



3rd International Mediterranean SCIENCE AND ENGINEERING CONGRESS
OCTOBER 24-26, 2018
ÇUKUROVA UNIVERSITY, CONGRESS CENTER, ADANA / TURKEY

3. Uluslararası Akdeniz BİLİM VE MÜHENDİSLİK KONGRESİ
24-26 EKİM 2018
ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ, KONGRE MERKEZİ, ADANA/TÜRKİYE

3rd International Mediterranean
**SCIENCE AND ENGINEERING
CONGRESS**

OCTOBER
24-26, 2018

ADANA

TURKEY

Proceedings Book

Organizer of the Congress
Çukurova University



<http://www.imsec.info>



3rd International Mediterranean SCIENCE AND ENGINEERING CONGRESS
OCTOBER 24-26, 2018
ÇUKUROVA UNIVERSITY, CONGRESS CENTER, ADANA / TURKEY

3. Uluslararası Akdeniz BİLİM VE MÜHENDİSLİK KONGRESİ
24-26 EKİM 2018
ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ, KONGRE MERKEZİ, ADANA/TÜRKİYE

3. Uluslararası Akdeniz BİLİM ve MÜHENDİSLİK KONGRESİ

Bildiri Kitabı

Editörler

Doç. Dr. Hasan Serin
Doç. Dr. Mustafa Özcanlı
Dr. Öğretim Üyesi Ahmet Çalık



<http://www.imsec.info>

3. Uluslararası Akdeniz Bilim ve Mühendislik Kongresi (IMSEC-2018) Bildiri Kitabı

Editörler

Doç. Dr. Hasan Serin / Otomotiv Mühendisliği Bölümü, Çukurova Üniversitesi

Doç. Dr. Mustafa Özcanlı / Otomotiv Mühendisliği Bölümü, Çukurova Üniversitesi

Dr. Öğretim Üyesi Ahmet Çalık / Mersin Üniversitesi

© 2018, IMSEC

Bu kitabın yayın hakları IMSEC-2018'e aittir. 5846 Sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Yasası uyarınca tamamı ya da bir bölümü, resim, tablo, şekil ve grafikler yazılı izin alınmaksızın elektronik ya da mekanik yöntemlerle kopya edilemez, çoğaltılamaz ve yayınlanamaz. Kaynak olarak gösterilmek koşuluyla alıntı yapılabilir.

Hasan Serin, Mustafa Özcanlı, Ahmet Çalık (Editörler)

3. Uluslararası Akdeniz Bilim ve Mühendislik Kongresi (IMSEC-2018) Bildiri Kitabı

210 x 297 mm, 1 cilt (e-ISBN 978-605-67067-2-1)

Mizanpaj / Web Editörü / Dr. Ahmet Çalık

Önemli Uyarı

Bu kitabın içeriğinde yer alan ve yazarlarının güncel bilgi düzeyi çerçevesinde bilimsel zeminde oluşturdukları metinlerde sunulan görüşler sahiplerine aittir ve yayıncı, telif hakkı sahibi ya da sponsor için bağlayıcı değildir. Kitapta adı geçen ticari markalar bilgilendirme dışında bir amaçla sunulmaktadır. Kullanıcıların ilgili üreticilerin ürün bilgi ya da kullanıcı kılavuzlarına bakmaları, şüpheli durumlarda bir uzmana danışmaları önerilir. Editör ekibi, kitabı oluşturan metinlerin hatasız basılması için özen göstermişlerdir.

Honorary Chairman

Prof. Dr. Nejat Vezirođlu (President, International Association for Hydrogen Energy, Florida, USA)
Prof. Dr. Mustafa Kibar (Rector, Çukurova University, Turkey)
Prof. Dr. Ahmet Pınarbaşı (Rector, Alanya Alaaddin Keykubat University, Turkey)

Chairman

Assoc. Prof. Mustafa Özcanlı (Automotive Engineering, Çukurova University, Turkey)
Assoc. Prof. Hasan Serin (Automotive Engineering, Çukurova University, Turkey)

Organising Committee

Prof. Dr. Selahattin Serin (Chemistry, Cukurova University, Turkey)
Prof. Dr. Tamio Endo (Faculty of Engineering, Gifu University, Japan)
Prof. Dr. Beşir Şahin (Mechanical Engineering, Çukurova University, Turkey)
Prof. Dr. Kadir Aydın (Chairman of Board, Cukurova Technopark)
Assoc. Prof. Dr. Mustafa Özcanlı (Automotive Engineering, Çukurova University, Turkey)
Assoc. Prof. Dr. Hasan Serin (Automotive Engineering, Çukurova University, Turkey)
Assist. Prof. Dr. Ahmet alık (Mechanical Engineering, Çukurova University, Turkey)
Assist. Prof. Dr. M. Atakan Akar (Automotive Engineering, Çukurova University, Turkey)
Assist. Prof. Dr. Tayfun Özgür (Automotive Engineering, Çukurova University, Turkey)
Assist. Prof. Dr. Ertaç Hürdođan (Osmaniye Korkut Ata University, Turkey)
Assist. Prof. Dr. Ercan Avşar (Electrical & Electronics Engineering, Çukurova University, Turkey)
Assist. Prof. Sefa Yıldırım (Mechanical Engineering, Alanya Alaaddin Keykubat University, Turkey)
Res. Assist. Erdi Tosun (Mechanical Engineering, Çukurova University, Turkey)
Res. Assist. Şafak Yıldızhan (Automotive Engineering, Çukurova University, Turkey)

