	SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ <i>SAKARYA UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE</i>		
	e-ISSN: 2147-835X		
	Dergi sayfası: http://dergipark.gov.tr/saufenbilder		
	<u>Geliş/Received</u> 28.03.2017 <u>Kabul/Accepted</u> 10.04.2017	<u>Doi</u> 10.16984/saufenbilder.301577	

Bis (pirazinamid) dibenzoat kobalt (II) dihidrat kompleksinin kristal yapısı

Necmi Dege^{1*}

ÖZ

Kompleksin kristal yapısı ($C_{24}H_{24}CoN_6O_8$) 296 K'de tayin edildi. Tek kristal bileşiğin yapısı tek kristal X-ışını kırınımı yöntemi kullanılarak belirlendi. Moleküler kristal yapının birim hücre parametreleri $a=7.1823 \text{ \AA}$, $b=18.2190 \text{ \AA}$, $c=10.4149 \text{ \AA}$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=109.879^\circ$, $\gamma=90^\circ$ ve $Z=2$ olarak saptanmıştır. Kompleks merkezi simetrik monoklinik yapıda kristallenmiş olup uzay grubu $P21/c$ 'dir. Kristal yapıda anyonlar ve katyonlar $O-H \cdots O$ ve $N-H \cdots O$ etkileşimleriyle üç boyutlu yapıyı oluştururlar. Pirazinamid (PZA), tüberkülozun 50 yıldan beri tedavisinde başlangıç maddesi olarak kullanılır [1]. Bazı özel bakteriler için bakterisit görevi yapıp toplam iyileşme süresini kısaltır. PZA ve türevleri antimikrobiyal özelliklerinden dolayı yaygın olarak kullanılır [1]. Ayrıca kemoterapi süresini azaltmak içinde kullanılır [2].

Anahtar Kelimeler: koordinasyon kimyası, kristal yapı, pirazin, benzoat

Title Crystal structure of bis(pyrazinamide) dibenzoat cobalt(II) diaqua

ABSTRACT

The crystal structure of the complex, ($C_{24}H_{24}CoN_6O_8$), was determined at 296 K. Structure of single crystal compound were investigated using single crystal X-ray diffraction. The unit cell parameters of the crystal structure are $a=7.1823 \text{ \AA}$, $b=18.2190 \text{ \AA}$, $c=10.4149 \text{ \AA}$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=109.879^\circ$, $\gamma=90^\circ$ ve $Z=2$. The complex crystallizes in the centrosymmetric monoclinic space group $P21/c$. In the crystal structure, the anions and cations are linked with three dimensions via $O-H \cdots O$ and $N-H \cdots O$ interactions. Pyrazinamide (PZA) is used as a first step drug in the treatment of tuberculosis for over 50 years [1]. It shortens the total healing time as being bactericide for some specific bacteria. PZA and its derivatives are widely used due to their antimicrobial properties [1]. It is also used to reduce the duration of chemotherapy [2].

Keywords: coordination chemistry, crystal structure, pyrazine, benzoate

* Sorumlu Yazar / Corresponding Author

1 Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, 55139 Atakum-SAMSUN – necmid@omu.edu.tr

1. MATERYAL VE METOD (MATERIALS AND METHODS)

1.1. Bis (pirazinamid) dibenzoat kobalt (II) dihidrat bileşiğinin sentezi (Synthesis of bis(pyrazinamide) dibenzoat cobalt(II) diaqua complex)

4 ml metanol'deki $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (11 mg, 0.085 mmol) çözeltisi, 10 ml metanol'deki benzoik asit (30 mg, 0.085 mmol) süspansiyonuna damlatılarak ilave edildi. Bir saat karıştırıldıktan sonra çökeltiler filtre edildi. Sulu pirazinamid çözeltisi (0.49 g, 4 mmol) bu bileşiğin içine karıştırılarak ilave edildi ve bu bileşiğin karışımı oda sıcaklığında bırakıldı. Yaklaşık iki hafta sonra X-ışını çalışması için yeterli büyüklükte pembe renkli kristaller elde edildi. Elde edilen kristallerden boyutları mm cinsinden $0.55 \times 0.40 \times 0.21$ olan ve şekil 1 de görülen kristal tek kristal difraktometresinde veriler toplanırken kullanıldı.



