

[N-(2-HİDROKSİ-1-NAFTALİDEN)HİSTİDİN] SCHİFF BAZININ SENTEZİ VE KRİSTAL YAPI ANALİZİ

İffet ŞAKIYAN^{1*}, Yusuf ÖZCAN², Semra İDE²

¹Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü 06100 Beşevler, Ankara, Türkiye

²Hacettepe Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümü 06800 Beytepe, Ankara, Türkiye

Özet: [N-(2-hidroksi-1-naftaliden)histidin] Schiff bazı sentezlenerek yapısı, IR, UV, ¹H NMR spektroskopi metodları ve X-ışınları kırınımı yöntemi kullanılarak aydınlatılmıştır. Bu Schiff bazının kristal sistemi ortorombik ve P212121 uzay grubuna sahiptir. Kristalografik parametreleri ise a=6.133(5), b=7.168(5), c=33.639(5)Å , V=1478.8(2) Å³ birim hücre bilgilerini içerir. Aydınlatılan yapının doğruluğunun bir ölçüsü olan R faktörleri ise R=0.0394 , wR=0.0784 olarak belirlenmiştir. Bu tip Schiff bazları sahip oldukları tautomerik formlara bağlı olarak fotokromik veya termokromik karakter gösterirler. Daha önceki çalışmamızda incelediğimiz treonin Schiff bazında gözlenen enol-imin tautomerliğinin aksine histidin Schiff bazının katı fazda daha çok keto-amin tautomerliğini tercih ettiği görülmüştür. Molekül içi hidrojen bağı [N-H...O: 2.592(9)Å] keto-amin formundaki yük dağılımına bağlı olarak kuvvetli naftaliden grubundan azot atomuna proton transferinin olduğunu göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: *Histidin Schiff bazı, Hidroksinaftaldehit, X-ışınları kristalografisi*

SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURAL ANALYSIS OF A [N-(2-HYDROXY-1-NAPHTHYLIDENE)HISTIDINE SCHIFF BASE

Abstract: [N-(2-hydroxy-1-naphthylidene)histidine Schiff base was synthesized and its structure was determined using IR, UV, ¹H NMR ve X-ray diffraction method. The crystal belongs to orthorhombic, space group P212121 with the following crystallographic parameters: a=6.133(5), b=7.168(5), c=33.639(5) Å , V=1478.8(2) Å³. The final R factors: R=0.0394 , wR=0.0784. These type Schiff bases usually show photochromic or thermochromic characters depending on their tautomeric forms. According to the present crystallographic results, histidine Schiff base prefer keto-amine tautomerism rather than enol-imine tautomerism which was observed in the structure of threonine Schiff base investigated in our previous work. A strong intramolecular hydrogen bond [N-H...O: 2.592(9)Å] indicated that proton transfer from hydroxy group of naphthalidene to the nitrogen atom is favoured by the charge distribution of the (keto-amin) resonance form.

Key words: *Histidine Schiff base, Hydroxynaphthaldehyde, X-ray crystallography*

¹Sorumlu yazar
sakiyan@science.ankara.edu.tr

1.GİRİŞ

Amino asitlerin canlı metabolizmasında birçok rolleri bilinmesine rağmen biyokimyasal mekanizmaları hala tam olarak çözülememiştir. Bu nedenle, amino asitler gerek biyokimyacıların gerek moleküler biyolojiyle ilgili birçok araştırmacının ilgisini çekmeye devam etmektedirler. Amino asitlerin Schiff bazları önemli türevleridir ve bunlar özellikle transaminasyon, rasemizasyon ve dekarboksilasyon gibi biyokimyasal reaksiyonlardaki mekanizmalarda önemli rollere sahiptirler. Ayrıca amino asitlerin fonksiyonel grupları enzim yapılarındaki aktif bölgelerde enzimin anahtar kilit sistemiyle oluşturdukları reaksiyonların oluşmasında çok etkin rol oynarlar. Özellikle, histidine ait indol halkasının aktif bölgelerde metallere bağlanarak kofaktör olarak birçok mekanizmanın oluşmasına katkıda bulunduğu bilinmektedir [1]. Birçok araştırmacı amino asitlerin değişik türevlerini sentezlemekte ve yapılarını incelemektedir [2]. Ayrıca elde edilen türevlerin biyokimyasal reaksiyonlardaki mekanizmaları da çözülmeye çalışılmaktadır [3].

