

Metal(II) *p*-dimetilaminobenzoatların izonikotinamid komplekslerinin sentezi, spektroskopik ve termal karakterizasyonu

Özgür Aybirdi^{1*}, Hacali Necefoglu²

30.03.2015 Geliş/Received, 04.01.2016 Kabul/Accepted

ÖZ

Bu çalışmada Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) metallerinin *p*-dimetilaminobenzoik asit (DMABA) ve izonikotinamid (İNA) ile 6 adet karışık ligand kompleksi sentezlendi: [Mn(DMAB)₂(İNA)(H₂O)₂] 1, [Co(DMAB)₂(İNA)(H₂O)₂] 2, [Ni(DMAB)₂(İNA)(H₂O)₂] 3, Cu₂(DMAB)₄(İNA)₂ 4, [Zn(DMAB)₂(İNA)(H₂O)₂] 5, [Cd(DMAB)₂(İNA)(H₂O)₂] 6. Komplekslerin yapıları elementel analiz, kütle analizi, termik analiz, IR, UV, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve ESR spektroskopisi verileri ile karakterize edilmiştir. Neticede Cu(II) kompleksinin kare piramidal, diğer komplekslerin ise oktahedral geometriye sahip oldukları belirlenmiştir. Komplekslerin bozunması 1. veya 2. basamakta termal su kaybı ile başlamakta, daha sonra organik ligandlar bozunmaktadır. İncelenen komplekslerin termal dayanıklılığı ve ayrışma mekanizması aydınlatılarak son bozunma ürünü olarak metal oksit kaldığı belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: termal parçalanma, *p*-dimetilaminobenzoat, izonikotinamid, geçiş metal bileşikleri

Synthesis, spectroscopic and thermal characterization of isonicotinamide complexes of metal(II) *p*-dimethylaminobenzoates.

ABSTRACT

In this study, the 6 new mixed complexes of Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) and Cd(II) with *p*-dimethylaminobenzoic acid (DMABA), and isonicotinamide (INA) have been synthesized: [Mn(DMAB)₂(İNA)(H₂O)₂] 1, [Co(DMAB)₂(İNA)(H₂O)₂] 2, [Ni(DMAB)₂(İNA)(H₂O)₂] 3, Cu₂(DMAB)₄(İNA)₂ 4, [Zn(DMAB)₂(İNA)(H₂O)₂] 5, [Cd(DMAB)₂(İNA)(H₂O)₂] 6. The complexes were characterized by elemental analysis, direct injection probe mass, IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, UV-vis, ESR spectroscopy, thermogravimetry measurements. Consequently, it has been determined that Complex 4 have square-pyramidal and the others complexes have octahedral geometries. The decomposition of each complex starts with dehydration and follows by decomposition organic part, respectively. The thermal dehydration of complexes takes place in steps from one to two. The decomposition mechanism and thermal stability of the investigated complexes are interpreted in terms of their structures. The final decomposition products are found to be the respective metal oxides.

Keywords: thermal decomposition, *p*-dimethylaminobenzoate, isonicotinamide, transition metal compounds

* Sorumlu Yazar / Corresponding Author

1 Kafkas Üniversitesi, Kimya Bölümü, Kars - ozguraybirdi@hotmail.com

2 Kafkas Üniversitesi, Kimya Bölümü, Kars - alinecef@hotmail.com

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Birçok ilaç bileşimi ve çeşitli vitaminlerin yapısında bulunan karboksilatlar, anorganik ve biyoanorganik kimyada çeşitli metal iyonlarıyla birçok biyolojik sistemde önemli rol oynar [1]. B₃ vitamini nikotinamidin bir türevi olan izonikotinamidin karboksilik asitlerle polimorfik [2] ve farmakolojik özellikler [3] gösteren kristalleri sentezlenmiştir. İzonikotinamid *p*-dimetilaminobenzoik asit ile birlikte supramoleküler bileşikler oluşturmaktadır [4]. Zn *p*-dimetilaminobenzoat kompleksi hepatit C hastalığının tedavisi için antivirüs ilacı bileşiminde kullanılmıştır [5]. Hidrofobik ve kalıcı film tabakası özelliklerine sahip Alüminyum *p*-DMAB kompleksi güneş kremi bileşimi olarak kullanılmıştır [6]. Yine Zn, Ca, Mg, Al, ve Zr metallerinin *p*-dimetilaminobenzoat kompleksleri ile kaplı pigment partikülleri yüksek tutunabilme, yayılabilme, karışabilme ve UV-emebilme özelliklerine sahip olup güneş yanığını önleyen losyon ve krem bileşimlerinde renklendirici madde olarak kullanılmıştır [7, 8]. Bu kompleksler ayrıca güneş kremlerinde güneşin ultraviyole ışınlarından koruyan ve cildi tahriş etmeyen bir tabaka oluşturmaktadır [9, 10]. Asidin sodyum metal kompleksi ise çeşitli organik bileşiklerle şarj-transfer ajanı olarak kullanılmıştır [11-13].

Bu çalışmada potansiyel biyolojik aktivasyon gösterecekleri düşünülen Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) metallerinin *p*-dimetilaminobenzoik asit ve izonikotinamid ile karışık ligand kompleksleri sentezlenerek spektroskopik özellikleri ile termal bozunma sonuçları belirlenmiştir.

2. DENEYSEL (EXPERIMENTAL)

2.1 Materyaller ve Metod (Materials and Instrumentation)

Çalışmada kullanılan sodyum bikarbonat NaHCO₃, mangan(II) sülfat monohidrat (MnSO₄·H₂O), kobalt(II) sülfat heptahidrat (CoSO₄·7H₂O), nikel(II) sülfat heksahidrat (NiSO₄·6H₂O), bakır(II) sülfat pentahidrat (CuSO₄·5H₂O), çinko(II) sülfat monohidrat (ZnSO₄·H₂O), trikadmiyum(II) sülfat oktahidrat (3CdSO₄·8H₂O) metal tuzları Merck firmasından, ligand olarak kullanılan *p*-dimetilaminobenzoik asit ve izonikotinamid ise Aldrich firmasından sağlanmıştır.