Scientific Secretary

Assist. Prof. Dr. Ahmet alık (Mersin University, Turkey)

Student Members

Aslıhan Bilcan, Habibe Kesmez , Göknur Hacıoğulları, Bengü Badenur Üst, Nursena etin, Özlem Bugan, Nesibe Demir , Fırat Demirtaş, Sefa Kuşcu, Kemal Aydın , Abdullah Erođlu , İsmet Atak, Rıdvan Can Karakaya , Ahmet Eşit , Hazal Barbuođlu, Yunus Emre Turhan, Emine Sena Ercan, Metehan Kardelen, Batuhan Şenili, Uđurcan Özcan, Tuncer Ergüven, Emre Bulut , Ramazan Safkan, Mehmet Ali Kapıkıran, Muhammed Emin Han, Onur Yücesoy, İlayda Aldatmaz,

***N*-(Dibenzilkarbamotioil)benzamid ligandının palladyum kompleksi: Sentezi, Katı hal yapısı ve Hirshfeld yüzey analizi**

İlkay Gümüş^{1,*}, Ebru Keskin², Hakan Arslan¹

¹ Mersin Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Mersin, TR-33343, Türkiye
² Mersin Üniversitesi, İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi, Mersin, TR-33343, Türkiye

Özet

N-(Dibenzilkarbamotioil)benzamid ligandının palladyum(II) kompleksi sentezlenmiş ve yapısal olarak ¹H NMR, ¹³C NMR, COSY, HMQC ve FT-IR gibi spektroskopik teknikler ile karakterize edilmiştir. Sentezlenen kompleks bileşiğin katı hal yapısı tek kristal X-ışını kırınım çalışmaları ile belirlenmiştir. X-ışını tek kristal kırınımının çalışması, hazırlanan kompleksin supramoleküler yapısının C-H...π ve π...π gibi çeşitli zayıf etkileşimlerle dengelendiğini göstermiştir. Diğer taraftan bu etkileşimler Hirshfeld yüzey analizi ve ilişkili parmak izi grafikleri ile görselleştirilmiş ve böylece moleküllerin istiflenmesinde katkıda bulunan, farklı türdeki atom...atom kontaklarının değerlendirilmesi sağlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Benzamid türevi; Palladyum kompleksi; Hirshfeld yüzey analizi; Katı hal yapısı.

1. GİRİŞ

Tiyöreler potansiyel olarak çok yönlü ligandlar olarak bilinirler ve nötr, monobazik veya dibazik ligandlar olarak bir dizi metal iyonuna koordine edilebilirler [1]. Tiyöre türevleri yaygın olarak ilaç üretiminde, tarımda, analitik kimyada [2], korozyon alanında inhibitör madde olarak [3] ve kimyasal reaksiyonlarda [4] yaygın kullanım alanına sahiptirler. Bununla birlikte bu bileşikler, antifungal, antibakteriyel, antiviral [5] ve antitüberküler [6] özellikleri ile çok farklı ve geniş alanlarda biyolojik aktive göstermektedirler.

Aril tiyöreler, kompleksleşme reaksiyonlarında en az üç potansiyel donör atomuna (N, O ve S) sahip olan mükemmel ligandlar sınıfında yer alırlar [7]. Birçok çalışmada, *N,N*-dialkil-*N'*-aril tiyörelerin koordinasyonunun bidentat-*O,S*-koordinasyonlu Pd(II) kompleksine yol açtığı gösterilmiştir [8-11]. Bununla birlikte *N*-alkil-*N'*-aril tiyörelerin koordinasyon modunun, karbonil grubunun oksijen atomu ile NH grubunun hidrojen atomu arasındaki molekül içi hidrojen bağına da bağlı olduğu gösterilmiştir [12]. Moleküller arası ve molekül içi hidrojen bağlarının bu ligandların oluşturacağı metal komplekslerinde ve serbest ligand olarak kullanımını da dahil olmak üzere bileşiklerin kimyasal ve konformasyonel özellikleri üzerine doğrudan etkisi bulunmaktadır [13,14].

Tiyöre türevlerinin sahip olduğu önemli özellikler nedeniyle, bunların sentezi, yapısı, biyolojik aktivitesi ve bu tür bileşiklerin pek çok farklı uygulama alanının olması geçmiş-

ten günümüze dikkat çekmiştir. Yapılan bu çalışmada koordinasyon kimyasında, ligandların kullanımını çok cazip hale getiren çok güçlü donör gruplarına (karbonil ve tiyoamid) sahip olduklarından, *N*-benzoiltiyöre türevi *cis*-[Pd(L-S,O)₂] kompleksi sentezlenerek, yapısı çeşitli spektroskopik yöntemlerle karakterize edilmiştir. Sentezlenen kompleksin konformasyon özellikleri, X-ışını tek kristal kırınım analiziyle tayin edilmiştir. Ayrıca palladyum(II) kompleksinin yapısındaki moleküller arası etkileşimler Hirshfeld yüzey analizi ile incelenmiştir.