Daha önceki çalışmalarımızda bazı amino asit Schiff bazları ve Mn(III) kompleksleri sentezlenmiş, yapıları UV, IR, ¹H NMR, TGA, Magnetik süsseptibilite analizleri ile belirlenmeye çalışılmış ve ayrıca antimikrobial aktiviteleri olduğu da saptanmıştır [4,5]. Ayrıca [N-(2-hidroksi-1-naftaliden) treonin] Schiff bazının X-ışınları kristalografi yapı analizi bir önceki çalışmamızda incelenmiştir [6]. Buradaki çalışmamızda ise [N-(2-hidroksi-1-naftaliden)histidin] Schiff bazı yeni bir metodla sentezlenmiş ve ilk kez X-ışınları kristalografi yöntemi ile yapısı aydınlatılmaya çalışılmıştır [7].

2.MATERYAL VE METOT

2.1. Analiz Teknikleri

Histidin Schiff bazına ait element analizi TÜBİTAK araştırma laboratuvarlarında bulunan Leco 932 elementer analiz cihazı kullanılarak yapılmıştır. IR spektrumu Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan Mattson FT-IR 1020 model (KBr pellet kullanılarak) spektrometresiyle, UV spektrumu da UNICAM UV2-100 UV/Visible spektrofotometresiyle alınmıştır. ¹H NMR

spektrumu TÜBİTAK araştırma laboratuvarlarında bulunan Bruker GmbH DPX-400 400 MHz yüksek performanslı dijital FT-NMR spektrometresiyle standart olarak SiMe₄ kullanılarak alınmıştır.

2.2. Kimyasallar

L-Histidin Fluka, 2 hidroksi-1-naftaldehit ve metanol ve n-heptan Aldrich ve Merck firmasından satın alınmıştır.

2.3. [(2-Hidroksi-1-naftaliden)histidin] Schiff Bazının Sentezi

0.01 (1,55 g) mol L-histidin 50 ml metanol içinde ısıtılarak çözülmüştür. Üzerine 2-hidroksi-1-naftaldehitin 0.01 molünün (1.72g) 50 ml etanoldeki çözeltisi ilave edilip 2 saat ısıtılarak karıştırılmıştır. Elde edilen çözelti ¼ oranında buharlaştırılarak üzerine 2 ml n-heptan ilave edilerek kristallendirilmeye bırakılmıştır. E.n: 255°C, Verim % 77. Element analizi: Bulunan: C; 64.91, H;4.98, N;13.58, Hesaplanan: C;64.14, H; 5.06, N;13.20.

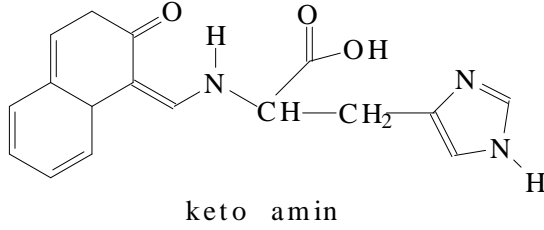
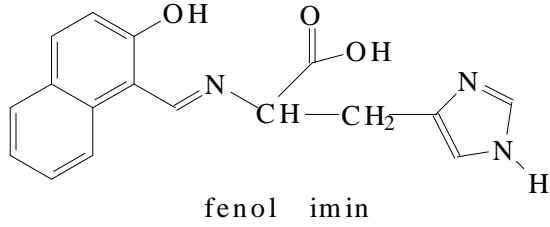
2.4. X Işımları Molekül ve Kristal Yapı Analizi