Analizlerin sonuçları Jasco 420 Fourier FT-IR İnfrared (IR) Spektrofotometresi, Varian 400 (100) MHz Nükleer Magnetik Rezonans (¹H-NMR, ¹³C-NMR) Spektrofotometresi, Perkin Elmer λ 35 Ultraviyole-Visible (UV-vis) Spektrofotometresi, LECO CHNS 932 Elementel Analiz, Agilent 1100 HPLC ve buna bağlı

Agilent LC/MSD SI Mass kütle spektrofotometresi Termik Analiz için Setaram Setsys Evolution-1750 (Argon atmosferi), Rigaku TG 8110 termik analizatörlü TAS 100 (Azot atmosferi) ve Bruker Elecsys E580 ESR Spektrofotometresi kullanılarak kaydedilmiştir.

2.2. Metal(II) *p*-Dimetilaminobenzoat-İzonikotinamid Komplekslerinin Hazırlanması (Preparation of Complexes of Metal(II) *p*-Dimethylaminobenzoate-Isonicotinamide)

Kompleksler 30 mL Metasülfat (MnSO₄·H₂O (0,85 g, 5 mmol), CoSO₄·7H₂O (1,41 g, 5 mmol), NiSO₄·6H₂O (1,31 g, 5 mmol), CuSO₄·5H₂O (1,25 g, 5 mmol), ZnSO₄·H₂O (0,90 g, 5 mmol) çözeltisi ve 20 mL İNA (1,22 g, 10 mmol) çözeltisi ile 50 mL sodyum *p*-dimetilaminobenzoat (1,88 g, 10 mmol) çözeltisinin karışımından hazırlandı. Karışım oda sıcaklığında kristallendirildi. Bir hafta içinde ten renginde Mn-kompleksi, pembe Co-kompleksi, yeşil Ni-kompleksi, yeşil Cu-kompleksi ve renksiz Zn-kompleksinin kristalleri oluştu. Elde edilen kristaller saf suyla yıkanıp kurutuldu.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA (CONCLUSIONS AND DISCUSSION)

Yapılan elemental analiz sonuçlarına göre (Tablo 1) komplekslerde metal(II): *p*-dimetilaminobenzoat: izonikotinamid oranlarının 1:2:1 olduğu belirlenmiştir. Metal iyonlarının koordinasyonu için, 4 kompleksinde kare düzlem piramit geometrisi, diğerlerinde ise oktahedral geometrisi önerilmektedir.

Tablo 1. Metal komplekslerin elemental analiz sonuçları (Elemental analysis data of the metal complexes).

Kompleksler	% C Den.- teorik	% H Den.- teorik	% N Den.- teorik
[Mn(C ₉ H ₁₀ NO ₂) ₂ (C ₆ H ₆ N ₂ O)(H ₂ O) ₂] 1	53,25- 53,23	5,51- 5,58	10,32- 10,34
[Co(C ₉ H ₁₀ NO ₂) ₂ (C ₆ H ₆ N ₂ O)(H ₂ O) ₂] 2	52,57- 52,84	5,94- 5,54	10,25- 10,27
[Ni(C ₉ H ₁₀ NO ₂) ₂ (C ₆ H ₆ N ₂ O)(H ₂ O) ₂] 3	52,69- 52,87	5,44- 5,54	10,28- 10,27
[Cu ₂ (C ₉ H ₁₀ NO ₂) ₄ (C ₆ H ₆ N ₂ O) ₂] 4	55,35- 56,07	4,94- 5,09	9,48- 10,89
[Zn(C ₉ H ₁₀ NO ₂) ₂ (C ₆ H ₆ N ₂ O)(H ₂ O) ₂] 5	52,85- 52,23	5,47- 5,47	10,22- 10,15
[Cd(C ₉ H ₁₀ NO ₂) ₂ (C ₆ H ₆ N ₂ O)(H ₂ O) ₂] 6	48,19- 48,13	4,99- 5,04	9,31- 9,35

Geçiş metal komplekslerindeki elektronik geçişler, UV görünür bölge spektrofotometreleri yardımıyla izlenebilir. Bu çalışmada sentezlenen metal kompleksleri için genel çözücü olarak DMSO kullanılmıştır. Komplekslerin DMSO çözeltisi içinde alınan UV spektrumlarında 4 kompleksinde 700 nm de tek bant, 2

kompleksinde 545, 731 nm de, **3** kompleksinde 430 ve 700 nm de, iki zayıf bant görülmüştür. Komplekslerde gözlenen bu absorpsiyon bantları literatüre uygun olarak metal atomunun d orbitallerindeki d-d geçişlerinden kaynaklanmaktadır [14, 15].

3.1. FT-IR Spektrumu (FT-IR Spectra)

Komplekslerin karakteristik IR pikleri Tablo 2' de verilmiştir. Komplekslerde karbonil grubu (C=O) için soğurma bantları asit için 1667 cm⁻¹ iken komplekslerde ise asimetrik ve simetrik COO⁻ titreşimleri ise 1567-1390 cm⁻¹ **1**, 1568-1388 cm⁻¹ **2**, 1567-1387 cm⁻¹ **3**, 1550 cm⁻¹-1390 cm⁻¹ **4**, 1567-1390 cm⁻¹ **5**, 1565-1389 cm⁻¹ **6** alanlarında valans titreşimlere denk geldiği görülmektedir. Komplekslerde izonikotinamidin karbonil grubunun titreşimi ise pek değişikliğe uğramamıştır. Amid için bu değer 1679 cm⁻¹ iken komplekslerde; 1683 cm⁻¹ **1**, 1683 cm⁻¹ **2**, 1683 cm⁻¹ **3**, 1679 cm⁻¹ **4**, 1681 cm⁻¹ **5**, 1683 cm⁻¹ **6** olarak kaydedilmiştir. Piridin halkasının C-N grubunun absorpsiyon bantları da 1027 cm⁻¹ iken komplekslerde 939 cm⁻¹ **1**, 941 cm⁻¹ **2**, 941 cm⁻¹ **3**, 944 cm⁻¹ **4**, 940 cm⁻¹ **5** ve 939 cm⁻¹ **6** alanlarındaki deformasyon pikleri koordinasyona piridin halkasındaki azot atomunun katıldığını göstermektedir. Koordinasyonun temelini oluşturan M-O bağlanmasına uygun gelen absorpsiyon bantları 601-617 cm⁻¹ aralığında ve M-N bağlanmaları da 471-475 cm⁻¹ aralığındadır.