2. MATERYAL VE METOD

2.1. Reaktifler

Tüm kimyasallar ve çözücüler ticari tedarikçilerden (SİGMA ve MERCK) temin edilmiş ve daha fazla saflaştırılmadan kullanılmıştır.

2.2. Kullanılan cihazlar

NMR spektrumları, bir iç standart olarak tetrametilsilan, çözücü olarak ise DMSO-*d*₆ kullanılarak Bruker Avance III 400 MHz NaNoBay FT-NMR spektrofotometresinde kaydedildi. Kompleksin kızıl ötesi spektrumu Perkin Elmer Spectrum 100 serisi FT-IR/FIR/NIR Spektrometrede, ATR Enstrümanı üzerinde 400-4000 cm⁻¹ aralığında kaydedildi.

X-ışını tek kristal kırınım verileri Bruker APEX-II CCD difraktometresi kullanılarak elde edildi. Bunun için kompleksin uygun bir kristali seçildi ve paraton yağı ile kaplanarak

*Corresponding author
Email: ilkay.gumus@mersin.edu.tr

difraktometre üzerine monte edildi. Veri toplama sırasında kristal T = 100 K'de tutuldu. Veriler, 40 mm'lik bir kristal-detektör mesafesinde MoK α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) radyasyon ile toplandı. Olex2 [15] ve Charge Flipping çözüm yöntemi kullanılarak Superflip [16-18] yapı çözüm programı ile yapı çözüldü. Moleküler yapı grafikleri PLATON [19] programı kullanılarak hazırlandı.

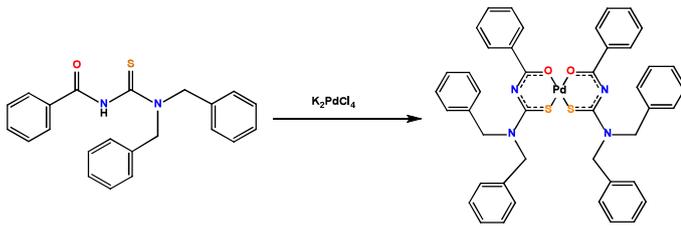
2.3. Hirshfeld yüzey analizi

Kompleksün Hirshfeld yüzey analizi ve iki boyutlu parmak izi çizimleri CrystalExplorer 3.1 programı kullanılarak hesaplandı [20]. Hirshfeld yüzeyleri d_{norm} gibi farklı özellikler ile haritalandırılmış, d_{norm} ile atomların d_e , d_i ve vdW (van der Waals) yarıçapları cinsinden tanımlanan normalize edilmiş kontak mesafesi, iki boyutlu parmak izi grafikleri ile d_e ve d_i kombinasyonu ile kristaldeki moleküller arası temasların özeti gösterilmiştir.

2.4. Sentez ve karakterizasyonu

2.4.1. cis-[Pd(L-S,O)₂] kompleksinin sentezi

N-(Dibenzylkarbamotioil)benzamide ligandının (HL) (2.0 mmol, 0.56 g) etanol içerisindeki çözeltisine potasyum tetrakloropalladat(II)'nin (1.0 mmol, 0.416 g) sudaki çözeltisi damla damla eklendi ve reaksiyon sıcaklığı 70 °C'de sabit tutuldu. Reaksiyon 30 dakika karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığına soğutuldu. Oluşan sarı-kahverengi ürün süzülerek alındıktan sonra etanol:diklorometan (2:1, v:v) karışımında kristallendirildi (Şekil 1) [21-27]. Renk: Sarı. Verim: 72%. FT-IR (ATR, ν , cm⁻¹): 2934 ν (Ar-CH), 1587 ν (C=C), 1505 ν (C-N), 1484 ν (C-O), 1355 ν (C-S). ¹H NMR (400 MHz, (CD₃)₂SO, δ , ppm): 8.15 (d, 4H, Ar-H), 7.63 (t, 2H, Ar-H), 7.50 (t, 4H, Ar-H), 7.41-7.30 (m, 20H, Ar-H), 5.18 (s, 4H, CH₂), 4.98 (s, 4H, CH₂). ¹³C NMR (100 MHz, (CD₃)₂SO, δ , ppm): 172.72 (C-S), 170.74 (C-O), 136.49 (C-Ar), 135.34 (C-Ar), 132.43 (C-Ar), 129.36 (C-Ar), 128.75 (C-Ar), 128.68 (C-Ar), 128.60 (C-Ar), 127.53 (C-Ar), 127.46 (C-Ar), 127.28 (C-Ar), 126.96 (C-Ar), 55.01 (C-N), 53.66 (C-N).



