T.C.

KAFKAS ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

FLOROBENZOATLARIN 3-HİDROKSİPİRİDİNLİ METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, YAPISAL, SPEKTROSKOPİK VE ANTİBAKTERİYEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Murat DURMAN

DANIŞMAN

Dr. Öğr. Üyesi Mustafa SERTÇELİK

TEMMUZ 2019

KARS



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



FLOROBENZOATLARIN 3-HİDROKSİPİRİDİNLİ METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, YAPISAL, SPEKTROSKOPİK VE ANTİBAKTERİYEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Murat DURMAN

DANIŞMAN

Dr. Öğr. Üyesi Mustafa SERTÇELİK

TEMMUZ 2019

KARS

T.C. Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Öğrencisi Murat DURMAN'nın Dr. Öğr. Üyesi Mustafa Lisans Yüksek hazırladığı tezi olarak lisans danışmanlığında yüksek SERTÇELİK'in "Florobenzoatların 3-Hidroksipiridinli Metal Komplekslerinin Sentezi, Yapısal, Spektroskopik ve Antibakteriyel Özelliklerinin İncelenmesi Komplekslerinin Sentezi, Yapısal, Spektroskopik Ve Termal Özellikleri" adlı bu çalışma yapılan tez savunması sınavı sonunda jüri tarafından Lisans Üstü Eğitim Öğretim Yönetmeliği

03 107 2019

Adı-Soyadı

: Prof. Dr. Tuncer HÖKELEK Başkan

: Dr. Öğr. Üyesi F. Elif ÖZBEK Üye

: Dr. Öğr. Üyesi Mustafa SERTÇELİK Üye

imza Voleelele Them A SAA

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/2019 gün ve/...... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Fikret AKDENİZ

Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Hazırlamış olduğum yüksek lisans tezini enstitümüz tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığımı;

- Tez içinde bulunan literatürleri akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tez çalışmasında eserlerinden faydalandığım tüm çalışmalara atıfta bulunduğumu ve kaynakçada belirttiğimi,
- Tez içerisinde kullanılan bilgilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunmuş olduğum çalışmanın özgünlüğünü bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Murat DURMAN

03.07.2019

ÖZET

(Yüksek Lisans Tezi)

Florobenzoatların 3-Hidroksipiridinli Metal Komplekslerinin Sentezi, Yapısal, Spektroskopik ve Antibakteriyel Özelliklerinin İncelenmesi

Murat DURMAN

Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı

Danışmanı: Dr. Öğrt. Üyesi Mustafa SERTÇELİK

Bu çalışmada dört adet kompleks ilk defa sentezlenmiştir. Sentezlerde 4-Florobenzoik asit, 3-Florobenzoik asit, 2-Florobenzoik asit, 3-Hidroksipridin ve metal olarak CdSO₄, NiSO₄ ve MnSO₄ kullanılmıştır. Sentezlenen kompleksler:

$[Mn(C_7H_4FO_2)_2(H_2O)_2]_n$	(I)	1:22
$[Cd_2(C_7H_4FO_2)_4(C_5H_5NO)_4]$	(II)	2:4:4
$[Cd_2(C_7H_4FO_2)_4(C_5H_5NO)_4]$	(III)	2:4:4
$[Ni(C_7H_4FO_2)_2(C_5H_5NO)_2(H_2O)_2]$	(IV)	1:2:2:2

Sentezlenen dört kompleksin yapısı X-ışını kırınımı(X-Ray) yöntemi ile aydınlatılmıştır ve elemental analiz ve FT-IR spektroskopisi yöntemleri ile desteklenmiştir.