Tablo 2. Metal komplekslerin IR spektrum verileri (IR spectra data of the metal complexes).

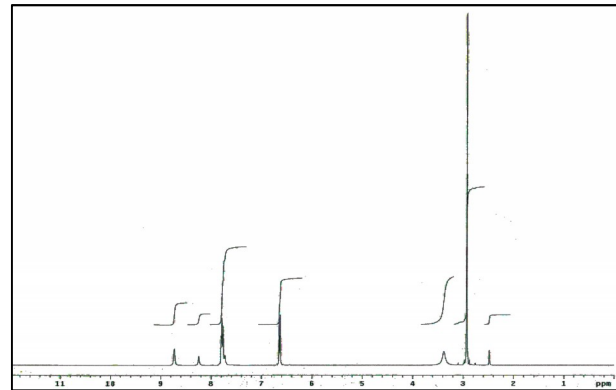
GRUPLAR	1	2	3	4	5	6
$\nu(\text{OH})$	3100- 2820	3300- 2820	3300- 2820	—	3100- 2820	3300- 2820
$\nu(\text{COO}^-)_{\text{as}}$	1567	1568	1567	1550	1567	1565
$\nu(\text{COO}^-)_{\text{s}}$	1390	1388	1387	1390	1390	1389
$\Delta\nu$	177	180	180	160	177	176
$\nu(\text{NH})$	3159	3310	3310	3461	3166	3322
$\nu(\text{C-H})_{\text{halka}}$	1525	1506	1521	1506	1525	1525
$\nu(\text{C-N})_{\text{py}}$	939	941	941	944	940	939
$\nu(\text{C-N})_{\text{amid}}$	1134	1134	1134	1143	1134	1134
$\nu(\text{C=O})_{\text{amid}}$	1683	1683	1683	1679	1681	1683
$\nu(\text{M-O})$	601	605	608	617	609	605
$\nu(\text{M-N})$	475	475	473	475	475	475

Komplekslerin yapısındaki suyun -OH grubundan dolayı oluşan soğurma pikleri 3400-2800 cm⁻¹ aralığında O-H ve N-H gruplarının hidrojen bağı etkileşimlerini gösteren

kuvvetli ve geniş bir bant gözlenmiştir. Komplekslerin valans titreşimleri literatürdeki benzer karboksilat bileşikleriyle uyumludur [14, 15].

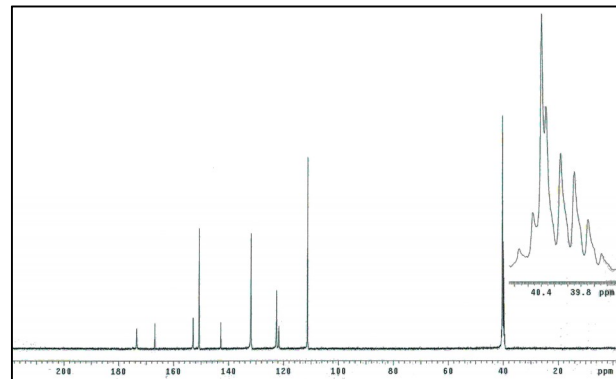
3.2.NMR Spektrumu (NMR Spectra)

Diyamanyetik **5** kompleksinin DMSO-d₆ içerisinde alınan ¹H-NMR spektrumlarında δ 2,93 ppm civarında asidin amino grubuna bağlı CH₃ protonları, δ 3,38 ppm civarında su protonları, δ 6,63-6,65 ppm aralığında izonikotinamidin NH₂ protonları, δ 7,73-7,80 ppm aralığında aromatik hidrojenler ve δ 8,25-8,73 aralığında piridin halkasının hidrojenleri gözlemlenmiştir (Şekil 1).



Şekil 1. **5** kompleksinin ¹H-NMR (DMSO-d₆) spektrumu (¹H-NMR (DMSO-d₆) spectra of Complex **5**).

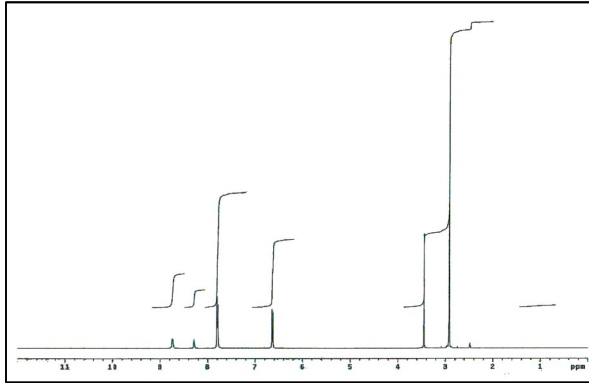
Aynı bileşiğin ¹³C-NMR spektrumlarında ise alifatik karbonlar δ 40 ppm civarında, aromatik karbonlar δ 111-153 aralığında ve C=O grubu karbonları ise δ 166-173 aralığında gözlemlenmiştir (Şekil 2).



Şekil 2. **5** kompleksinin ¹³C-NMR (DMSO-d₆) spektrumu (¹³C-NMR (DMSO-d₆) spectra of Complex **5**).