Şekil 1. Cis-[Pd(L-S,O)₂] kompleksinin sentezi.

3. SONUÇ VE TARTIŞMA

3.1. NMR and FT-IR spektral analizi

Sentezlenen palladyum kompleksinin karakterizasyonu spektroskopik ¹H NMR, ¹³C NMR, COSY, HMQC ve FT-IR teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Palladyum kompleksinin NMR spektrumları (CD₃)₂SO'de kaydedilmiştir. Kompleksün NMR verileri deneysel bölümde verilmiş ve kompleksün yapıyla uyumludur. Cis-[Pd(L-S,O)₂] kompleksinin ¹H NMR sonuçlarına bakıldığında aromatik protonlara ait sinyallerin δ 8.15-7.30 ppm aralığında rezonans olduğu

gözlemlenirken, yapıdaki alifatik protonlara ait sinyallerin ise sırasıyla δ 5.18 ve 4.98 ppm'de singlet olarak rezonans olduğu tespit edilmiştir. Serbest ligandın yapısında bulunan NH grubuna ait sinyal ise kompleksün ¹H NMR spektrumunda gözlemlenmemiştir. Kompleksün ¹³C NMR spektrumu incelendiğinde (C-S) ve (C-O) karbon atomlarına ait sinyaller sırasıyla δ 172.72 ve 170.74 ppm'de rezonans olmuştur. Yapıda bulunan aromatik karbon atomlarına ait sinyaller δ 136-126 ppm aralığında gözlemlenirken, (C-N) karbon atomları sırasıyla δ 55.01 ve 53.66 ppm'de gözlemlenmiştir.

Kompleksün yapısında bulunan karakteristik grupların varlığını doğrulamak için FT-IR spektrumundan da faydalanılmıştır. Palladyum kompleksinin IR spektrumları 4000-400 cm⁻¹ aralığında çalışılmıştır. Serbest ligandın yapısında bulunan NH grubuna ait titreşim bantları, kompleksün FT-IR spektrumunda gözlemlenmemiştir. (C-O) ve (C-S) gruplarına ait titreşim frekansları ise sırasıyla 1484 ve 1355 cm⁻¹ olarak tespit edilmiştir. Elde edilen spektroskopik analiz sonuçları beklenen kompleks bileşiğin yapısı ile uyumludur.

3.2. Kristal yapı analizi

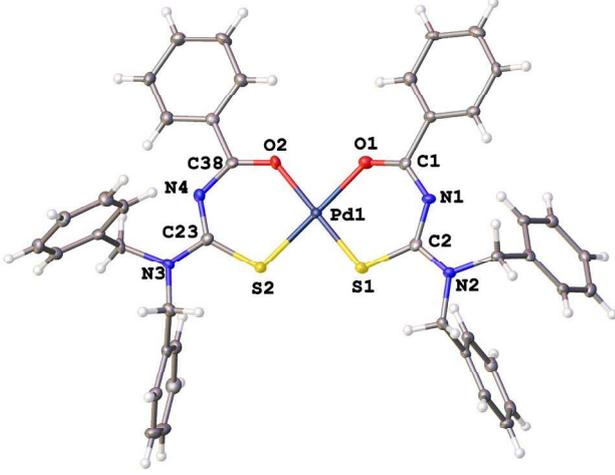
Elde edilen palladyum kompleksinin moleküler yapısı, tek kristal X-ışınları kırınımı ile belirlenmiştir (Şekil 2). Komplekslerin blok şeklindeki sarı renkli kristali, etanol:diklorometan çözeltisinin (2:1, v:v) yavaş buharlaştırılması sonucu elde edilmiştir. Cis-[Pd(L-S,O)₂] kompleksinin ortorombik uzay grubunda kristallendiği tespit edilmiş, kristal yapı ve veri analizi Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Cis-[Pd(L-S,O)₂] kompleksine ait kristalografik veriler.

Bileşiğin Kodu	cis-[Pd(L-S,O) ₂]
Ampirik formül	C ₄₄ H ₃₆ N ₄ O ₂ PdS ₂
Molekül ağırlığı	825.30
Sıcaklık (K)	99.99
Kristal sistemi	Ortorombik
Uzay grubu	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
a (Å)	5.5132(2)
b (Å)	19.6605(7)
c (Å)	33.5527(12)
Hacim (Å ³)	3636.9(2)
Z	4
ρ_{calc} (g/cm ³)	1.507
μ (mm ⁻¹)	5.546
F(000)	1696.0
Kristal boyutu (mm ³)	0.3 × 0.09 × 0.07
Radyasyon	CuK α ($\lambda = 1.54184$)
Veri Toplama 2 θ Aralığı	5.21 to 133.372
İndeks Aralığı	-6 ≤ h ≤ 6, -23 ≤ k ≤ 23, -39 ≤ l ≤ 39
Toplam Yansıma	66684
Bağımsız yansımalar	6441 [$R_{\text{int}} = 0.0581$, $R_{\text{sigma}} = 0.0298$]
Veri/sınırlamalar/parametreler	6441/0/478
Final R Değerleri [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0220$, $wR_2 = 0.0512$
Final R Değerleri	$R_1 = 0.0237$, $wR_2 = 0.0520$
En büyük fark pik/hole (e Å ⁻³)	0.25/-0.83