X-ışınları çalışmalarına, Hacettepe Üniversitesi, Fizik Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Enraf-Nonius CAD-4 kırınım metresi kullanılarak w/2θ tarama modunda, oda sıcaklığında yapılan ölçümlerle başlanmıştır. Yapı analizi ve arıtım işlemleri sonucunda ulaşılan kristalografik bilgiler ve sonuçlar Tablo 1. de verilmiştir. Yapı analizinde direkt yöntemler, arıtım işlemlerinde ise en küçük kare arıtımı kullanılmıştır. Hidrojen atomları dışındaki atomlar anizotropik olarak arıtılmış ve naftaldehit grubu dışındaki hidrojen atomları ise farklı şekilde Fourier haritasından bulunmuştur.

3. SONUÇ VE TARTIŞMA:

Histidin Schiff bazının yapısıyla ilgili yapılan analizlerden genel olarak amino asit Schiff bazlarında gözlenen keto-amin ve fenol-imin tautomerliğine sahip olduğu belirlenmiştir. Moleküler yapıda katı formda daha çok keto-

amin, çözelti ortamında ise fenol- imin formunun tercih edildiği gözlenmiştir.



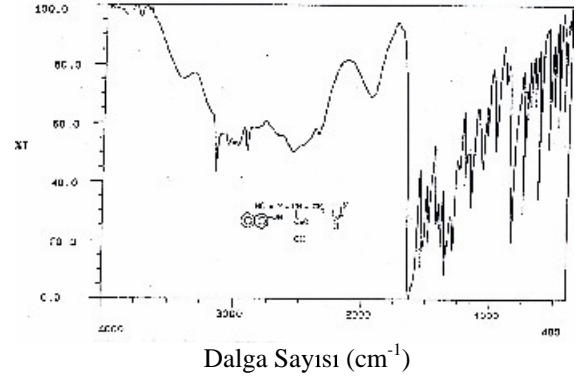
Şekil 1: [N-(2-hidroksi-1-naftaliden)histidin] Schiff bazının tautomerik formları

3.1 [(2-Hidroksi-1-naftaliden)histidin] Schiff Bazının Sentezi

Bu çalışmamızda, histidin Schiff bazı daha önceki çalışmamızdan farklı bir metod kullanılarak elde edilmiştir[4]. Bu nedenle daha saf, daha kararlı ve X-ışınları analizine uygun bir şekilde elde edilebilmiştir.

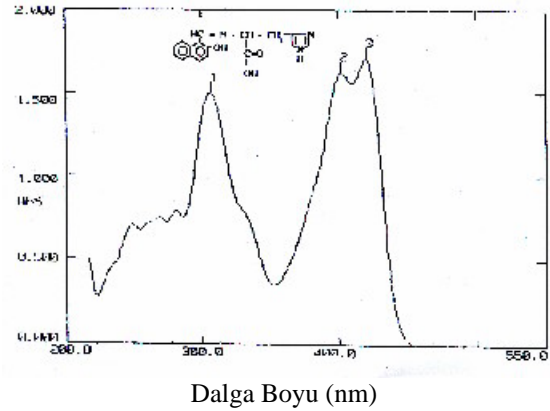
3.2 IR, UV ve ¹H NMR spektroskopisi sonuçlarının değerlendirilmesi

Histidin Schiff bazına ait infrared spektrumunda 3157 cm⁻¹ deki band ν(N-H) bağının gerilme titreşimine, 1651 cm⁻¹ de kuvvetli geniş band ise her iki tautomerik formda bulunan ν(C=O) ve ν(C=N) bağlarının gerilme titreşimlerine aittir. 1548 cm⁻¹ deki band ise ν(C=C) gerilme titreşimine aittir ve bu bandlar yapıda beklenen bağların varlığını gösterir.(Şekil 2)