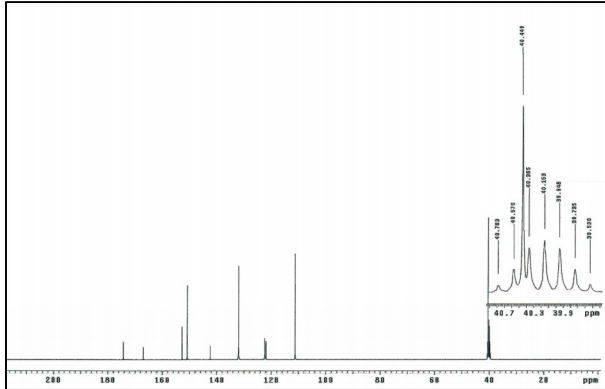
6 kompleksinin ¹H-NMR spektrumlarında δ 2,92 ppm civarında asidin amino grubuna bağlı CH₃ protonları, δ 3,44 ppm civarında su protonları, δ 6,63-6,65 ppm aralığında izonikotinamidin NH₂ protonları, δ 7,78-7,81 ppm aralığında aromatik hidrojenler ve δ 8,29-8,74

aralığında piridin halkasının hidrojenleri gözlemlenmiştir (Şekil 3).



Şekil 3. 6 kompleksinin ^1H -NMR (DMSO- d_6) spektrumu (^1H -NMR (DMSO- d_6) spectra of Complex 6).

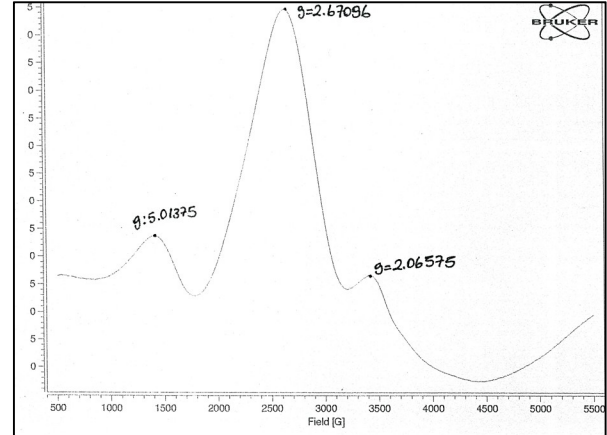
6 kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumlarında ise alifatik karbonlar $\delta 40$ ppm civarında, aromatik karbonlar $\delta 111$ -153 aralığında ve C=O grubu karbonları ise $\delta 166$ -174 aralığında gözlemlenmiştir (Şekil 4).



Şekil 4. 6 kompleksinin ^{13}C -NMR (DMSO- d_6) spektrumu (^{13}C -NMR (DMSO- d_6) spectra of Complex 6).

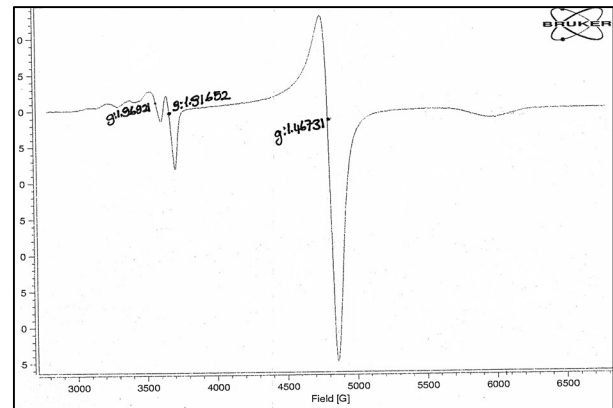
3.3.ESR Spektrumu (ESR Spectra)

1 kompleksinin Elektron Spin Rezonans spektrumuna göre (Şekil 5) Mn(II)'nin rombik kristal alanda bulunduğu ve sıfırıncı alan yarıлма (D) parametresinin ($D \neq 0$, $E \neq 0$, $\lambda = E/D$) bozuk oktahedral geometriye karşılık geldiği tahmin edilebilir [16].



Şekil 5. 1 kompleksinin ESR spektrumu (ESR spectra of Complex 1).

4 kompleksinin oda sıcaklığında 2796–6796 G aralığında alınan katı hal X-band ESR spektrumu incelendiğinde (Şekil 6) yaklaşık 3300 G ve 4850 G manyetik alan bölgelerinde sırasıyla tek çekirdekli ve çift çekirdekli (Cu-Cu etkileşimi olan) yapıların olduğunu gösteren sinyaller gözlemlenmiştir. Düşük manyetik alan bölgesindeki spektrumda ^{63}Cu , ^{65}Cu ($I=3/2$) çekirdek izotoplarının çiftleşmemiş elektronla etkileşmesinden kaynaklanan dört adet $g_{\parallel}$ (g_z) ve bir tane $g_{\perp}$ ($g_x = g_y$) bileşenlerinin pikleri gözlemlenmiştir. Spektrumdan $g_{\parallel} = 2,174$, $g_{\perp} = 1,936$ ve $A_{\parallel}^{\text{Cu}} = 157,4$ G parametreleri hesaplanmıştır.



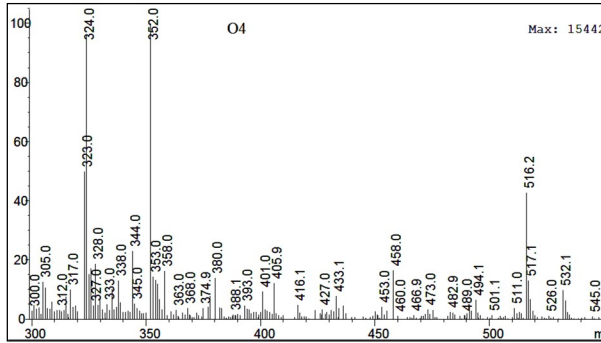
Şekil 6. 4 kompleksinin ESR spektrumu (ESR spectra of Complex 4).

Bu spektrumda g -faktörler arasında $g_{\parallel} > g_{\perp}$ ilişkisinin gözlemlenmesi spektrumun eksenel simetrik olduğunu ve Cu(II) iyonunun temel halinin ağırlıklı olarak $d_{x^2-y^2}$ orbitalinden oluştuğunu göstermektedir. Spektrumun yüksek manyetik alan bölgesindeki pikler dimer Cu(II) birimlerinin H_1 bileşeninin eksenel ($H_{x_1}^2 = H_{y_1}^2 = H_1^2$; H_z^2) simetrikli H_{x^2} , H_{y^2} , H_{z^2} bileşenlerine aittir. Benzer spektrumlar binükleer Cu(II) alkolat, karboksilat, benzoat ve diğer ligand komplekslerinde [17, 18] görülmüştür.