Yapısı aydınlatılan komplekslerin *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 27853), *Klebsiella pneumoniae* (ATCC 4352), ve *Escherichia coli* (ATCC 25922), gram pozitif *Staphylococcus aureus* (ATCC) 6538) bakterilerine karşı antimikrobiyal aktiviteleri tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler; Florobenzoik asit, 3-Hidroksipridin, X-Ray, Antibakteriyel

2019, 54 Sayfa

ABSTRACT

(M. Sc. Thesis)

Synthesis, Structural, Spectroscopic and Antibacterial Properties of 3-Hydroxypyridine Metal Complexes of Fluorobenzoates

Murat DURMAN

Kafkas University Graduate School of Applied and Natural Sciences Department of Chemistry

Supervisor: Dr. Öğrt. Üyesi Mustafa SERTÇELİK

In this study, four complexes were synthesized for the first time. 4-Fluorobenzoic acid, 3-Fluorobenzoic acid, 2-Fluorobenzoic acid, 3-Hydroxypridine and CdSO₄, NiSO₄ and MnSO₄ were used as syntheses. Complexes synthesized:

$[Mn(C_7H_4FO_2)_2(H_2O)_2]_n$	(I)	1:22
$[Cd_2(C_7H_4FO_2)_4(C_5H_5NO)_4]$	(II)	2:4:4
$[Cd_2(C_7H_4FO_2)_4(C_5H_5NO)_4]$	(III)	2:4:4
$[Ni(C_7H_4FO_2)_2(C_5H_5NO)_2(H_2O)_2]$	(IV)	1:2:2:2

The structures of the four complexes synthesized were illuminated by X-ray diffraction (X-Ray) by elemental analysis and FT-IR spectroscopy.

The antimicrobial activity of the complexes were determinant against Pseudomonas aeruginosa (ATCC 27853), Klebsiella pneumoniae (ATCC 4352), and Escherichia coli (ATCC 25922), gram positive Staphylococcus aureus (ATCC) 6538 were determined.

Key Words; Fluorobenzoic acid, 3-Hydoxypyridine, X-Ray, Antibacterial

2019, 54 Pages

ÖN SÖZ

Bu yüksek lisans tezi Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Anorganik Kimya Bilim Dalı yüksek lisans programında yapılmıştır.

Yüksek lisans tezimin her aşamasında yardımlarını esirgemeyen, çalışmaların her aşamasında yol gösteren danışmanım Sayın Dr. Öğr. Üyesi Mustafa SERTÇELİK'e

Kafkas Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde yüksek lisans tezimin araştırmalarını yapabilmem için gerekli imkanları sağlayan Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya Anabilim Dalı Başkanı Sayın Prof. Dr. Hacali NECEFOĞLU'na

Komplekslerin yapılarının aydınlatılmasında bize destek olan Sayın Prof. Dr. Tuncer HÖKELEK'e

Hayatım boyunca bana her konuda güvenen ve her konuda bana destek olup bu günlere gelmemi sağlayan değerli anneme, babama ve kardeşlerime teşekkürü bir borç bilirim.

Temmuz 2019

Murat DURMAN

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
TABLOLAR DİZİNİ	X
SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xi
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Giriş	1
1.2. Literatür Özeti	3
1.2.1. Florobenzoatların Metal Kompleksleri	3
2. MATERYAL VE YÖNTEM	
2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	
2.2. Kullanılan Cihazlar	
2.3. Komplekslerin Sentezi	
2.4. Komplekslerin Antimikrobiyal Aktivitenin Belirlenmesi	21
3. BULGULAR	
3.1. [Mn(4-Florobenzoat) ₂ (H ₂ O) ₂] _n Kompleksi (I)	
3.2. [Cd ₂ (4-Florobenzoat) ₄ (3-Hidroksipridin) ₄] Kompleksi (II)	
3.3. [Cd ₂ (3-Florobenzoat) ₄ (3-Hidroksipridin) ₄] Kompleksi (III)	
3.4. [Ni(2-Florobenzoat) ₂ (3-Hidroksipiridin) ₂ (H ₂ O) ₂] Kompleksi (IV)	
4. TARTIŞMA VE SONUÇ	
5. KAYNAKLAR	
6. EKLER	
ÖZGEÇMİŞ	54

