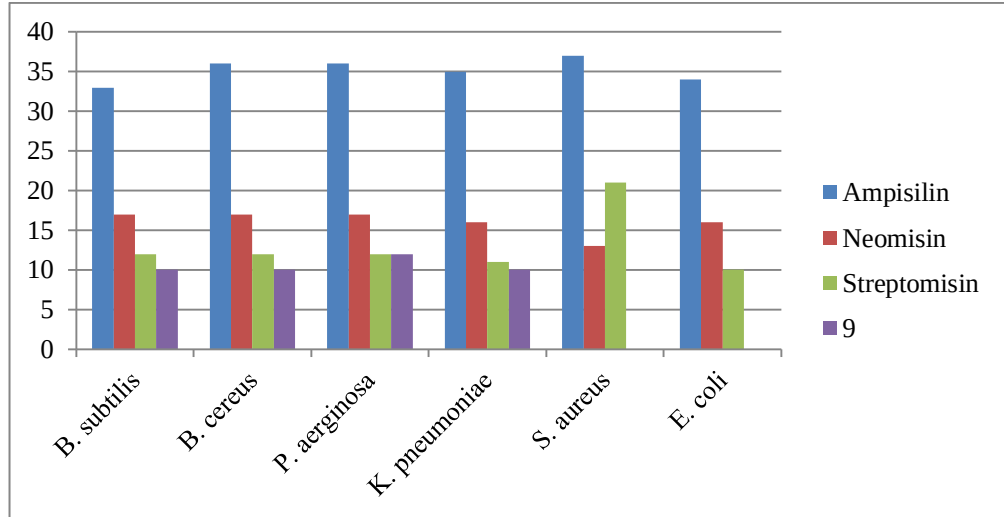
Şekil 4.81. 7 Nolu Kompleksin Karşılaştırılan Antibiyotiklerle Antibakteriyel Zon Çaplarının Grafiği

8 nolu kompleks tüm bakterilere karşı neomisinden daha az antibakteriyel etki göstermektedir. *B. subtilis* ve *S. aureus* bakterilerine karşı streptomisinden daha az, *B. cereus*, *K. pneumoniae* ve *E. coli* bakterilerine karşı ise streptomisinden daha iyi antibakteriyel etkiye sahiptir. *P. aeruginosa*'ya karşı **8** nolu kompleks streptomisine eşit derecede antibakteriyel etkiye sahip olduğu bulunmuştur (Şekil 4.82).



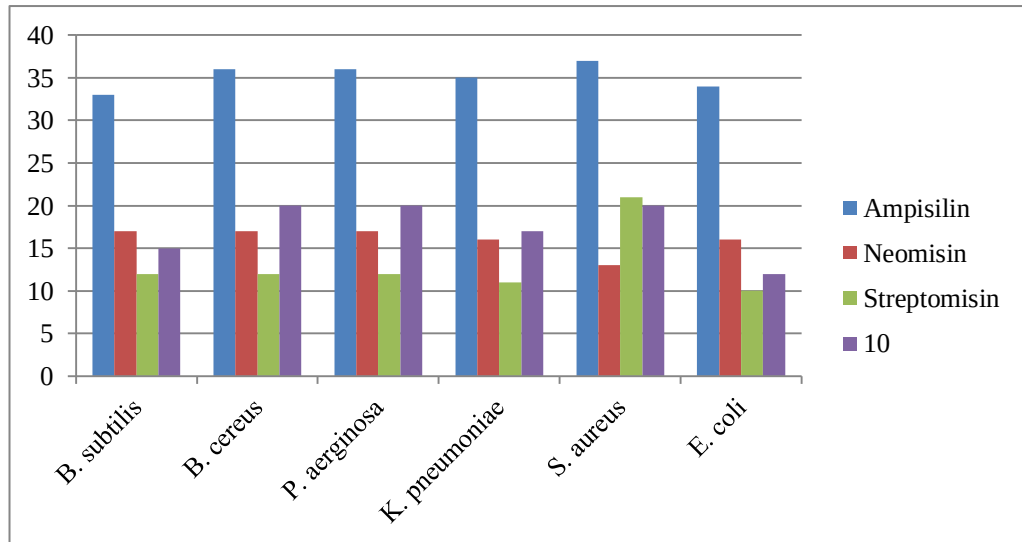
Şekil 4.82. 8 Nolu Kompleksin Karşılaştırılan Antibiyotiklerle Antibakteriyel Zon Çaplarının Grafiği

9 nolu kompleks *B. subtilis*, *B. cereus* ve *K. pneumoniae* bakterilerine karşı neomisin ve streptomisinden ise daha az antibakteriyel etki göstermektedir. *P. aeruginosa* bakterine karşı ise neomisinden daha az streptomisine eşit derecede antibakteriyel etkiye sahip olduğu bulunmuştur *S. aureus* ve *E. coli* bakterileri için antibakteriyel etki göstermemektedir (Şekil 4.83).