Kompleks bileşikte, Pd(II) iyonu ve ligandlar arasındaki koordinasyon, kare düzlem geometride beklenen 1:2 ligand:metal oranına sahip bir metal kompleksini oluşturmuştur. Cis-[Pd(L-S,O)₂] kompleksinde, şelatlayıcı ligandlar S, O do-

nör atomları aracılığı ile palladyum metaline monoanyonik formda ikidişli olarak koordine olmuş ve böylece altı üyeli iki halkanın oluşumunu sağlayarak ve *cis* konfigürasyonuna sahip bir Pd(II) metal kompleksi meydana gelmiştir (Şekil 2).



Şekil 2. *Cis*-[Pd(L-S,O)₂] kompleksinin moleküler yapısı.

Kompleks bileşikte, Pd(II) iyonu etrafındaki açılar toplamı, sırasıyla Pd(II) merkezi etrafında kare düzlemsel geometriyi gösteren 360°'dir (Tablo 2). Pd(II) kompleksinde bulunan altı üyeli iki halka için şelat kapma açıları ise S1-Pd1-O1 = 94.62(7) ve S2-Pd1-O2 = 93.83(7)°'dir (Tablo 2) ve ortaya çıkan bu bağ açıları ideal 90°'den hafifçe farklıdır. Palladyum atomu bozulmuş bir kare düzlemi tanımlayan O₂S₂ donör atomları boyunca S atomunun bir O atomuna *trans* ve iki S atomunun birbirine *cis* konumda olduğu bir kare düzlemde bulunmaktadır [28].

Tablo 2. *Cis*-[Pd(L-S,O)₂] kompleksine ait seçilen bağ açıları (°).

Atom	Atom	Atom	Açı	Atom	Atom	Atom	Açı
S1	Pd1	S2	86.26(3)	C11	C16	C15	120.4(3)
O1	Pd1	S1	94.62(7)	C18	C17	C1	121.5(3)
O1	Pd1	S2	179.11(7)	C18	C17	C22	119.4(3)
O1	Pd1	O2	85.29(9)	C22	C17	C1	119.1(3)
O2	Pd1	S1	178.95(7)	C19	C18	C17	120.4(3)
O2	Pd1	S2	93.83(7)	C20	C19	C18	119.9(3)
C2	S1	Pd1	108.27(12)	C21	C20	C19	120.2(3)
C23	S2	Pd1	106.54(12)	C20	C21	C22	120.0(3)
C1	O1	Pd1	128.8(2)	C21	C22	C17	120.2(3)
C38	O2	Pd1	129.3(2)	N3	C23	S2	115.4(3)
C1	N1	C2	126.7(3)	N4	C23	S2	129.1(3)
C2	N2	C3	120.9(3)	N4	C23	N3	115.4(3)
C2	N2	C10	123.3(3)	N3	C24	C25	114.6(3)
C10	N2	C3	115.8(3)	C26	C25	C24	117.6(3)
O1	C1	N1	131.1(3)	C29	C28	C27	120.1(3)
O1	C1	C17	114.6(3)	C28	C29	C30	119.9(3)
N1	C1	C17	114.3(3)	C25	C30	C29	120.2(3)
N1	C2	S1	129.0(3)	N3	C31	C32	109.9(3)
N2	C2	S1	116.8(2)	C33	C32	C31	119.2(3)
N2	C2	N1	114.2(3)	C37	C32	C31	121.9(3)

Öte yandan *cis*-[Pd(L-S,O)₂] kompleksinde karbonil ve tiyo-karbonil gruplarının çift bağ karakterinin (C1-O1 1.260(4) ve C38-O2 1.253(4) Å, C2-S1 1.728(3) ve C23-S2 1.736(3) Å) metal merkezine bağlanma sonucunda zayıfladığı belirlenmiştir. Ayrıca sentezlenen *cis*-[Pd(L-S,O)₂] kompleksinde

tüm C-N bağlarının bağ uzunluklarının (N1-C1 1.322(4), N1-C2 1.352(4), N4-C38 1.344(4) ve N4-C23 1.335(4) Å) normal C-N tekli bağından (1.48 Å) daha kısa ve normal C=N çiftli bağından (1.25 Å) daha uzun olduğu belirlenmiştir [29-38] (Tablo 3).

Tablo 3. *Cis*-[Pd(L-S,O)₂] kompleksine ait seçilen bağ uzunlukları (Å).