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. [Co(C7H4FO2)2(H2O)2]n Kompleksinin Moleküler Yapısı	3
Şekil 2. [Mn(C7H4FO2)2(H2O)2]n Kompleksinin Molekül Yapısı	4
Şekil 3. [Cu(C ₇ H ₄ FO ₂) ₂ (C ₆ H ₆ N ₂ O) ₂ (H ₂ O)] 0.5(C ₆ H ₆ N ₂ O).3(H ₂ O) Kompleksinin	
Moleküler Yapısı	4
Şekil 4. [Ni(C7H4FO2)2(C6H6N2O)2(H2O)2] Kompleksinin Moleküler Yapısı	5
Şekil 5. [Cu(C7H4FO2)2(C7H5FO2)(C6H6N2O)2] Kompleksinin Moleküler Yapısı	6
Şekil 6. [Zn(C7H4FO2)2(C6H6N2O)2] H2O Kompleksinin Moleküler Yapısı	7
Şekil 7. [Co(C ₇ H ₄ FO ₂) ₂ (C ₆ H ₆ N ₂ O) ₂ (H ₂ O) ₂] Kompleksinin Moleküler Yapısı	7
Şekil 8. Cu(C ₇ H ₄ FO ₂) ₂ (C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O) ₂ (H ₂ O) ₂ Kompleksinin Moleküler Yapısı	8
Şekil 9. [Mn(C ₇ H ₄ FO ₂)(C ₁₂ H ₈ N ₂) ₂ (H ₂ O)]-(C ₇ H ₄ FO ₂).3H ₂ O Kompleksinin Moleküler	
Yapısı	9
Şekil 10. [Mg(C ₁₀ H ₈ N ₂) (H ₂ O) ₄].(C ₇ H ₄ FO ₂) ₂ Kompleksinin Moleküler Yapısı	9
Şekil 11. [Cu(C ₂ H ₈ N ₂)(H ₂ O) ₂].(C ₇ H ₄ FO ₂) ₂ Kompleksinin Moleküler Yapısı1	0
Şekil 12. [Cu(C ₇ H ₄ FO ₂) ₂ (C ₁₂ H ₈ N ₂)(H ₂ O)] Kompleksinin Moleküler Yapısı1	1
Şekil 13. [Co(C7H4FO2)2(C12H8N2)(H2O)] Kompleksinin Moleküler Yapısı1	1
Şekil 14. [Co(3-fba) ₂ (na) ₂ (H ₂ O) ₂] Kompleksinin Moleküler Yapısı11	2
Şekil 15. [Ni(3-fba) ₂ (na) ₂ (H ₂ O) ₂] Kompleksinin Moleküler Yapısı1	2
Şekil 16. [Co(C ₆ H ₆ N ₂ O) ₂ (H ₂ O) ₄](C ₇ H ₄ FO ₂) ₂ Kompleksinin Moleküler Yapısı1	3
Şekil 17. [Ni(C ₆ H ₆ N ₂ O) ₂ (H ₂ O) ₄](C ₇ H ₄ FO ₂) ₂ Kompleksinin Moleküler Yapısı14	4
Şekil 18. $[Zn_2(C_7H_4FO_2)_4(C_6H_6N_2O)_2] \cdot C_7H_5FO_2$ Kompleksin Moleküler Yapısı14	4
Şekil 19. [Zn(C7H4FO2)2(C5H6N2)2] Kompleksin Moleküler Yapısı1	5
Şekil 20. [Cd(C ₁₀ H ₈ N ₂) ₂ (2-F-C ₆ H ₄ COO) ₂ (H ₂ O)] Kompleksin Moleküler Yapısı1	6
Şekil 21. [Pb($C_7H_4FO_2$) ₂ ($C_{12}H_8N_2$) ₂ (H_2O) _{0.5}].2H ₂ O Kompleksin Moleküler Yapısı 1	7
Şekil 22. [Pb(C ₇ H ₄ FO ₂) ₂ (C ₁₂ H ₈ N ₂) ₂].2H ₂ O Kompleksin Moleküler Yapısı1	7
Şekil 23. [Pb(C ₇ H ₄ O ₂ F) ₂ (C ₁₀ H ₈ N ₂)] Kompleksin Moleküler Yapısı1	8
Şekil 24. $[Sr(C_7H_4FO_2)_2(H_2O)_2]$. $H_2O)_n$ Kompleksin Moleküler Yapısı	9
Şekil 25. I Kompleksin Asimetrik Birimde X-ışını Yapısı24	4
Şekil 26. I Kompleksinin Kısmi Polimerik Yapısı24	4
Şekil 27. I Kompleksinin Polimerik Yapısı2	5
Şekil 28. Çift Çekirdekli II Kompleksinin Asimetrik Biriminin X-ışını Görüntüsü2	6