Şekil 1 Veri toplamada kullanılan kristal (Data is the crystal used in the aggregate)

1.2. X-ışını kristalografisi (X-ray crystallography)

Tek kristal X-ışını kırınım çalışmalarında kullanılan STOE IPDS-II (Stoe Imaging Plate Diffraction System-II) difraktometresi şekil 2 de görülmektedir. Difraktometre 34 cm çapında görüntü plakası ve iki eksenli gonyometreye sahiptir.

Bu cihazın X-ışını kaynağından çıkan ışınlar, monokromator ve kollektörden geçerek kristale ulaşır. Kristalde Bragg saçılmasına uğrayan yansımalar görüntü plakası üzerine düşer. Görüntü tabakasında oluşan kırınım deseni bilgisayarlı donanım tarafından optik yöntemle okunarak sayısal verilere dönüştürülür. Elde edilen bu verilerden X-AREA programı yardımı ile kristale ait "hkl" miller indisleri dosyası, ayrıca cihaz, kristale ait bilgiler ve çalışma ortamı gibi bilgileri içeren "crs" uzantılı dosya oluşturulur [3]. Elde edilen bu dosyalar kullanılarak, X-RED isimli bilgisayar programı

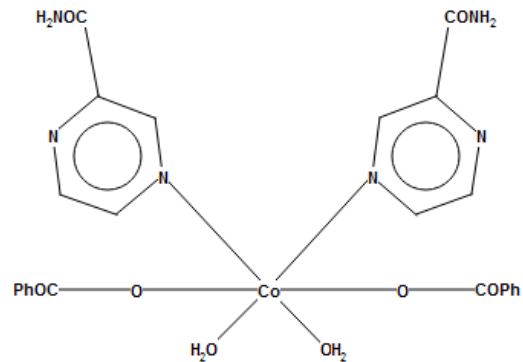
yardımı ile yapı çözümü için gerekli olan "ins" uzantılı dosya oluşturulur [3]. Kristalin yapısını çözmek için WinGX [4] ve SHELXT [5] programları kullanıldı. Yapı arıtımında SHELXL [5] ve elde edilen yapının yayına hazırlanmasında ORTEP-3 [4] ve PLATON [6] programları kullanıldı.



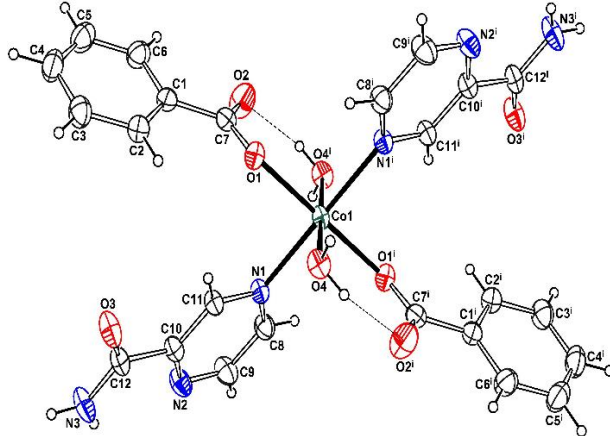
Şekil 2 Stoe IPDS-II Tek Kristal X-ışını kırınım metresi (Stoe IPDS-II Single Crystal Diffractometer)

2. SONUÇLAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

Bis (pirazinamid) dibenzoat kobalt (II) dihidrat kompleksinin, ($\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{CoN}_6\text{O}_8$), kimyasal açık formülü şekil 3 de görülmektedir. Literatüre göre, daha önce tek kristali elde edilip yapısı çözülmemiş olan bu bileşik için elde edilen kristallerden en uygun olanı seçildi. Seçilen kristal Ondokuz Mayıs Üniversitesi Kristalografi Laboratuvarında X-ışınları difraktometresine takıldı. Kristalden elde edilen datalar kullanılarak kristalin yapısı çözüldü. Kristalin yapısının çözümünden elde edilen Ortep şekli şekil 4 de görülmektedir.