Şekil 4.83. 9 Nolu Kompleksin Karşılaştırılan Antibiyotiklerle Antibakteriyel Zon Çaplarının Grafiği

10 nolu kompleks ise *B. cereus*, *P. aeruginosa* ve *K. pneumoniae* bakterilerine karşı neomisin ve streptomisinden daha iyi antibakteriyel etkiye sahiptir. *B. subtilis* ve *E. coli* bakterilerine karşı antibakteriyel etkisi neomisininden daha az streptomisinden daha iyi olduğu görülmüştür. *S. aureus* bakterisine karşı neomisininden daha fazla streptomisinden daha az antibakteriyel etki göstermektedir (Şekil 4.84).



Şekil 4.84. 10 Nolu Kompleksin Karşılaştırılan Antibiyotiklerle Antibakteriyel Zon Çaplarının Grafiği

Bacillus subtilis 4 ve 7 nolu kompleksler hariç diğer kompleksler antibakteriyel etkiye sahiptir.

Bacillus cereus, *Pseudomonas aeruginosa* ve *Klebsiella pneumoniae* bakterilerine karşı komplekslerin tamamının antibakteriyel aktiviteye sahip olduğu görülmüştür.

Staphylococcus aureus bakterisine karşı sadece 2, 3, 5, 8 ve 10 nolu kompleksler antibakteriyel etki göstermişlerdir.

Escherichia coli bakterisine karşı 1, 3, 4 ve 9 nolu kompleksler hariç diğer komplekslerin antibakteriyel etkiye sahip olduğu görülmüştür.

İlkimen ve arkadaşları (2021), 4-sülfamoilbenzoik asit ve bakır kompleksinin *Staphylococcus aureus* ve *Escherichia coli* bakterilerine karşı etkileri mikrobrot seyreletme yöntemiyle incelenmiş ve etkileri vankomisin, levofloksasin ve sefepim antibiyotikleri ile kıyaslanmıştır. 4-Sülfamoilbenzoik asit *Staphylococcus aureus*'a karşı vankomisin ve levofloksasin standartlarına kıyasla daha güçlü antibakteriyel etki sergilemiştir. Bakır(II) 4-sülfamoilbenzoat kompleksinin aynı bakteriye karşı levofloksasin ve sefepim standartlarına benzer etkiye sahip olduğu, vancomisinden daha az etki gösterdiği tespit edilmiştir. Bakır(II)-4-sülfamoilbenzoat kompleksinin *Escherichia coli* bakterisine karşı vancomisin ve sefepim standartlarına yakın, levofloksasin standardından daha güçlü etki gösterdiği tespit edilmiştir [33]. Bu tez çalışmasında, antibakteriyel etkiyi kıyaslayabilmek adına standart olarak ampisilin, neomisin ve streptomisin kullanılmıştır. Bakır(II) kompleksleri olan 1, 6, 10 nolu komplekslerin *Staphylococcus aureus* ve *Escherichia coli* bakterilerine karşı etkileri incelendiğinde her iki bakteriye karşı 1 nolu kompleksin etkiye sahip olmadığı görülmüştür. 6 nolu kompleks *Staphylococcus aureus*'a karşı etki göstermemektedir. Ayrıca, 6 nolu kompleks, *Escherichia coli*'ye karşı ampisilinden daha az, neomisine eşit ve streptomisinden daha iyi etkiye sahip olduğu tespit edilmiştir. 10 nolu kompleks *Staphylococcus aureus*'a karşı etkisi ampisilin ve neomisine yakın, streptomisinden daha güçlü etkiye sergilemektedir. Aynı kompleks, *Escherichia coli*'ye karşı ampisilinden az, neomisine eşit ve streptomisinden daha iyi etkiye sahiptir. 1 nolu kompleks nikotinamid ve 10 nolu kompleks metilnikotinat yardımcı ligadlarına sahiptir. 6 kompleksin yapısında ise herhangi bir