Şekil 29. II Kompleksinin Molekül Yapısı	26
Şekil 30. II Kompleksinin Hidrojen Bağı Etileşimleri	27
Şekil 31. Dinükler III Kompleksinin Asimetrik Görüntüsü	28
Şekil 32. III Kompleksinin Molekül Yapısı	28
Şekil 33. III Kompleksinin Moleküller Arası Hidrojen Bağı Etkileşimleri	29
Şekil 34. Asimetrik Birimde IV Molekülünün X-ışını Yapısı	30
Şekil 35. IV Kompleksinin Molekül Yapısı	31
Şekil 36. IV Kompleksinin Hidrojen Bağı Geometrisi	31
Şekil 37. Bakterilerin Zon Görüntüleri	34



TABLOLAR DİZİNİ

Sayfa

Tablo 1. Kompleks I'in elementel analiz verileri	23
Tablo 2. Kompleks II'nin elementel analiz verileri	25
Tablo 3. Kompleks III'ün elementel analiz verileri	27
Tablo 4. Kompleks IV'ün elementel analiz verileri	29
Tablo 5. Metal(II) 2-, 3- ve 4-florobenzoat nikotinamid komplekslerinin IR spektrum	
verileri	33
Tablo 6. Komplekslere ait antibakteriyel zon çapları (mm)	34
Tablo 7. Komplekslerin Antibakteriyel Etkinlikleri.	37

SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ

a, b, c, α , β , γ	: Birim Hücre Parametreleri
h, k, l	: Miller İndisleri
Dx	: Kristalin X-ışını yoğunluğu
Å	: Angström
0	: Derece
Κ	: Kelvin
°C	: Santigrad Derece
Κ	: Skala Faktörü
MoK_{α}	: Molibden K-alfa (7 6 Å)
1	: Dalga Boyu
q	: (Bragg) Gelme ve Yansıma Açısı
V	: Birim Hücre Hacmi
M _A	: Bileşiğin Formül Ağırlığı
Ζ	: Birim Hücredeki Asimetrik Birim (molekül) Sayısı
T _{mak*}	: Maksimum Geçirgenlik
T _{min*}	: Minimum Geçirgenlik
q _{mak*}	: Maksimum (Bragg) Yansıma Açısı
Rint	: Toplanan Verilerin Kalitesini Gösteren İstatistiksel Bir İndis
4-FBA	: 4-Florobenzoik asit
3-FBA	: 3-Florobenzoik asit
2-FBA	: 2-Florobenzoik asit
Me	: Metal
DTA	: Diferansiyel Termik Analiz
TGA	: Termogravimetrik Analiz
cm	: Santimetre
m	: Metre

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Karboksilik asit ve karboksilat geçiş metal kompleksleri ziraat, biyoloji, tıp ve diğer alanlarda oldukça geniş uygulama alanlarına sahiptirler. Karboksilik asitlerin metal kompleksleri karboksilat oksijen atomları üzerinden koordine olmaktadır [1]. Koordinasyon kimyasında moleküler geometrisiyle merak uyandıran metal-organik yapılarının bileşim ve sentezi son yıllarda sadece yapılarıyla değil aynı zamanda biyolojik, manyetik, optik, iyon değişimi ve kataliz gibi birçok çalışma alanlarındaki uygulamalarla da dikkat çekmektedir. Sentezlenen yapıların özelliklerini; kullanılan organik ligantlar, kristalleşme şartları, metal/ligant oranı, çözücü sistemi vb gibi birçok faktör etkilemektedir. Önemli uygulama alanlarına sahip olmaları nedeniyle bu tür anorganik sentezler yeni koordinasyon bileşiklerinin elde edilmesine ve incelenmesine neden olmuştur.