3.4. Kütle Spektromu (Mass Spectra)

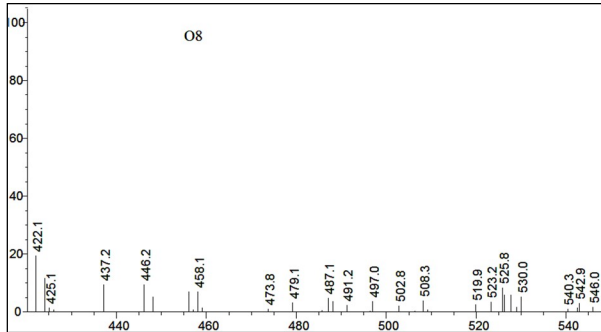
Komplekslerin kütle spektrumları molekül ağırlıklarıyla uyumlu pikler vermiştir. Ayrılan su ve ligand hesaplamaları termal bozunma basamaklarıyla paralellik göstermektedir.

2 kompleksinin ($M_A = 545,51$) kütle spektrumunda molekül piki m/z 545' de görülmekte olup, 2 mol su ayrılışı m/z 511 ve 1 mol İNA molekülünün ayrılışına uygun olan m/z 388,1'de pikler görülmüştür (Şekil 7).



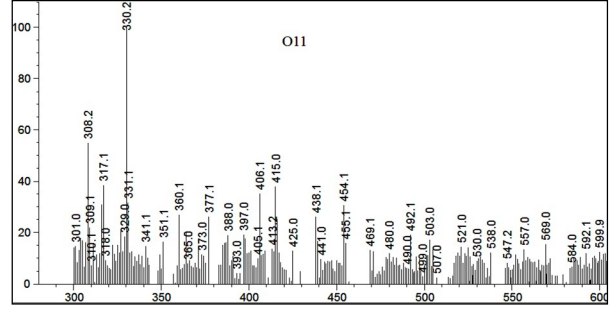
Şekil 7. 2 kompleksinin kütle spektrumu (Mass spectra of Complex 2).

3 kompleksinin ($M_A = 545,21$) kütle spektrumunda molekül piki m/z 546' da görülmüş olup, 2 mol su ayrılışı m/z 508,3' de ve 1 mol İNA molekülünün ayrılışına uygun olabilecek m/z 497' de pikler görülmüştür (Şekil 8).



Şekil 8. 3 kompleksinin kütle spektrumu (Mass spectra of Complex 3).

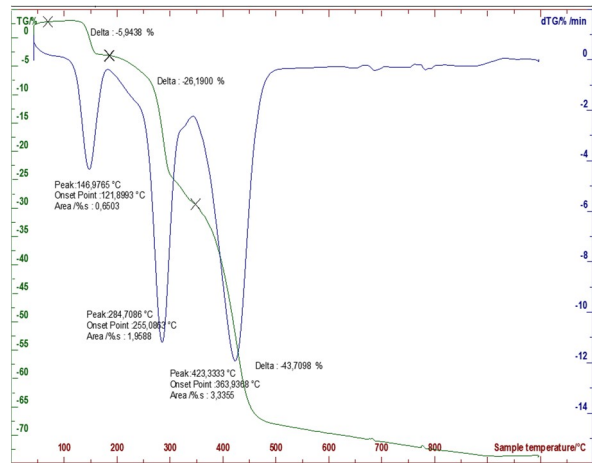
6 nolu kompleksin ($M_A = 598,93$) kütle spektrumunda molekül piki m/z 599 da görülmüştür (Şekil 9).



Şekil 9. 6 kompleksinin kütle spektrumu (Mass spectra of 6 complex).

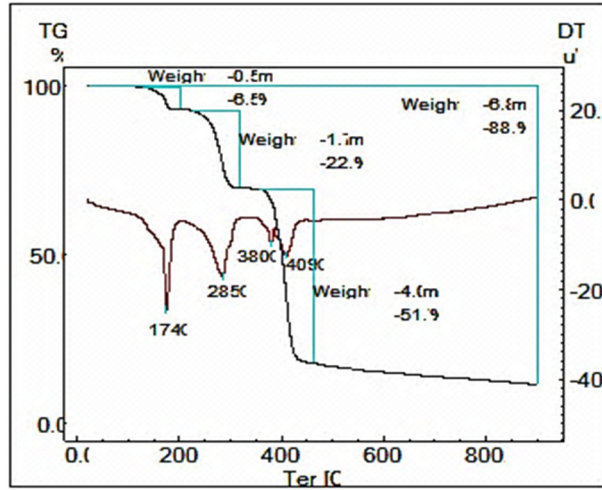
3.5. Termal Analiz (Thermal Analysis)

1 kompleksinde 147, 285, 423°C (endotermik) maksimum sıcaklıklara karşılık gelen üç bozunma basamağı görülmektedir (Şekil 10). İlk basamakta 121-180°C sıcaklık aralığında 2 mol koordinasyon suyunu kaybeden (deneysel 5,94-teorik 6,65) komplekste ikinci basamakta 1 mol İNA ligandını kaybetmektedir (deneysel 26,19-teorik 22,55). Kompleksten geriye muhtemelen MnO ve kömür kalmaktadır.



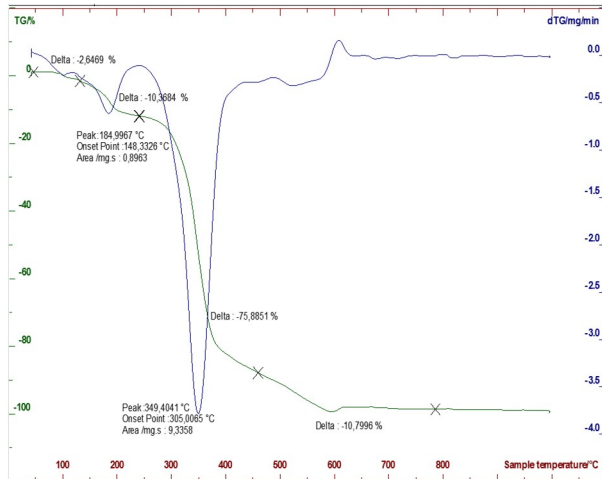
Şekil 10. 1 kompleksinin eğrileri. (TG-DTG curves of Complex 1).