yardımcı ligand bulunmamaktadır. Ancak İlkimen ve arkadaşları (2021) tarafından sentezlenen komplekse kıyasla yapısal farklılıklar bulunmaktadır. Bu bilgiler ışığında, yapısal farklılıkların koordinasyon bileşiklerinin sergiledikleri antibakteriyel özellikleri değiştirebildiği düşünülmektedir. Ayrıca, kullanılan yöntem ve kıyaslama yapılan standart ve çalışma konsantrasyonlarının da antibakteriyel etki yorumlanırken önemli parametreler olduğu bilinmektedir. Diğer komplekslerle ilgili antibakteriyel bir çalışma olmadığından karşılaştırma yapılamamıştır.



5. SONUÇ

Bu tez çalışmasında Cu(II), Co(II), Mn(II) ve Zn(II) 4-sülfamoilbenzoatların piridin türevi olan nikotinamid, izonikotinamid, *N,N'*-dietilnikotinamid, 4-siyanopiridin ve metilnikotinat içeren on yeni karışık ligand kompleksi sentezlenmiştir. Komplekslerin yapıları elementel analiz, FT-IR spektroskopisi ve UV-Vis spektrofotometresi ile karakterize edilmiş ve kristal yapıları tek kristal X-ışın diffraksiyonu yöntemiyle aydınlatılmıştır.

1 ve **10** nolu kompleksler kare-piramidal, **2**, **3**, **4**, **5**, **7**, **8** ve **9** nolu komplekslerin oktahedral ve **6** nolu kompleks ise trigonal bipiramidal geometriye sahip olduğu belirlenmiştir. Kristal yapısı aydınlatılan komplekslerde **6** nolu kompleks ortorombik, **2**, **7** ve **8** nolu kompleksler triklinik, **1**, **3**, **4**, **5**, **9** ve **10** nolu kompleksler ise monoklinik sistemde kristallenmiştir. Tek kristal X-ışını diffraksiyon yöntemiyle yapısı aydınlatılan komplekslerde 4-sülfamoilbenzoat ligandı karboksil grubundaki oksijen atomu üzerinden koordinasyona katılırken heterohalkalı bileşiklerin piridin halkasındaki azot atomu ile monodentat olarak koordine olmaktadır.

Tek kristal X-ışını diffraksiyonu sonucu elde edilen cif dosyalarıyla Crystal Explorer 17 programı kullanılarak Hirshfeld yüzey analizleri yapılan komplekslerde kovalent olmayan bağların özellikle Van der Waals etkileşimlerinin ve hidrojen bağlarının kristal yapıda büyük katkısı olduğu tespit edilmiştir. Çünkü komplekslerin tamamında baskın $H\cdots O/O\cdots H$, $H\cdots H$, $H\cdots C/C\cdots H$ ve $H\cdots N/N\cdots H$ etkileşimleri olduğu görülmüştür. Bu etkileşimler kristal sarmaldaki $N-H\cdots O$ ve $O-H\cdots O$ 'un varlığını desteklemektedir.

Komplekslerin IR spektrumları incelendiğinde, koordine ve koordine olmayan su moleküllerine ait $-OH$ gerilme titreşimleri $3000-3600\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülmüştür. Nikotinamid, izonikotinamid, *N,N'*-dietilnikotinamid ve metilnikotinat yardımcı ligandların içeren komplekslerde karboksamid grubunun karbonil ($C=O$) titreşimlerinde herhangi bir kimyasal kayma meydana gelmemiştir. Bu da bu fonksiyonel grup üzerinden metal atomuna koordinasyon olmadığının göstergesidir. 4-Sülfamoilbenzoik asitte ait karboksilik asit karbonil ($C=O$) titreşimleri yerine, asimetrik ve simetrik karboksilat ($\nu_{as}COO^-$ ve ν_sCOO^-) gerilme titreşimleri yaklaşık olarak 1550 ve 1380 cm^{-1}

bölgelerinde gözlemlenmiştir. Bu, tek kristal X-ışını diffraksiyonu yöntemiyle yapıları belirlenen tüm komplekslerde karboksilat grubu oksijen atomlarının metal atomları ile koordine olduğu sonucunu desteklemektedir.