Bir karboksilik asit olan florobenzoik asit ve türevleri zirai kimyasallar, ilaçlar, tekstil kimyasalları gibi uygulama alanlarında önemli yer tutmaktadır. Karbon-florin bağlarının varlığı, lipit çözünürlüğü, biyoaktivite, oksidatif stabilite gibi belirli moleküler özellikleri arttırmaktadır. Ayrıca *p*-florobenzoik asit, farmasötikler için ara maddeler olarak yaygın kullanımları nedeniyle önemlidir [2]. Biyolojik özelliklerinin yanında florobenzoik asidin metal komplekslerinin floresans ve optik özellikleri de bilinmektedir [3–7].

Sentezlerde ligant olarak kullanılan 3-hidroksipiridin sarı-kahverengimsi kristal yapıya sahiptir. Literatürde bazı çalışmalarda hidroksipiridin türevlerinin bazı komplekslerinin yumurtalık kanserine karşı aktivite gösterdiği [8–10], 3-hidroksipiridinin bazı bileşiklerinin potansiyel antiparazit etkileri ve antibakteriyel etkileri bilinmektedir [11, 12]. Ayrıca hidroksipiridin komplekslerinin luminesans özellikleride bilinmektedir [13].

Bu çalışmada toplam dört yeni kompleks sentezlenmiştir. Sentezlenen komplekslerin biri metal + karboksilik asitten oluşurken, üçü metal + karboksilik asit +3hidroksipridin'den oluşmaktadır. Metal olarak iki değerlikli geçiş metalleri; Mn(II), Cd(II) ve Ni(II)), karboksilik asit olarak; 4-florobenzoik asit, 3-florobenzoik asit, 2florobenzoik asit ve ligant olarak; 3-hidroksipiridin kullanılmıştır. Sentezlenen komplekslerin yapıları FT-IR spektroskopisi, elemental analiz ve Tek kristal X-ışını diffraksiyonu yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır. Komplekslerin Agar kuyucuk difüzyon yöntemi ile antibakteriyel özellikleri araştırılmıştır.



1.2. Literatür Özeti

1.2.1. Florobenzoatların Metal Kompleksleri

4-, 3- ve 2-florobenzoik asidin bazı ligandlarla metal komplekslerine ait literatürler şu şekildedir:

[Co(C₇H₄FO₂)₂(H₂O)₂]n formülüne sahip polimerik komplekste Co(II) atomu 4florobenzoatın karboksilat grubundan gelen dört oksijen molekülü ve iki su molekülünden gelen iki oksijen molekülü olmak üzere toplam altı oksijen atomu ile koordine olmuştur. 4-florobenzoat anyonlarının her bir karboksilat grubu Co(II) atomları arasında köprü konumundadır(Şekil 1)[14].



Şekil 1. [Co(C7H4FO2)2(H2O)2]n Kompleksinin Moleküler Yapısı

Necefoğlu ve ark. tarafından sentezlenen polimerik kompleks Şekil 1'deki kompleks ile benzer koordinasyon yapısına sahip olup metal olarak Mn(II) kullanılmıştır(Şekil 2) [15].



Şekil 2. [Mn(C7H4FO2)2(H2O)2]n Kompleksinin Molekül Yapısı

Necefoğlu ve ark. tarafından sentezlenen $[Cu(C_7H_4FO_2)_2(C_6H_6N_2O)_2(H_2O)]$ 0.5(C₆H₆N₂O).3(H₂O) kapalı formülüne sahip asimetrik kompleks, iki aquabis(4florobenzoat)bis(nikotinamid)bakır(II) molekülü, bir nikotinamid molekülü ve altı su molekülü içermektedir. Bakır(II) iyonu, iki 4- florobenzoat ligandından gelen iki oksijen atomu, iki nikotinamid ligandından gelen iki azot atomu ve bir su molekülünün oksijen atomu ile kare pramidal bir düzlemde koordine olmuştur. Kristal yapıda moleküller arasında bulunan O—H···O, O—H···N ve N—H···O hidrojen bağları ile moleküller bağlanır(Şekil 3) [16]