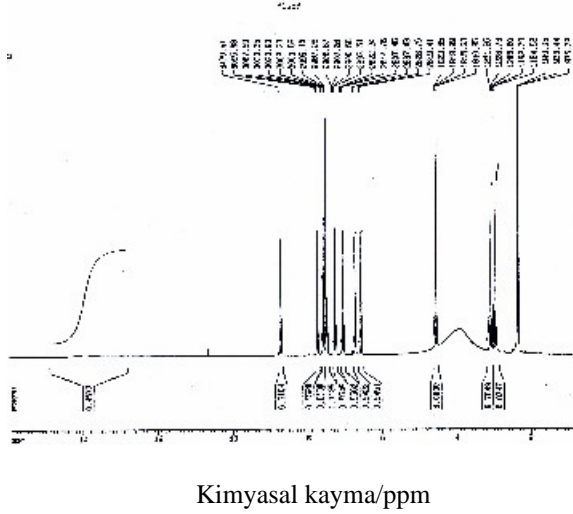
Şekil 2: [N-(2-hidroksi-1-naftaliden)histidin] Schiff bazının IR spektrumu

UV spektrumunda ise λ: 307 nm de ε:12.032 cm²mol⁻¹, λ:402 nm de ε: 13.032 cm²mol⁻¹ ve λ: 420 nm de ε: 13.696 cm²mol⁻¹ bandları gözlenmiştir. Bunlardan λ: 307 nm de gözlenen band imin formuna, λ: 492 ve λ:420 nm de gözlenenler ise keto formuna ait bandlar daha önceki çalışmalarda da gözleendiği gibi yorumlanmıştır(Şekil 3)[4,5].



Şekil 3: [N-(2-hidroksi-1-naftaliden)histidin] Schiff bazının UV spektrumu

Histidin Schiff bazının ¹H NMR spektrumunda δ 8.63 de HC=N proton piki, δ 7.84 de ve δ 7.70 de imidazol halkasına ait C-H pikleri, δ 6.71-7.59 arasında naftaldehit halkasına ait C-H pikleri, δ 4.48 asimetric C'a bağlı H ve δ 3.03 ve 2.84 deki pikler CH₂ protonlarına ait olup beklenen yapıyı doğrular niteliktedir. (Şekil 4)



Şekil 4: [N-(2-hidroksi-1-naftaliden)histidin] Schiff bazının ^1H NMR spektrumu

3.2 X-ışınları çalışmaları sonucunda elde edilen bilgilerin değerlendirilmesi

Histidin Schiff bazı için yapılan X-ışınları çalışmalarının sonuçları ile treonin Schiff bazı için daha önce açıklanan yapısal sonuçlar bire bir karşılaştırılabilir.

Molekül-içi hidrojen bağı nedeniyle konjuge olan çift bağı sistemlerde şelat halkada gözlenen rezonans etki ve düzlemsel şekillenimler bu iki tip Schiff bazının yapısal özellikleri açısından önemlidir.

Bu tip Schiff bazları keto-amin veya fenolimin tautomerliği gösterir (Şekil 1). Keto amin tautomerliği, amino N1 atomu ile hidroksil O4 atomu arasında oluşan proton transferi ile bileşiğin fotokromik ve termokromik özellik göstermesine neden olur [8,9,10,11,12,13,14]. Treonin Schiff bazında gözlenen fenolimin tautomerliğinin aksine, histidin Schiff bazında keto-amin tautomerliği gözlenmektedir. Tautomerliğin yapıya etkisi tablo 2 deki gibi bu iki Schiff bazı için karşılaştırılabilir. Histidin için molekül yapıya ait kesirsel atomik koordinatlar ve standart sapmalar tablo 3 de verilmiştir.