4, 5, 7 ve 8 nolu komplekslerinin *d-d* geçişlerine ait pikler görünmemektedir. *d* orbitalleri dolu olduğundan dolayı geçiş yoktur. Diğer komplekslerde ise *d-d* geçişi UV spektrumlarında görünen pik neticesinde gözlenmektedir. Piridin halkasındaki π - π^* geçişlerinden kaynaklı band görülmektedir.

Antibiyotik direnci ilaç sektörü için bir sorun teşkil etmektedir. Ancak araştırmacıları da yeni bileşikler sentezlemeye veya bilinen ilaç etken maddelerini türevlendirmeye teşvik etmektedir. Karzenid adı ile bilinen 4-sülfamoilbenzoik asit bazı sentetik ilaçlar için organik bir ara ürün olarak kullanılmaktadır. Bu bağlamda, sentezlenen metal(II) 4-sülfamoilbenzoat komplekslerin *B. subtilis*, *B. cereus*, *S. aureus*, *P. aeruginosa*, *K. pneumonia* ve *E. coli* bakterilerine karşı antibakteriyel etkileri incelenmiş ve komplekslerin genel olarak güçlü antibakteriyel aktiviteye sahip oldukları görülmüştür. Bu bilgiler ışığında kristal yapıları belirlenmiş ve güçlü antibakteriyel etki sergileyen **2, 3, 4, 5, 7 ve 10** nolu kompleksler için ileri *in vitro* ve *in vivo* çalışmalar yapılması önerilmektedir.

6. KAYNAKLAR

- [1] Gelmo, P. Et Al.,(1908). Sulfonamides of P-aminobenzenesulphonic Acid. J. Prakt. Chem., 77, 369-382.
- [2] Schnitzer, R. J. And Hawking, F., (1963). Experimental Chemotherapy. Academic Press, New York, London, 975.
- [3] B. Siesky., A. Harris., E. Brizendine., C. Marques., J. Loh., J. Mackey., J. Overton and P. Netland., (2009). Literature Review and Meta-analysis of Tropical Carbonic Anhydrase Inhibitors and Ocular Blood Flow. Survey of Ophthalmology, 54(1), 33-46.
- [4] Mercier, K., Hibti, F., Frydman, C., (2019). The Detection of Low Molecular Weight Enzyme Inhibitor Using the OpenPlex™ System. Horiba Scientific, www.horiba.com/scientific
- [5] Wilkinson, B. L., Bornaghi, L. F., Houston. T. A., Innocenti, A., Vullo, D., Supuran, C. T. and Poulsen, S. A., (2007). Inhibition of Membrane-Associated Carbonic Anhydrase Isozymes IX, XII and XIV with A Library of Glycoconjugate Benzenesulfonamides. Bioorg. Med. Chem. Lett. 17(4), 987-992.
- [6] Supuran, C. T., Innocenti, A., Mastrolorenzo, A., Scozzafava, A.,(2004). Antiviral Sulfonamide Derivatives. Mini Reviews In Medicinal Chemistry, 4(2), 189-200.
- [7] Supuran, C. T., Capasso, C.,(2013). Sulfa And Trimethoprim-Like Drugs – Antimetabolites Acting As Carbonic Anhydrase, Dihydropteroate Synthase And Dihydrofolate Reductase Inhibitors. Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry, 29(3), 379-387.
- [8] Becker B., (1954). Decrease in Intraocular Pressure in Man by A Carbonic Anhydrase Inhibitor. Diamox. Am. J. Ophthalmol, 37, 13- 15.
- [9] El-Dien, F. A. N., Mohamed, G. G., Khaled, E., and Frag, E. Y. Z., (2010). Extractive Spectrophotometric Determination of Sulphonamide Drugs in Pure and Pharmaceutical Preparations Through Ion-Pair Formation with

Molybdenum(V) thiocyanate in Acidic. Medium Journal of Advanced Research, 1(3), 215–220.