2 kompleksinde 175, 285, 381 ve 409°C (endotermik) maksimum sıcaklığa karşılık gelen üç bozunma basamağı görülmektedir (Şekil 11). İlk basamakta 125-200°C sıcaklık aralığında 175°C de 2 mol koordinat suyunu kaybeden komplekste (deneysel 6,52-teorik 6,60) ikinci basamakta 250-325°C sıcaklık aralığında 285°C maksimum sıcaklığında 1 mol İNA ayrılmaktadır (deneysel 23,10-teorik 22,39). Diğer bozunma sıcaklıkları arasında fazla bir fark olmadığından geriye kalan organik ligandların muhtemelen birlikte bozunmaktadır. Kompleksten geriye son ürün olarak CoO kaldığı hesaplanmıştır (deneysel 11,19-teorik 13,73).



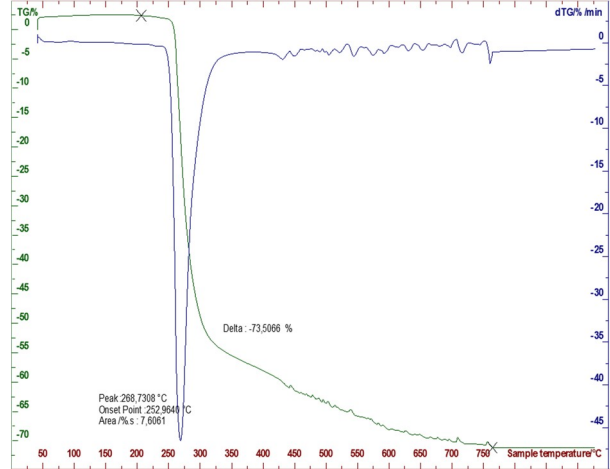
Şekil 11. 2 kompleksinin TG-DTG eğrileri (TG-DTG curves of Complex 2).

3 kompleksinin DTG eğrisi incelendiğinde (Şekil 12) 110, 184, 349°C maksimum sıcaklığa karşılık gelen üç bozunma basamağı görülmektedir. İlk basamakta 90-140°C sıcaklık aralığında 1 mol koordinasyon suyunu kaybeden (deneysel 2,64-teorik 3,30) komplekste ikinci basamakta 1 mol suyla birlikte organik ligandlar bozunmaktadır. Kompleksten geriye nikel(II) oksit kaldığı hesaplanmıştır (deneysel 11,12-teorik 13,72).



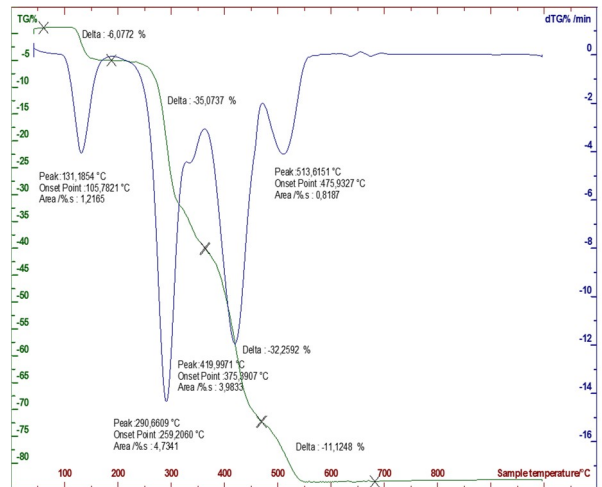
Şekil 12. 3 kompleksinin TG-DTG eğrileri (TG-DTG curves of Complex 3).

4 kompleksinin TG-DTG eğrisi incelendiğinde (Şekil 13) yapıda su molekülü bulunmamaktadır. 253-760°C sıcaklık aralığında 269°C maksimum sıcaklığa karşılık gelen tek bozunma basamağı görülmektedir.



Şekil 13. 4 kompleksinin TG-DTG eğrileri (TG-DTG curves of Complex 4).

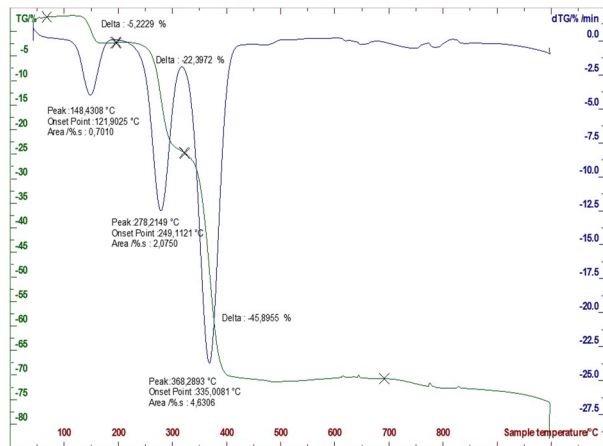
5 kompleksinin DTG eğrisinde 131, 291, 420 ve 514°C (endotermik) maksimum sıcaklığa karşılık gelen dört bozunma basamağı görülmektedir (Şekil 14).



Şekil 14. 5 kompleksinin TG-DTG eğrileri (TG-DTG curves of Complex 5).

İlk basamakta 105-160°C sıcaklık aralığında 2 mol koordinat suyunu kaybeden (deneysel 6,07-teorik 6,53) komplekste diğer basamaklarda organik ligandlar birlikte bozunur. Kompleksten bozunmalar sonucu geriye ZnO kaldığı hesaplanmıştır (deneysel 15,49-teorik 14,75).