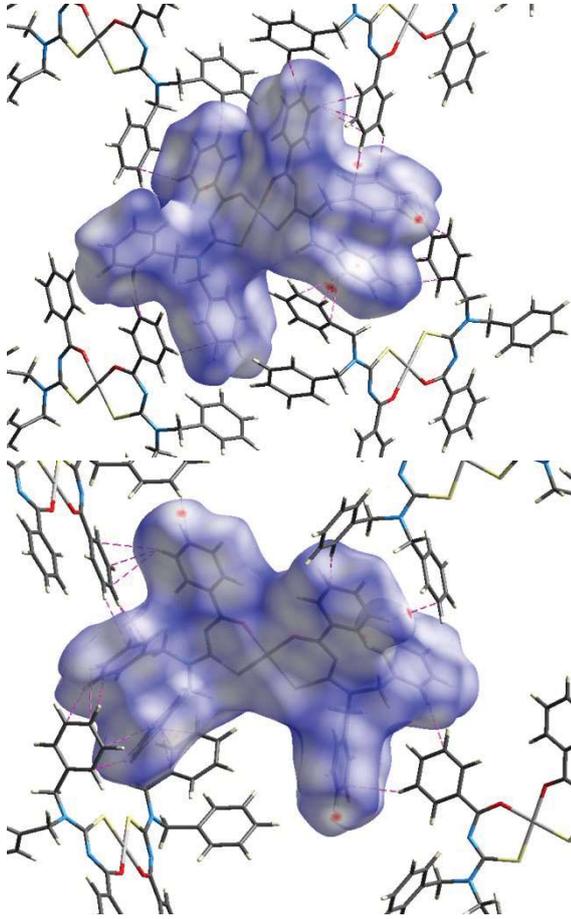
Atom	Atom	Uzunluk	Atom	Atom	Uzunluk
Pd1	S1	2.2335(9)	C13	C14	1.389(5)
Pd1	S2	2.2397(8)	C14	C15	1.384(5)
Pd1	O1	2.018(2)	C15	C16	1.402(5)
Pd1	O2	2.028(2)	C17	C18	1.395(5)
S1	C2	1.728(3)	C17	C22	1.396(5)
S2	C23	1.736(3)	C18	C19	1.391(4)
O1	C1	1.260(4)	C19	C20	1.389(5)
O2	C38	1.253(4)	C20	C21	1.389(5)
N1	C1	1.322(4)	C21	C22	1.394(5)
N1	C2	1.352(4)	C24	C25	1.521(5)
N2	C2	1.346(4)	C25	C26	1.399(5)
N2	C3	1.482(4)	C25	C30	1.391(5)
N2	C10	1.474(4)	C26	C27	1.384(5)
N3	C23	1.350(4)	C27	C28	1.387(5)
N3	C24	1.461(4)	C28	C29	1.385(5)
N3	C31	1.474(4)	C29	C30	1.393(5)
N4	C23	1.335(4)	C31	C32	1.517(5)
N4	C38	1.344(4)	C32	C33	1.396(5)

3.3. Hirshfeld yüzey analizi

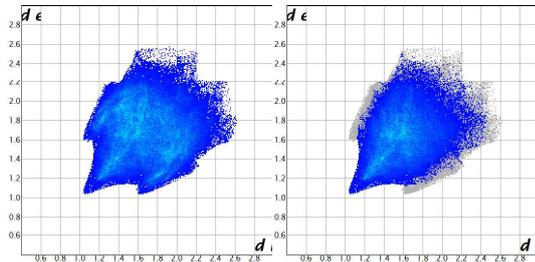
Hirshfeld yüzeyleri ve kompleksin parmak izi grafikleri, kristal istiflenmede kovalent olmayan etkileşimleri belirlemek amacıyla kullanılmıştır. d_{norm} yüzeyi, vdW yarıçaplarına göre Hirshfeld yüzeyinin (d_i ve d_e) iç ve dış kısımlarındaki çekirdeklerden yüzeye olan mesafelerin simetrik bir fonksiyonu olarak ifade edilmektedir. Kırmızı, mavi ve beyaz renk şemaları d_{norm} Hirshfeld yüzeylerinde, kristal kafesteki moleküller arası etkileşimleri karşılaştırmak için kullanılmaktadır. Örneğin, kırmızı bölgeler vdW yarıçapından daha kısa etkileşimleri temsil ederken, vdW yarıçapına eşit moleküller arası mesafeler beyaz bölgeler ile ve vdW yarıçapından daha uzun temaslar ise mavi bölgeler ile temsil edilir. Yüzeydeki kırmızı spotlar, komşu moleküller arasındaki daha kısa temasları temsil etmekte ve böylelikle yüzeydeki moleküller ve onu çevreleyen moleküller arasında meydana gelen etkileşimlerin kuvveti aracılığı ile bileşiğe özgü karakteristik bir yüzey oluşturmaktadır. d_{norm} Hirshfeld yüzeyinde ortaya çıkan kırmızı renk skalasının şiddeti, moleküller arası etkileşimlerin kuvvetini temsil etmektedir.