Şekil 3. [Cu(C₇H₄FO₂)₂(C₆H₆N₂O)₂(H₂O)] 0.5(C₆H₆N₂O).3(H₂O) Kompleksinin Moleküler Yapısı

Necefoğlu ve ark. tarafından sentezlenen [Ni(C₇H₄FO₂)₂(C₆H₆N₂O)₂(H₂O)₂] komplekste nikel(II) atomu inversiyon merkezinde ve iki nikotinamid, iki 4- florobenzoat ligandı ve iki su molekülü ile oktahedral koordine olmuştur. Karboksilat grubu ve komşu benzen halkası arasındaki dihedral açı 8,95° dir. Su molekülü molekül içi O—H···O hidrojen bağı tarafından karboksilat oksijen atomuna bağlanır. Üç boyutlu tabakada moleküller arasında bulunan O—H···O, N—H···O, C—H···O ve C—H···F hidrojen bağları ile moleküller bağlanır(Şekil 4) [17].



Şekil 4. [Ni(C₇H₄FO₂)₂(C₆H₆N₂O)₂(H₂O)₂] Kompleksinin Moleküler Yapısı

 $[Cu(C_7H_4FO_2)_2(C_7H_5FO_2) (C_6H_6N_2O)]$ kapalı formülüne sahip komplekste bakır(II) katyonu, iki nikotinamid ligandının iki azot atomu, iki 4-florobenzoat anyonundan gelen iki oksijen atomu ve bir 4-florobenzoik asit ile oktahedral geometri düzleminde koordine olmuştur. Moleküldeki iki Cu–O bağ uzunlukları diğer ikisinden daha uzundur. Karboksilat grupları ve komşu benzen halkaları arasındaki dihedral açılar 11,08 (14), 7,62 (13) ve 5,73 (11)' dür. Üç boyutlu tabakada moleküller arasında bulunan O–H…O, C– H…O ve C–H…F hidrojen bağları ile moleküller bağlanır(Şekil 5) [18].



Şekil 5. [Cu(C7H4FO2)2(C7H5FO2)(C6H6N2O)2] Kompleksinin Moleküler Yapısı

 $[Zn(C_7H_4FO_2)_2(C_6H_6N_2O)_2]$ H₂O, monomerik kompleks, iki 4-florobenzoat ve iki nikotinamid ligandı ve bir koordine olmayan su molekülü içerir. 4-florobenzoatlar iki dişli şelatlayıcı ligandlar olarak görev yapmaktadır. Nikotinamid mölekülleri ise pridin halkasındaki azot atomu ile koordine olmuş ve Zn(II) atomunun etrafında hafif bozunmuş oktahedral yapı oluşturmuştur. Moleküller arası O — H^{...}O ve N — H^{...}O hidrojen bağları molekülleri supramoleküler bir yapıya bağlar(Şekil 6) [19].



Şekil 6. [Zn(C₇H₄FO₂)₂(C₆H₆N₂O)₂] H₂O Kompleksinin Moleküler Yapısı Şekil 7'de molekül yapısı verilen [Co(C₇H₄FO₂)₂(C₆H₆N₂O)₂(H₂O)₂] monomerik kompleksi iki su molekülü, tek dişli ligand gibi davranan iki p-florobenzoat ve iki nikotinamid ligandından oluşmaktadır. Kobalt atomu etrafında bulunan ekvatoral düzlemdeki dört oksijen atomu ile kare düzlem geometri oluşturmakta ve eksen pozisyonundaki nikotinamidin azot atomları ile oktahedral koordinasyon tamamlanmaktadır. Moleküller kristal yapıda moleküller arasında O-H...O ve N-H...O hidrojen bağları ile bağlanırlar(Şekil 7) [20].