- [10] Sa'iz-Urra, L., Gonz'alez, M. P., Collado, I. G., and Hern'andez-Gal'an, R., (2007). Quantitative structure-Activity relationship Studies for The Prediction of Antifungal Activity of N- arylbenzenesulfonamides against Botrytis Cinerea. Journal of Molecular Graphics and Modelling, 25(5), 680–690.
- [11] Zhu, W. J., Wu, P., Liang, W. M., Dong, Y. H., Zhang, J. J., Yuan, H. Z., Qi, S. H., Meng, X. Q., Wu, J. P., Chen, F. H., and Wang, D. Q., (2008). Design, Synthesis, and Fungicidal Activity of Macrolactones and Macrolactams with a Sulfonamide Side Chain. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 56(15), 6547–6553.
- [12] Ezabadi, I. R., Camoutsis, C., Zoumpoulakis, P., Geronikaki, M., Soković, M., Glamocilija, J. and Cirić, A., (2008). Sulfonamide 1,2,4-Triazole Derivatives as Antifungal and Anti-bacterial Agents: Synthesis, Biological Evaluation, Lipophilicity, and Conformational Studies. Bioorganic and Medicinal Chemistry, 16(3), 1150–1161..
- [13] Abdel-Wahab, B. F., Abdel-Aziz, H. A., and Ahmed, E. M., (2009). Synthesis and Antimicrobial Evaluation of Some 1,3-Thiazole, 1,3,4-Thiadiazole, 1,2,4-Triazole, and 1,2,4-Triazolo[3,4-b][1,3,4]- thiadiazine Derivatives Including a 5-(benzofuran-2-yl)-1- phenylpyrazole Moiety. Monatshefte fur Chemie, 140(6), 601–605.
- [14] Internet: “Drug”, <http://www.nlm.nih.gov/medlineplus/druginformation.html> (2003).
- [15] Shin, Y. S., Lee, Z. Y., Noh , S., Kwak , Y., Jeon, S., Kwon, S., Jin, Y. H., Jang, M. S., Kim, S., Song, Z. H., Kim, H. R. and Park, C. M.,(2020). Discovery Of Cyclic Sulfonamide Derivatives As Potent Inhibitors Of SARS-Cov-2. Bioorg. Med. Chem. Lett. 127667.

- [16] Ng, S. W., (1997). Crystal structure of *p*-sulfamoylbenzoic acid, $\text{H}_2\text{NSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$. *Zeitschrift für Kristallographie - New Crystal Structures*, 212(1), 282–282.
- [17] Islam, F., Hossain, Md. A., Shah, N. M., Barua, H. T., Kabir, Md. A., Khan, M. J., & Mullick, R. (2015). Synthesis, Characterization, and Antimicrobial Activity Studies of Ni(II) Complex with Pyridine as a Ligand. *Journal of Chemistry*, 1–8.
- [18] Surendra Dilip, C., Thangaraj, V., & Paul Raj, A. (2016). Synthesis, spectroscopic characterisation, biological and DNA cleavage properties of complexes of nicotinamide. *Arabian Journal of Chemistry*, 9, S731–S742.
- [19] Lawal, A., Ayanwale, P. A., Obaleye, J. A., Rajee, A. O., Babamale, H. F., & Lawal, M. (n.d.). Synthesis, Characterization and Biological Studies of Mixed Ligands Nicotinamide-Trimethoprim Complexes, 6.
- [20] Inorganic Chemistry unit, Department of Chemistry, University of Ibadan, Nigeria, & Osowole, A. (2016). Synthesis, Physicochemical and Antioxidant Properties Of Some Metal(I) Complexes Of Mixed Drugs, Aspirin and Nicotinamide. *Letters in Health & Biological Sciences*, 2(1), 1–6.
- [21] Ahuja, I. S., & Prasad, I. (1976). Isonicotinamide complexes with some metal(II) halides and pseudohalides. *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters*, 12(10), 777–784.
- [22] Bigoli, F., Braibanti, A., Pellinghelli, M. A., & Tiripicchio, A. (1972). The crystal and molecular structure of mono-(N,N-diethylnicotinamide)cadmium dithiocyanate. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 28(3), 962–966.
- [23] Sharma, N. N., Sharma, M., & Bhalla, T. C. (2012). *Nocardia globerula* NHB-2 nitrilase catalysed biotransformation of 4-cyanopyridine to isonicotinic acid. *AMB Express*, 2(1), 25.