Bu çalışmada sentezlenen kompleks bileşiğin kümelenmesine neden olan moleküller arası etkileşimler, d_{norm} fonksiyonu ile haritalanan Hirshfeld yüzeyi aracılığı ile incelenmiştir. Bu yüzeyin ön oryantasyonunda üç ve arka oryantasyonunda üç olmak üzere toplam altı kırmızı spot gözlenmiştir. Bu spotlar orta kuvvetteki C-H...π ve H...H (vdW) moleküller arası etkileşimlerinden kaynaklanmaktadır. Diğer bir ifade ile bu kompleksin moleküllerini bir arada tutan kuvvet d_{norm} yüzeyinden de anlaşılacağı üzere çoğunlukla van der Waals ve daha zayıf moleküller arası etkileşimlerdir (Şekil 3).

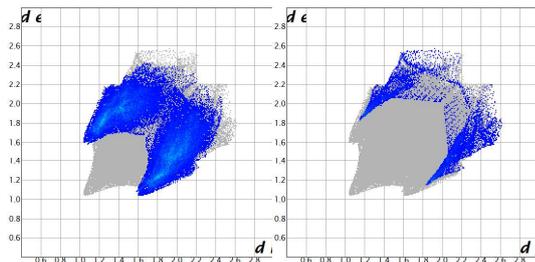
Kompleks moleküller arasında var olan çeşitli moleküller arası etkileşimlerin Hirshfeld yüzey alanına yaptığı nispi katkıları niceliksel olarak belirlemek için iki boyutlu ayrıştırılmış parmak izi grafikleri kullanılmış ve **Şekil 4**'de gösterilmiştir. Bu parmak izi grafikleri, kompleks bileşiğin kristal kümelenmesine sebep olan etkileşimlerin çoğunlukla H...H, C...H ve S...H olduğunu ve kompleksin Hirshfeld yüzeyine en önemli katkıların % 55.6 ve 30.5 ile sırasıyla H...H ve C...H etkileşimlerinin olduğunu ortaya koymuştur (**Şekil 4**).



Şekil 3. *Cis*-[Pd(L-S,O)₂] kompleksinin ön ve arka oryantasyondaki d_{norm} fonksiyonuyla haritalanan Hirshfeld yüzeyleri.



Tüm etkileşimler H...H 55.6%



C...H/H...C 30.5%

S...H/H...S 4.5%

Şekil 4. *Cis*-[Pd(L-S,O)₂] kompleksinin ayrıştırılmış iki boyutlu parmak izi grafikleri.

4. SONUÇLAR

N-(Dibenzilkarbamotioil)benzamid ligandının palladyum(II) kompleksi sentezlenmiş ve yapısal olarak ¹H NMR, ¹³C NMR, COSY, HMQC ve FT-IR gibi spektroskopik teknikler ile karakterize edilmiştir. Sentezlenen kompleks bileşiğin katı hal yapısı tek kristal X-ışını kırınım çalışmaları ile belirlenmiştir. *Cis*-[Pd(L-S,O)₂] kompleksinde, Pd(II) merkezi etrafındaki açılarının toplamının 360° olması, *cis*-[Pd(L-S,O)₂] kompleksinin kare düzlemsel geometriye sahip olduğunu göstermiştir. Sentezlenen kompleksin d_{norm} fonksiyonu ile haritalanan Hirshfeld yüzeyi incelendiğinde ön oryantasyonunda üç ve arka oryantasyonunda üç olmak üzere toplam altı kırmızı spot gözlenmiş ve buna göre kompleksin moleküllerini bir arada tutan kuvvetin çoğunlukla van der Waals ve daha zayıf moleküller arası etkileşimler olduğu tespit edilmiştir.

Teşekkür

Bu çalışma Mersin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeler Birimi (Proje no: 2015-AP4-1162) tarafından desteklenmiştir.

Destekleyici bilgi

CCDC-1874285 *cis*-[Pd(L-S,O)₂] kompleksi için kristalografik verileri içerir ve bu veriler www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif adresinden ücretsiz olarak, data_request@ccdc.cam.ac.uk adresine e-posta gönderilerek ya da Cambridge Crystallographic Data Center, 12 Union Road ile bağlantı kurularak edinilebilir. Cambridge CB2 1EZ, UK; faks: +44 (0) 1223-336033.

ORCID ID

Ilkay Gumus

<https://orcid.org/0000-0002-9398-0057>

Ebru Keskin

<https://orcid.org/0000-0002-3130-941X>

Hakan Arslan

<https://orcid.org/0000-0003-0046-9442>

KAYNAKLAR

- [1] W. Handerson, B. K. Nicholson, M. B. Dinger, R. L. Bennett, *Inorg. Chim. Acta* 2002, 338, 210-215.
- [2] H. Arslan, N. Kulcu, U. Florke, *Trans. Met. Chem.* 2003, 33, 816-820.
- [3] C. Sacht, M. S. Datt, S. Otto, A. Roodt, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2000, 47, 4579-4586.
- [4] C. L. Gu, L. Liu, J. L. Zhao, D. Y. Wang, J. Chen, *Tetrahedron* 2007, 18, 455-463.
- [5] S. Saeed, N. Rashid, M. Ali, R. Hussain, *Eur. J. Chem. Pharm. Chem.* 2010, 1, 200-205.
- [6] D. Sriram, P. Yogeeswari, M. Dinakaran, R. Thirumurugan, *J. Antimicrob. Chem.* 2007, 59, 1194-1196.
- [7] R. C. Luckay, F. Mebrahtu, C. Esterhuysen, K. R. Koch, *Inorg. Chem. Commun.* 2010, 13, 468-470.