Rezonans ve konjuge çift bağı etkisi araştırıldığında C-N [1.372(3)Å], C=N [1.304(3) Å], C-O [1.440(6) Å] ve C=O [1.245-1.259 Å] normal bağı uzunluklarının daha önce çalışılmış bileşiklerdeki değerlerle kıyaslanması yerinde olur [11,12,13,14]. C15'=O4', C5'-C6' ve N1-C1 deki hafif uzama, naftaldehit ve histidin gruplarının bağlanmalarında kuvvetli elektron delokalizasyonuna işaret eder. Π elektron delokali-

zasyonundan dolayı N1-H...O4'[2.592(10) Å] ve N1...O1[2.640(11) Å] iki kuvvetli hidrojen bağlarının N1,C5',C6',C15', O4' ve N1, C1, C3, O1 atomik zincirlerinde olduğu görülmüştür.

Diğer taraftan bu molekül içi bağlar, yeni 6 atomlu ve 5 atomlu şelat halkalardan [N1, H, C5', C6', C15', O4' ve O1, C3, C1, N1, H] dolayı molekülde, daha düzlemsel yapıya neden olur. Naftaldehit ve 6 atomlu şelat halkası koplanar yapıdadır. Azot hidrojeni için O4' atomu, N1 donör atomuna diğer, akseptör olan O1 atomundan daha yakındır. Bu durumda, O1 ve O4 atomlarının benzer elektronik yükleri bu iki atomun birbirlerini itmesine neden olur. Bu sterik etki neticesinde, C1-C3 ve C4-N3 bağı uzunluklarında hafif uzama gözlenmiştir. Aynı zamanda bu gözlem, kuvvetli O2-H...N3 moleküller arası hidrojen bağı [D...A : 2.581(10) Å] ile de desteklenebilir. Molekül içi ve moleküller-arası hidrojen bağlarının geometrik ayrıntıları tablo 4 de verilmiştir.

Tablo 1. Histidin Schiff bazı ile Treonin Schiff bazının kristalografik verilerinin karşılaştırılması

	Histidin Schiff Bazı	Treonin Schiff Bazı
Formül	$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_3$	$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}_4$
Kristal Sistem	Ortorombik Z=4	Monoklinik Z=2
Uzay Grubu	$P2_12_12_1$	$P2_1$
Molekül Ağırlığı	355.76	273.28
Kristal Büyüklüğü (mm)	0.30x0.25x0.20	0.30x0.25x0.20
A	6.133(5) Å	5.109(2) Å
b	7.168(5) Å	11.334(2) Å
c	33.639(5) Å	11.155(3) Å
β	90	91(3) ⁰
V	1478.8(2) Å ³	645.8(3) Å ³
D _c	1.598 g/cm ³	1.405 g/cm ³
F(000)	711	288
$\mu(\text{MoK}\alpha)$	0.106 mm ⁻¹	0.103 mm ⁻¹
N _{tot}	687	1373
N	509 ($I > 2\sigma(I)$)	1041 ($I > 2\sigma(I)$)
R, R _w	0.0394, 0.0784	0.0438, 0.1058
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å ⁻³)	0.169, -0.183	0.286, -0.274
$\lambda(\text{MoK}\alpha)$	0.71073 Å	0.71073 Å
Ağırlıklı artırım bilgileri		
$w = 1 / [\sigma^2(F_0^2) + 0.0653P^2 + 0.0726P]$		
$P = (F_0^2 + 2F_c^2) / 3$		