6 kompleksinin DTG eğrisi incelendiğinde 148, 278, 368°C maksimum sıcaklığa karşılık gelen üç bozunma basamağı görülmektedir (Şekil 15). İlk basamakta 2 mol koordinat suyunu kaybeden (deneysel 5,22-teorik 6,01) komplekste ikinci basamakta 1 mol İNA bozunmaktadır (deneysel 22,39 - teorik 20,39).



Şekil 15. 6 kompleksinin TG-DTG eğrileri (TG-DTG curves of Complex 6).

4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Termik analiz sonuçlarına göre komplekslerde koordinasyona su moleküllerinin de dahil olduğu belirlenmiştir. İlk olarak yapıdan önce su moleküllerinin uzaklaştığı, sonra sırasıyla izonikotinamid ve *p*-dimetilaminobenzoat ligandının bozulduğu ve ligandların bozunmasından sonra kalan ürünün uygun metal oksitleri olduğu belirlenmiştir.

Sulu komplekslerin dayanıklılığı aşağıdaki sıraya göre değişmektedir:

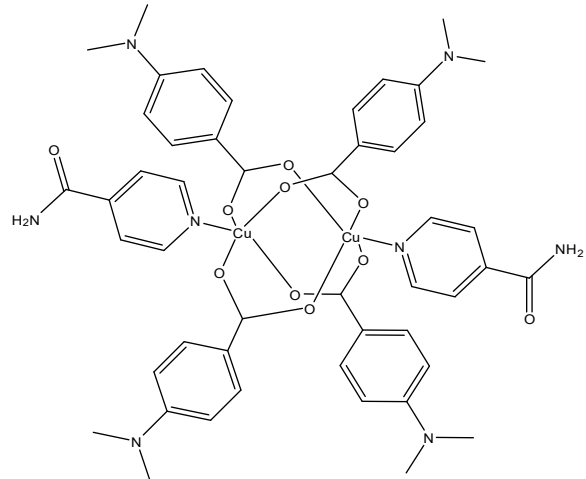
Co(II) > Cd(II) > Mn(II) > Zn(II) > Ni(II)
(174°C) (148°C) (146°C) (131°C) (103°C)

Komplekslerde 1 hariç, 4, 5, 6 nolu komplekslerin sularını tek basamakta, 3 kompleksinin ise iki basamakta kaybettiği saptanmıştır. Susuz komplekslerin termal kararlılıkları ise aşağıdaki sıraya göre değişmektedir:

Zn(II) > Mn(II) > Cu(II) > Cd(II) > Co(II) > Ni(II)
(259°C) (255°C) (253°C) (249°C) (230°C) (148°C)

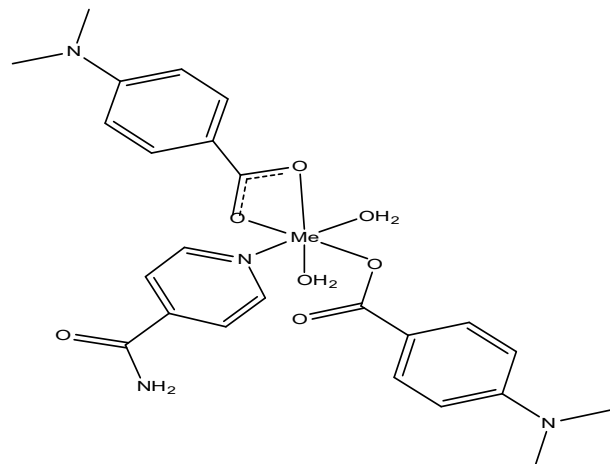
IR spektrumları sonucuna göre izonikotinamidin piridin halkası azot atomu koordinasyona katılırken karbonil grubu ise koordinasyona katılmamıştır. Asimetrik ve simetrik COO⁻ grubu titreşimleri arasındaki fark asidin monodentat bağlı olduğu sodyum tuzunda 163 cm⁻¹ iken komplekslerde 177 cm⁻¹ 1, 180 cm⁻¹ 2, 180 cm⁻¹ 3, 160 cm⁻¹ 4, 177 cm⁻¹ 5, 176 cm⁻¹ 6 olarak hesaplanmıştır. Bu $\Delta\nu < 163$ cm⁻¹ değeri 4 kompleksinde DMAB ligandının literatürdeki benzer karboksilatlar [19, 20] gibi bidentat köprü şeklinde bağlandığına işaret eder. Öteki komplekslerin asimetrik ve simetrik COO⁻ titreşimleri arasındaki farkların hemen hemen aynı olması ise karboksilat gruplarının benzer koordinasyonda olduğuna işaret etmektedir.

4 kompleksinin ESR analizi de molekülün simetri merkezli çift çekirdekli yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Kompleksin muhtemel yapısında molekülde iki bakır atomu dört *p*-dimetilaminobenzoat ligandı ile köprü oluştururken kare piramidal koordinasyon iki izonikotinamid molekülünün piridin azot atomları vasıtasıyla tamamlanır (Şekil 16).



Şekil 16. 4 kompleksinin muhtemel molekül yapısı (Suggested molecule structure for 4 complex).

Bu sonuçlara göre Ni(II) ve Cd(II) komplekslerinin muhtemel yapıları Co(II) [21], Zn(II) [22] ve Mn(II) [23] komplekslerine benzer olarak oktahedral yapıdadır (Şekil 17).



Şekil 17. 3 ve 6 kompleksinin muhtemel molekül yapısı (Suggested molecule structure for 3 and 6 complex).