Şekil 3 Kompleksin şeması (Scheme of compound)



Şekil 4 Kompleksin atomları numaralandırılmış görünümü. Tüm yerleşim elipsoidleri %30 olasılıktadır [simetri kodu: (i) $-x+1, -y+1, -z+1$] (View of compound, with the atom numbering scheme. The all thermal ellipsoids are drawn at the 30% probability level.

Kristal parametreleri, veri toplama ve arıtım esnasındaki ayrıntılar tablo 1 de görülmektedir. Kompleksin tek kristali monoklinik $P 2_1/c$ uzay grubunda kristallenmiştir. Kristalin moleküler yapısı düzlemsel değildir, birim hücrede 2 molekül içermektedir. Kompleksin kristali prizma şeklinde ve pembe renktedir.

Moleküler yapı; bir merkez CoII metal atomu, iki tane benzoat ligandı, iki tane pirazinamid ligandı ve iki su molekülünden oluşmaktadır. Kompleks çözücüye ait molekül içermemektedir. CoII iyonu; her iki pirazinamid ligandının pirazin halkalarındaki N atomları, yine her iki benzoat ligandının O anyonu ve iki su molekülünün O atomu ile olmak üzere altılı koordinasyona sahiptir (Şekil 4). CoII iyonu etrafındaki koordinasyon geometrisi oktahedrondur (Şekil 5). Oktahedron yapının ekvatorial düzlemi, iki su molekülünün O atomları ve her iki benzoat anyonunun O atomlarından oluşmaktadır. Oktahedrondaki aksiyal konumlar ise iki pirazinamid ligandının N atomları (N1 ve N1a) tarafından doldurulmaktadır. Aksiyal konumdaki pirazinamid ligandlarının N atomları arasındaki (N1—Co1—N1a) açı 180° dir ve tam bir doğrusallık vardır. Bu değer literatürdeki [7, 8, 9] kaynaklarla da uyum içindedir.

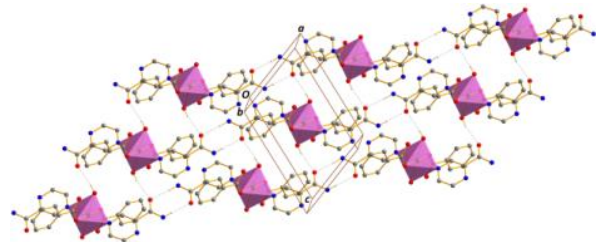
Kompleks moleküllerinin kristal yapıyı oluşturabilmesi için molekülleri birbirine bağlayan istiflenmeyi oluşturan iki adet moleküller arası $O4—H4B \cdots O3$ ve $N3—H3A \cdots O3$ hidrojen bağı mevcuttur. Ayrıca bir adet molekül içi $O4—H4A \cdots O2$ hidrojen bağı vardır (Tablo 2). Birim hücreyle birlikte istiflenme şekil 5 de görülmektedir.

Tablo 1. Bileşiğin kristalografik verileri (Crystallographic data for compound)

Kristal Verileri	
Moleküler Formül	$C_{24}H_{24}CoN_6O_8$
Formül Ağırlığı (akb)	583.42
Kristal sistemi, uzay grubu	Monoclinic, $P2_1/c$
Sıcaklık (K)	293
a, b, c (Å)	7.1823 (4), 18.2190 (9), 10.4149 (6)
β ($^\circ$)	109.879 (4)
V (Å^3)	1281.63 (12)
Z	2
X-ışını tipi	Mo $K\alpha$
μ soğurma katsayısı (mm $^{-1}$)	0.73
Kristal boyutları (mm)	0.55 \times 0.40 \times 0.21
Veri Toplama	
Difraktometre	STOE IPDS 2
Soğurma Düzeltmesi	Integration
Tmin, Tmax	0.555, 0.684
Ölçülen yansıma, bağımsız yansıma gözlenen [$I > 2\sigma(I)$] yansıma	18979, 2648, 2128
R_{int}	0.086
($\sin \theta/\lambda$)max (Å^{-1})	0.628
Arıtma	
R[F2 > 2 σ (F2)], wR(F2), S	0.035, 0.087, 1.01
$\Delta\rho_{max}, \Delta\rho_{min}$ (e Å^{-3})	0.45, -0.46