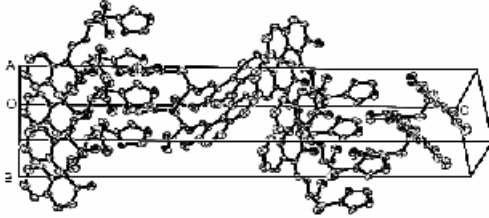
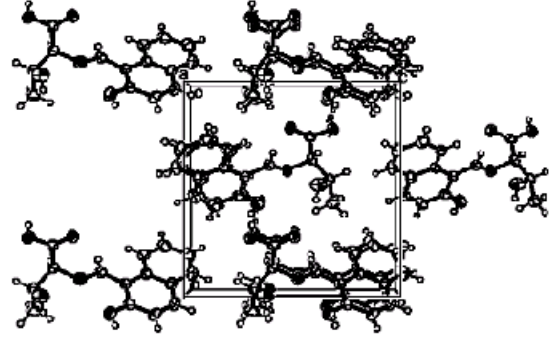
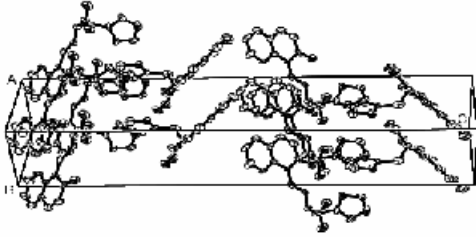
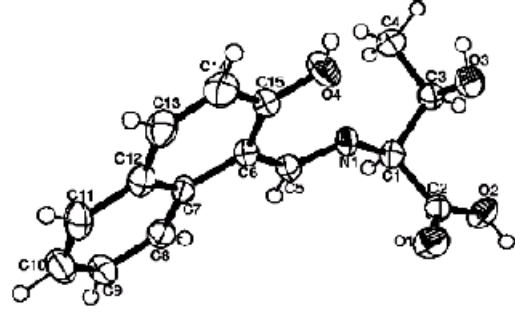
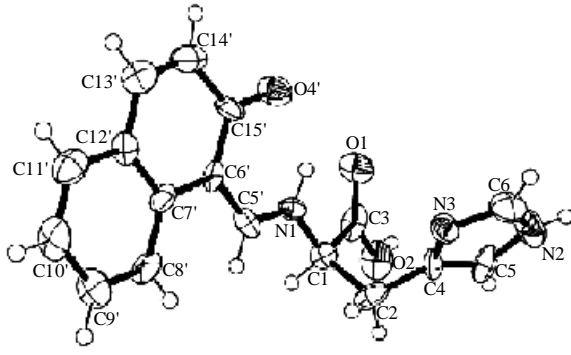
O1 and O4' atomlarının sterik etkisi ve moleküller-arası hidrojen bağları 5 atomlu halkanın geometrisini etkilemiştir. Bu etkiler nedeniyle N3 atomu moleküller-arası akseptör olarak davranır ve C4-N3 bağ uzunluğu (uzama gözlemlendiğinde) tekli bağ karakteri göstermez. N3 atomunu içeren moleküller-arası hidrojen bağı direkt olarak 5 atomlu halka geometrisinden sorumludur. C5-N2 [1.351 Å] bağ uzunluğu C6-N3 [1.352Å] bağ uzunluğuna oldukça yakındır. C6-N2 çift bağ karakterine sahiptir. Fakat N2 atomuna bağlı hidrojen atomunun varlığı bu bağdaki kısalmanın etkin elektron delokalizasyonu ve moleküller-arası etkileşimler ile açıklanabileceğini göstermektedir.

Tablo 2. Histidin ve treonin Schiff bazına ait bazı geometrik parametreler

Bağ Uzunluğu (Å)	Histidin Schiff Bazı	Treonin Schiff Bazı
C1-C3	1.557(10)	1.534(19)
C1-C2	1.522(10)	1.529(6)
N1-C1	1.449(9)	1.453(8)
N1-C5	1.318(9)	1.312(19)
C5-C6	1.388(10)	1.402(5)
C6-C15	1.424(10)	1.428(10)
C15-O4	1.256(11)	1.303(19)
Bağ Açısı (°)		
O4-C15-C6	122.8(9)	119.6(8)
C15-C6-C5	119.5(9)	120.0(10)
C6-C5-N1	124.8(8)	122.3(9)
C5-N1-C1	124.1(9)	127.7(13)
N1-C1-C3	109.3(10)	107.5(10)
N1-C1-C2	112.5(7)	110.0(15)
C3-C1-C2	111.4(7)	109.3(9)
Bükülme Açısı (°)		
O4-C15-C6-C5	-3.0 (9)	4.5(6)
C15-C6-C5-N1	-0.8(10)	2.7(6)
C6-C5-N1-C1	-179.5(8)	176.3(4)
C5-N1-C1-C3	164.1(7)	151.7(7)
C5-N1-C1-C2	-71.5(10)	-89.4(7)
O2-C3-C1-C2	58.9(9)	-51.6(11)
N1-C1-C3-O1	9.1(11)	10.3(5)