- [24] Arya, S., Kumar, N., Roy, P., & Sondhi, S. M. (2013). Synthesis of amidine and bis amidine derivatives and their evaluation for anti-inflammatory and anticancer activity. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 59, 7–14.
- [25] Billany, M. R., Denman, S., Jameel, S., & Sugden, J. K. (1995). Topical antirheumatic agents as hydroxyl radical scavengers. *International Journal of Pharmaceutics*, 124(2), 279–283.
- [26] Syhre, M., Manning, L., Phuanukoonnon, S., Harino, P., & Chambers, S. T. (2009). The scent of *Mycobacterium tuberculosis* – Part II breath. *Tuberculosis*, 89(4), 263–266.
- [27] Hondrellis, V., Kabanos, T., Perlepes, S. P., Tsangaris, J. M. (1988). Metal complexes of the diuretic drug furosemide. *Monatshefte fuer Chemie*, 119(10), 1091-101.
- [28] Deshmukh, J. H., Deshpande, M. N. (2010). Fe(II), Co(II), Cu(II) metal complexes with 4- chloro-N-furfuryl-5-sulphamoylanthranilic acid. *Asian Journal of Chemistry*, 22(8), 5961-5970.
- [29] Bonchev, P., Kadum, Kh., Gochev, G., Evtimova, B., Macicek, J., Nachev, C. (1992). Synthesis, structural, spectral and EPR studies on the copper(II) complex of 5-(aminosulfonyl)- 4-chloro-2-[(2-furanylmethyl)amino]benzoic acid (furosemide). *Polyhedron*, 11(15), 1973-80.
- [30] Raymoni, G. and Abu Ali, H., (2018). Synthesis, Structures and Various Biological Applications of New Zn(II) Complexes Having Different Coordination Modes Controlled by the Drug Furosemide in Presence of Bioactive Nitrogen Based Ligands. *Wiley Applied Organometallic Chemistry*, 33(1).
- [31] Yenikaya, C., Sarı, M., Bülbül, M., İlkimen, H., Çelik, H., Büyükgüngör, O., (2010). Synthesis, Characterization and Antiglaucoma Activity of A Novel Proton Transfer Compound and A Mixed-Ligand Zn(II) Complex. *Bioorg. Med. Chem.*, 930-938.

- [32] Malik, S. and Wankhede, S., (2015). Synthesis, Characterization and Biological Activity of Fe-III and Co-II Complexes Derived From 4-Chloro-2-[(2-furanylmethyl)-amino]-5-sulfamoylbenzoic acid. *International Journal of Applied Biology and Pharmaceutical Technology*, 6(2).
- [33] İlkimen, H., (2021). Synthesis, characterization, antimicrobial and antifungal activity studies of two novel aminopyridine –sulfamoylbenzoic acid salts and their Cu(II) complexes. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 18, 1941-1946.
- [34] İlkimen, H., Salün, G. and Yenikaya, C., (2020). Sülfamoyilbenzoik asit türevlerinin Fe(III) metal komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu. *Euroasia Journal Of Mathematics-Engineering Natural and Medical Sciences*, 8, 108-116.
- [35] XH, L., (2005). Bis(mu-4-sulfamoylbenzoato)bis[chloro(di-2-pyridylamine)copper(II)] dihydrate. *Acta Cryst.*, E61, m2623-m2625.
- [36] Akram, R., Siddiqui, W. A., Tahir, M. N., Siddiqui, H. L. and Iqbal, A. (2008). Tetraaquabis(2-sulfamoylbenzoat)-manganese(II). *Acta Cryst.*, E64, m1293-m1294.
- [37] Allen, F. H., (2002). The Cambridge Structural Database: A Quarter of A Million Crystal Structures and Rising. *Acta Cryst.*, B58, 380–388.
- [38] Tahir, M. N., Ülkü, D., Movsumov, E. M. and Hökelek, T., (1997). Tetraaquabis(p-nitrosalicylato) Complexes of Zinc(II) and Cobalt(II). *Acta Cryst.*, C53, 176–179.
- [39] Chohan, Z. H., & Shad, H. A. (2008). Structural elucidation and biological significance of 2-hydroxy-1-naphthaldehyde derived sulfonamides and their first row d-transition metal chelates. *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, 23(3), 369–379.
- [40] Chohan, Z. H., Shad, H. A., & Nasim, F.-H. (2009). Synthesis, characterization and biological properties of sulfonamide-derived compounds and their transition metal complexes. *Applied Organometallic Chemistry*, 23(8), 319–328.