Tablo 2. Hidrojen bağ geometrisi (Hydrogen-bond geometries; Å, $^\circ$)

D—H \cdots A	D—H	D \cdots A	H \cdots A	D—H \cdots A
O4—H4A \cdots O2 ⁱ	0.831(9)	2.567(2)	1.761(11)	163(2)
N3—H3A \cdots O3 ⁱⁱ	0.86	3.002(2)	2.18	159.2
O4—H4B \cdots O3 ⁱⁱⁱ	0.819(9)	2.852(2)	2.075(13)	158.3(19)
Simetritler: (i) $-x+1, -y+1, -z+1$; (ii) $-x-1, -y+1, -z$; (iii) $-x, -y+1, -z+1$.				



Şekil 5 Bileşiğin O—H \cdots O ve N—H \cdots O hidrojen bağlarıyla yaptığı paket yapının görünümü (Perspective view of crystal packing of compound with O—H \cdots O and N—H \cdots O hydrogen bonds.)

3. VERİ KAYNAĞI (SUPPLEMENTARY DATA)

Bu makaledeki kristalografik veriler "Cambridge Crystallographic Data Centre" da CCDC 1540327 numarası ile saklı tutulmaktadır. İstenildiğinde verilerin

kopyaları ücretsiz olarak; "Union Road, Cambridge, CB12 1EZ, UK, fax: +44 1223 366 033, or e-mail:deposit@ccdc.cam.ac.uk" adresinden temin edilebilir.

4. TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGMENT)

Bu çalışma Ondokuz Mayıs Üniversitesi Bilimsel araştırma projesi tarafından desteklenmektedir. YO.FEN.1901.13.004

KAYNAKÇA (REFERENCES)

- [1] T. Jurca, E. Marian, "Scanning Electronic Microscopy Study Of New Pyrazinamide Compounds With Metallic Ions," *Farmacia*, vol. 57, no. 2, pp. 247-253, Feb. 2009.
- [2] C. Miyagi, N. Yamane, B. Yogesh, H. Ano, T. Takashima, "Genetic and phenotypic characterization of pyrazinamide-resistant Mycobacterium tuberculosis complex isolates in Japan," *Diagn. Micr. Infec. Dis.*, vol. 48, pp. 111-116, Feb. 2004.
- [3] X-AREA and X-RED32. Stoe & Cie, Darmstadt, Germany, 2002.
- [4] Farrugia, L. J., *J. Appl. Cryst.* 45, 849-854, 2012.
- [5] Sheldrick, G. M., *Acta Cryst.* A71, 3-8, 2015.
- [6] Spek, A. L., *Acta Cryst.* D65, 148-155, 2009.
- [7] Ö. Dincel, B. Tercan, F. E. Öztürkkan, H. Necefoğlu ve T. Hökelek, "Diaquabis(2-chlorobenzoato-κO)bis-(nicotinaide-κN1)cobalt(II), *Acta Cryst.*, E69, m173-m174, 2013.
- [8] T. Hökelek ve H. Necefoğlu, "Diaquabis[4-(dimethylamino)benzoato-κO]-(nicotinamide-κN1)cobalt(II) dihydrate", *Acta Cryst.*, E63, m1078-m1080, 2007.
- [9] E. Bozkurt, Y. Çelik, F. Çöpür, N. Deghe, Y. Topçu ve B. Karabulut, "Synthesis, crystal structure and EPR studies of vanadyl doped [Co(2-nbH)₂(ina)₂(H₂O)] complex", *Chemical Physics Letters*, vol. 659, pp. 186-191, 2016.