Tablo 3. Histidin için molekül yapıya ait kesirsel atomik koordinatlar ve standart sapmaları

Atom	x/a	y/b	z/c
N1	0.6575(10)	0.0256(11)	0.1336(3)
N2	0.7027(11)	-0.2573(11)	0.2688(3)
N3	0.4892(11)	-0.1998(10)	0.2183(3)
O1	0.9852(11)	0.1301(10)	0.1793(2)
O2	0.1645(10)	-0.1424(10)	0.1710(2)
O4'	0.4713(11)	0.3417(8)	0.1493(2)
C1	0.8227(11)	-0.1145(10)	0.1412(2)
C2	0.7308(10)	-0.2870(10)	0.1615(3)
C3	0.0108(11)	-0.0259(11)	0.1659(3)
C4	0.6855(11)	-0.2633(10)	0.2046(3)
C5	0.8159(11)	-0.3012(10)	0.2357(4)
C6	0.5095(11)	-0.2002(10)	0.2583(4)
C5'	0.5034(11)	0.0090(10)	0.1065(3)
C6'	0.3451(11)	0.1424(10)	0.0986(2)
C7'	0.1783(11)	0.1010(10)	0.0695(3)
C8'	0.1607(11)	-0.0680(10)	0.0479(3)
C9'	-0.0036(11)	-0.0987(11)	0.0207(3)
C10'	-0.1579(11)	0.0363(11)	0.0134(3)
C11'	-0.1476(11)	0.2034(11)	0.0335(3)
C12'	0.0196(11)	0.2362(10)	0.0615(3)
C13'	0.0259(11)	0.4089(10)	0.0822(3)
C14'	0.1773(11)	0.4477(10)	0.1100(3)
C15'	0.3418(11)	0.3106(10)	0.1211(3)
H1	0.8832	-0.1534	0.1155
H2o	0.2618	-0.0938	0.1841
H2a	0.5966	-0.3223	0.1483
H2b	0.8334	-0.3888	0.1582
H5	0.9570	-0.3485	0.2345
H6	0.3905(11)	-0.1544(11)	0.2753(11)
H5'	0.5006	-0.1001	0.0915
H8'	0.2633	-0.1614	0.0523
H9'	-0.0101	-0.2117	0.0072
H10'	-0.2683	0.0149	-0.0050
H11'	-0.2514	0.2952	0.0286
H13'	-0.0787	0.4986	0.0763
H14'	0.1769	0.56394	0.1223
H1n	0.6527(10)	0.1227(10)	0.1499(11)
H2n	0.7493(11)	-0.2540(10)	0.2925(11)



Şekil 6. [N-(2-hidroksi-1-naftaliden)treonin] Schiff bazının molekül ve kristal yapısının ORTEPIII çizimi

Şekil 5. [N-(2-hidroksi-1-naftaliden)histidin] Schiff bazının molekül kristal yapısının ORTEPIII çizimi

Tablo 4. Histidin için molekül-içi ve moleküllerarası hidrojen bağlarının ayrıntılı geometrik yapıları

D-H...A	D...A (Å)	H...A (Å)	D...A (°)
N1-H...O4 ⁱ	2.592(10)	1.93(8)	130(6)
N1-H...O1	2.640(11)	2.27(8)	105(6)
O2-H...N3 ⁱ	2.581(11)	1.960(9)	131.9(5)
O2-H...N2 ⁱⁱ	3.519(12)	2.894(10)	134.7(5)
N2-H...O1 ⁱⁱⁱ	2.713(12)	2.06(7)	133(6)
N2-H...O3 ^{iv}	3.039(12)	2.48(6)	125(5)
C6-H...O3 ^{iv}	3.126(14)	2.67(5)	108(4)

i. x+1, +y, +z
ii. -x+2, +y+1/2, -z+1/2
iii. -x+2, +y -1/2, -z+1/2
iv. -x+1, +y -1/2, -z+1/2