KAYNAKÇA (REFERENCES)

- [1] W. Ferenc, W. D. Agnieszka, B. Cristovao ve J. Sarzynski, "Magnetic, spectrochemical and thermal properties of the 2-chloro-5-nitrobenzoates of Co(II), Ni(II) and Cu(II)", Journal of the Serbian Chemical Society, cilt 71, no. 8-9, pp. 929-937, 2006.
- [2] K. R. Eccles, R. E. Deasy, L. Fabian, D. E. Braun, A. R. Maqurie ve S. E. Lawrence, "Expanding the crystal landscape of izonikotinamid: Concomitant polymorphism and co-crystallization", CrystEngComm, cilt 13, pp. 6923-6925, 2011.
- [3] N. B. Báthori, A. Lemmerer, G. A. Venter, S. A. Bourne ve M. R. Caira, "Pharmaceutical co-crystals with izonikotinamid vitamin B3, clofibrac acid, and diclofenac and two izonikotinamid hydrates", Cryst. Growth Des., cilt 11, no. 1, pp. 75-87, 2011.
- [4] C. B. Aakeröy, A. M. Beatty ve B. A. Helfrich, "Total synthesis" Supramolecular Style: Design and Hydrogen-Bond-Directed Assembly of Ternary Supramolecules", Angew. Chem., Int. Ed., cilt 40, no. 17, pp. 3240-3242, 2001.
- [5] M. Masamoto, N. Takeaki ve L. Kuboki Makoto (Otsuka Pharm. Co., "Antiviral method and antiviral agent comprising interferon and zinc salt or complex", Jpn. Patent: 9641643, 27 Dec. 1996.
- [6] R. J. Bernhardt, M. L. Loeb ve J. W. Kay, "Aluminum carboxylates". US Patent: 220934, 23 Oct 1985.
- [7] Ltd ve Kanebo, "p-dimetilaminobenzoic acid polyvalent metal salt-coated agents for cosmetics", Jpn Patent: 60130654, 19 Dec 1983.
- [8] M. Akinori ve T. Kazuyuki, "Cosmetics containing dimethylaminobenzoates for sunburn prevention", Jpn Patent: 60149515, 13 Jan 1984.
- [9] M. Akinori, T. Kazuyuki, T. Yonetani ve Y. Shioyama, "Cosmetics for sunburn prevention", Jpn Patent: 60170709, 20 Feb 1984.
- [10] L. Kanebo, "Multivalent Metal Salt of p-Dimetilaminobenzoic acid", Jpn Patent: 6094949, 29 Oct 1983.
- [11] M. G. J. Y. B. Jiang, Y. Zhang, X. Z. Du ve X. Z. Huang, "Effect of K4Fe(CN)6 and K3Fe(CN)6 on TICT dual fluorescence of sodium p-dimetilaminobenzoate in cetyl trimethylammonium chloride micelle. identification of the magnetic effect in TICT process," Spectrosc. Lett., cilt 29, no. 5, pp. 877-884, 1996.
- [12] Y. B. Jiang, M. G. Jin ve J. G. Xu, "Dual fluorescence of sodium p-dimetilaminobenzoate in aqueous solution of positive ionic surfactant. probing micelle formation and strength of electric field at micelle interface", Spectrosc. Lett., cilt 29, no. 5, pp. 751-761, 1996.
- [13] Y. B. Jiang, X. J. Wang, M. G. Jin ve L. R. Lin, "the effect of micelle-water interface electric field on the intramolecular charge transfer with in ionic micelle. dual fluorescence of sodium p-dialkylaminobenzoates in cetyl trimethylammonium micelles", J. Photochem. Photobio. A, cilt 126, no. 1-3, pp. 125-133, 1999.
- [14] Ö. Aybirdi, D. A. Köse ve H. Necefoğlu, "Synthesis of the 4-N,N-dimetilaminobenzoic acid complexes of Mn(II), Co(II), Ni(II), and Cu(II). spectroscopic and thermal characterization", Hacettepe J. Biol. & Chem., cilt 36, no. 1, pp. 31-39, 2008.
- [15] D. A. Köse, G. Gökçe, S. Gökçe ve İ. Uzun, «Bis(N,N-Diethylnicotinamid)p-chlorobenzoate complexes of Ni(II), Zn(II) and Cd(II), synthesis and characterization", Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, cilt 95, no. 1, pp. 247-251, 2009.
- [16] R. D. Dowsing, J. F. Gibson, M. Goodgame ve P. J. Hayward, "Electron spin resonance studies of some complexes of manganese(II) with chelating ligands", J. Chem. Soc. A, p. 1133-1138, 1970.
- [17] G. F. Kokoszka, M. Linzer ve G. Gordon, "Electron paramagnetic resonance spectra of polycrystalline dimeric complexes. Copper propionate monohydrate and zinc-doped copper propionate monohydrate", Inorg. Chem., cilt 7, pp. 1730-1735, 1968.
- [18] M. S. Palacios ve J. M. Dance, "Magnetic and ESR study of a dimeric copper(II) complex with a schiff base ligand derived from salicylhydrazide and o-hydroxypropionophenone", Polyhedron, cilt 7, pp. 543-545, 1988.
- [19] Ö. Aybirdi, "p-Aminobenzoik Asit Türevlerinin Komplekslerinin Sentezi ve Özellikleri", Doktora Tezi, Kafkas Üniversitesi, Kars, 2010.
- [20] J. Moncol, M. Mudra, P. Lönnecke, M. Hewitt, M. Valko, H. Morris, J. Svoreca, M. Melnik, M. Mazur ve M. Koman, "Crystal structures and spectroscopic behavior of monomeric, dimeric and polymeric copper(II) chloroacetate adducts with izonikotinamid, N-methylnicotinamid and N,N-diethylnicotinamid", Inorganica Chimica Acta, cilt 360, p. 3213-3225, 2007.
- [21] T. Hökelek, H. Dal, B. Tercan, Ö. Aybirdi ve H. Necefoğlu, "Diaqua-bis[4-(dimethyl-

- amino)-benzoato]- 2O,O'; O-(isonicotinamide-N1)cobalt(II)", Acta Cryst., cilt E65, pp. 627-628, 2009.
- [22] T. Hökelek, H. Dal, B. Tercan, Ö. Aybirdi ve H. Necefoglu, "Diaqua-bis[4-(dimethyl-amino)benzoato](isonicotinamide)zinc(II)", Acta Cryst., cilt E65, pp. 651-652, 2009.
- [23] T. Hökelek, H. Dal, B. Tercan, Ö. Aybirdi ve H. Necefoglu, «Diaqua-bis[4-(dimethyl-amino)benzoato-O](isonicotinamide-N1)manganese(II)", Acta Cryst., cilt E65, pp. 1037-1038, 2009.