- [8] G. Fitzl, L. Beyer, R. Sieler, R. Richter, J. Kaiser, E. Hoyer, Z. Anorg. Allg. Chem. 1977, 433, 237-241.
- [9] L. Beyer, E. Hoyer, J. Liebscher, H. Hartmann, Z. Chem. 1981, 21, 81-91.
- [10] D. A. Safin, F. D. Sokolov, L. Szyrwił, S. V. Baranov, M. G. Babashkina, T. R. Gimadiev, H. Kozłowski, Polyhedron, 2008, 27, 1995-1998.
- [11] K. R. Koch, Y. Wang, A. Goetzee J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1999, 1013-1016.
- [12] O. Estevez-Hernandez, E. O. Sanchez, J. L. Hidalgo-Hidalgo de Cisneros, L. Naranjo-Rodriguez, E. Reguera, Spectrochim. Acta A 2005, 62, 964-971.
- [13] A. Saeed, A. Khurshid, M. Bolte, A. C. Fantoni, M. F. Erben, Spectrochim. Acta A 2015, 143, 59-66.
- [14] A. C. Tenchiu, I. Monica, D. Florea, W. C. Adrian, C. Viorel, Polyhedron 2008, 27, 3537-3544.
- [15] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, J. Appl. Cryst. 2009, 42, 339-341.
- [16] L. Palatinus, G. Chapuis, J. Appl. Cryst. 2007, 40, 786-790.
- [17] L. Palatinus, A. van der Lee, J. Appl. Cryst. 2008, 41, 975-984.
- [18] L. Palatinus, S. J. Prathapa, S. van Smaalen, J. Appl. Cryst. 2012, 45, 575-580.
- [19] A. Linden, Spec. Acta Cryst. C 2015, 71, 9-18.
- [20] M. J. Turner, J. J. McKinnon, S. K. Wolff, D. J. Grimwood, P. R. Spackman, D. Jayatilaka, M. A. Spackman, CrystalExplorer17, University of Western Australia, 2017.
- [21] I. Gumus, U. Solmaz, O. Celik, G. Binzet, G. K. Balci, H. Arslan, Eur. J. Chem. 2015, 63, 237-241.
- [22] H. Arslan, D. Vanderveer, F. Emen, N. Kulcu, Z. Krist-New Cryst. St. 2003, 218, 479-480.
- [23] G. Avsar, H. Arslan, H. J. Haupt, N. Kulcu. Turk. J. Chem. 2003, 27, 281-286.
- [24] G. Binzet, U. Florke, N. Kulcu, H. Arslan, Eur. J. Chem. 2012, 3(1), 37-39.
- [25] G. Binzet, U. Florke, N. Kulcu, H. Arslan, Eur. J. Chem. 2012, 3(2), 211-213.
- [26] N. Ozpozan, T. Ozpozan, H. Arslan, N. Kulcu, Thermochim. Acta 1999, 336, 97-103.
- [27] N. Ozpozan, H. Arslan, T. Ozpozan, M. Merdivan, N. Kulcu, J. Therm. Anal. Calorim. 2000, 61, 955-965.
- [28] N. Selvakumaran, S. W. Ng, E. R. T. Tiekink, R. Karvembu, Inorg. Chim. Acta 2011, 376, 278-284.
- [29] H. Arslan, D. Vanderveer, F. Emen, N. Kulcu. Z. Krist-New Cryst. St. 2003, 218, 479-480.
- [30] G. Avsar, H. Arslan, H. J. Haupt, N. Kulcu. Turk. J. Chem. 2003, 27, 281-285.
- [31] A. N. Mautjana, J. D. S. Miller, A. Gie, S. A. Bourne, K. R. Koch. Dalton Trans. 2003, 0, 1952-1960.
- [32] B. M. Yamin, U. M. Osman. Acta Crystallogr. E 2011, 67, o1286-o1294.
- [33] W. Yang, W. Q. Zhou, Z. J. Zhang. J. Mol. Struct. 2007, 828, 46-53.
- [34] H. Arslan, U. Florke, N. Kulcu, G. Binzet. Spectrochim. Acta, Part A, 2007, 68, 1347.
- [35] M. S. Yusof, R. H. Jusoh, W. M. Khairul, M. Y. Bohari. J. Mol. Struct. 2010, 975, 280-284.
- [36] A. A. Al-Abbasi, B. M. Yamin, M. B. Kassim. Acta Crystallogr. E 2011, 67, o1891-o1897.
- [37] A. Mohamadou, I. Dechamps-Olivier, J.P. Barbier. Polyhedron 1994, 13, 1363-1370.
- [38] H. Arslan, U. Florke, N. Kulcu. Acta Chim. Slov. 2004, 51, 787-792.