TEŞEKKÜR

Bu çalışmamızda Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Müdürlüğü'ne 2001 070 50 47 nolu projemizden her türlü finansal destekte buldukları için teşekkür ederiz. Ayrıca spektroskopik analizlerde gerekli itinaı gösterdikleri için TÜBİTAK Ankara Test ve Analiz Laboratuvarı çalışanlarına teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR:

- [1] Wilkins, P.C., Wilkins, R.G., "Inorganic Chemistry in Biology", Oxford University Press, Oxford, 9-10 (1997)
- [2] Kokko, K.P., Hooper, H.B., ve Dix, T.A., "Synthesis of cyclic and acyclic N α -methyl-N ω -alkyl-L-arginine analogues" Tetrahedron Letters, 45: 2151-2153, (2004)
- [3] Li, X., Atkinson, R.N. ve King, S.B., "Preparation and evaluation of new L-canavanine derivatives as nitric oxide synthase inhibitors" Tetrahedron, 57: 6557-6565, (2001).
- [4] Şakıyan, İ., Gündüz, N., Gündüz, T., "Synthesis and characterization of manganese(III) complexes of schiff bases derived from amino acids and 2-hydroxy-1-naphthaldehyde", Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem. 31 (7): 1175-1187 (2001).
- [5] Şakıyan, İ. ve Yılmaz, H., "Manganese(III) complexes of some amino Acid (L-serine, L-methionine, L-cysteine) Schiff bases derived from 2-hydroxy -1-naphthaldehyde" Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry , 33 (6): 971-983 (2003).
- [6] Özcan, Y., İde, S., Şakıyan, İ., Loğoğlu, E., "Structure and Characterization of N-(2-Hydroxy-1-naphthylidene) threonine" J. Mol. Struct. 658, 207-213 (2003).
- [7] Özcan, Y., Şakıyan, İ., İde, S., "Crystal structure of a histidine Schiff base" IUCR, XX Congress of International Union of Crystallography, Acta Cryst., A61, C289 (2005).
- [8] Kaitner B., Pavlovic G., "A Reinvestigation of the Quinoidal Effect in *N-n*-Propyl-2-oxo-1-naphthylidenemethylamine" Acta Cryst. C52, 2573-2575 (1996).
- [9] Higelin, D., Sixl, H., "Spectroscopic studies of the photochromism of N-salicylideneaniline mixed crystals and glasses" 1983, Chem Phys. 77, 391-400.
- [10] Cohen, M.D., Schmidt, G.M.J., Flavian S., "Topochemistry Part VI. Experiments on

photochromy and hermochromy of crystalline anils of salicylaldehydes" 1964, J. Chem. Soc. 2041-2051.

[11] Liu, G-F, Liu, L., Jia, D-Z, Yu, K-B, "Synthesis and crystal structure of 2-anilino-6H-5-(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone-4-ylene)-1,3,4-thiadiazine" 2004, J.Chem. Cryst. Vol.34 No 12.,835-841.

[12] Orpen A.G., Brammer L., Allen F.H., Kennard O., Watson D.G., Taylor R., "Tables of bond lengths determined by X-Ray and neutron diffraction. Part 2. Organometallic compounds and coordination complexes of the d- and f-Block Metals," 1989, J.Chem.-Soc.Dalton Trans.Suppl. S1-S 83.

[13] Elerman, Y., Kabak, M., Elmalı, A., Suobada, I., "1-[N-(4-Methyl-2-pyridyl) amino-methylidene]-2(1H)-naphthalenone" Acta Cryst. C54, 128-130, (1998)

[14] Sheldrick, G.M. "SHELXS97 and SHELXL97" University of Göttingen, Germany, 1997.

Geliş Tarihi: 02/01/2006

Kabul Tarihi: 13/04/2006