- [41] Chohan, Z. H., Shaikh, A. U., Naseer, M. M., & Supuran, C. T. (2006). In-vitro antibacterial, antifungal and cytotoxic properties of metal-based furanyl derived sulfonamides. *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, 21(6), 771–781.
- [42] Xiong, W., Su, Y., Zhang, Z., Chen, Z., Liang, F. and Wang, L., (2011). Synthesis and Crystal Structures of Two Metal Complexes Formed in The Solvothermal Decomposition Reactions of N-Carboxyphenylenesulfonyl-S-Carboxymethyl-L-Cysteine. *J. Chem. Crystallogr.*, 41, 1510-1514.
- [43] Wang, S., Li, Q., Zhang, R., Du, J., Li, Y. And Ma, C., (2019) Novel Organotin(IV) Complexes Derived From 4-Carboxybenzenesulfonamide: Synthesis, Structure And In Vitro Cytostatic Activity Evaluation. *Polyhedron*, 158, 15-24.
- [44] Sertçelik M., Özbek F. E., Sugeçti S. and Necefoğlu H. (2018). 4-Formilbenzoat'ın Co(II), Cu(II) ve Zn(II) ile İzonikotinamid Komplekslerinin Sentezi; Spektroskopik, Termik Özelliklerinin ve Antibakteriyel Etkinliklerinin İncelenmesi. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 8, 189–195.
- [45] Yıldırım T., Köse D. A., Avcı E., Özer D. and Şahin O. (2019). Novel mixed ligand complexes of acesulfame/nicotinamide with some transition metals. Synthesis, crystal structural characterization, and biological properties. *Journal of Molecular Structure* 1176, 576–582.
- [46] Hökelek, T., Yavuz, V., Dal, H. and Necefoğlu, H., (2018). Aquabis (nikotinamid- κ N) bis (4-sülfamoilbenzoato- κ O 1) bakır (II) kristal yapısı ve Hirshfeld yüzey analizi. *Acta Cryst.*, E74, 45-50.
- [47] Hirshfeld, H. L., (1977). Bonded-Atom Fragments for Describing Molecular Charge Densities. *Theor. Chim. Acta*, 44, 129–138.
- [48] Spackman, M. A. and Jayatilaka, D., (2009). Hirshfeld Surface Analysis *CrystEngComm*, 11, 19–32.

- [49] Turner, M. J., McKinnon, J. J., Wolff, S. K., Grimwood, D. J., Spackman, P. R., Jayatilaka, D. and Spackman, M. A. (2017). Crystal Explorer 17. The University of Western Australia.
- [50] Venkatesan, P., Thamotharan, S., Ilangovan, A., Liang, H. and Sundius, T. (2016). Molecular and Biomolecular Spectroscopy Spectrochim. Acta Part A, 153, 625–636.
- [51] Spackman, M. A., McKinnon, J. J. and Jayatilaka, D., (2008). Electrostatic Potentials Mapped on Hirshfeld Surfaces Provide Direct Insight into Intermolecular Interactions in Crystals. Cryst. Eng. Comm., 10, 377–388.
- [52] Jayatilaka, D., Grimwood, D. J., Lee, A., Lemay, A., Russel, A. J., Taylor, C., Wolff, S. K., Cassam-Chenai, P. and Whitton, A., (2005). TONTO. A System for Computational Chemistry Available at: <http://hirshfeldsurface.net/>
- [53] McKinnon, J. J., Jayatilaka, D. and Spackman, M. A., (2007). Towards Quantitative Analysis of Intermolecular Interactions with Hirshfeld Surfaces Chem. Commun. pp. 3814–3816.
- [54] Hathwar, V. R., Sist, M., Jørgensen, M. R. V., Mamakhel, A. H., Wang, X., Hoffmann, C. M., Sugimoto, K., Overgaard, J. and Iversen, B. B., (2015). Quantitative Analysis of Intermolecular Interactions in Orthorhombic Rubrene. IUCrJ, 2, 563–574.
- [55] Nakamoto K.,(1997). Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. John Wiley and Sons, Toronto, 5th edn., part B, Chapter 3.
- [56] Filho, O. T., Pinheiro, J.C., da Costa, E.B., Kondo, R.T. and Souza, R.A., Nogueira V.M., Mauro A.E. (2006). “Theoretical and experimental study of the infrared spectrum of isonicotinamide”, Journal of Molecular Structure: Theochem, 763, 175–179.