Şekil 7. [Co(C₇H₄FO₂)₂(C₆H₆N₂O)₂(H₂O)₂] Kompleksinin Moleküler Yapısı

 $[Cu(C_7H_4FO_2)_2(C_{10}H_{14}N_2O)_2(H_2O)_2]$ kapalı formülüne sahip komplekste simetri merkezinde bulunan Cu(II) katyonu iki 4-florobenzoat anyonunun karboksilat grubunun iki O atomu, iki dietilnikotinamid ligandının iki N donör atomu ve iki su molekülünün iki O atomu ile çarpık oktahedral geometri oluşturmuştur. Kristal yapıda moleküllerarası hidrojen bağları mevcuttur(Şekil 8) [21]



Şekil 8. Cu(C₇H₄FO₂)₂(C₁₀H₁₄N₂O)₂(H₂O)₂ Kompleksinin Moleküler Yapısı [Mn(C₇H₄FO₂)(C₁₂H₈N₂)₂(H₂O)]-(C₇H₄FO₂).3H₂O kapalı formülüne sahip komplekste Mn(II) katyonu şelat oluşturan iki 1,10-fenantrolin ligandının dört N atomu, monodentat bağlanan 4-florobenzoat anyonunun O atomu ve bir su molekülünün O atomu çarpık oktahedral geometri oluşturmuştur. Kompleksin yük dengesi koordine olmayan bir 4florobenzoat taafından sağlanmaktadır. Ayrıca yapıda koordine olmayan üç molekül su mevcuttur(Şekil 9) [22].



Şekil 9. [Mn(C₇H₄FO₂)(C₁₂H₈N₂)₂(H₂O)]-(C₇H₄FO₂).3H₂O Kompleksinin Moleküler Yapısı

 $[Mg(C_{10}H_8N_2).(H_2O)_4].(C_7H_4FO_2)_2$ başlıklı bileşik bir $[Mg(C_{10}H_8N_2)$ (H_2O) $4]^{2+}$ katyonu ve iki 4-flurobenzoat anyonundan oluşur. Katyonda, Mg(II) atomu 2,2-bipiridin ligandının iki azot atomu ve dört su molekülünün oksijen atomuyla bozulmuş bir oktahedral geometride koordine olmuştur. Kristalde, O — H^{....}O ve C — H^{....}O hidrojen bağları katyonları ve anyonları üç boyutlu bir supramoleküler ağ oluşturur(Şekil 10) [23].



Şekil 10. [Mg(C₁₀H₈N₂) (H₂O)₄].(C₇H₄FO₂)₂ Kompleksinin Moleküler Yapısı

Başlıktaki bileşik, [Cu(C₂H₈N₂)(H₂O)₂].(C₇H₄FO₂)₂, bir mononükleer kompleksdir. Bir kristalografik inversiyon merkezinde bulunan Cu(II) atomu, hafif çarpık bir oktahedral geometri oluşturmak üzere iki etilendiamin ligandından dört N atomu ve iki su molekülünden iki O atomu tarafından koordine olmuştur. Etilendiamin ligandlarının tüm azot atomları, su molekülleri ve 4-florobenzoat anyonlarındaki tüm O atomları, hidrojen bağlı üç boyutlu bir ağ oluşturmaktadır(Şekil 11) [24].



Şekil 11. [Cu(C₂H₈N₂)(H₂O)₂].(C₇H₄FO₂)₂ Kompleksinin Moleküler Yapısı

Yapıda Cu(II) atomu çevresinde kare piramit koordinasyon geometrisi oluşmuştur. Cu(II) atomu 1,10-fenantrolin ligandının iki N atomuyla ve 3-florobenzoat ligantlarından gelen iki oksijen atomu ve bir su molekülünün oksijen atomuyla koordinasyonunu tamamlamıştır. Ekvatoryal pozisyonda bulunan 1,10- fenantrolin ligandının iki azot atomuyla bakır atomu arasındaki bağ uzunlukları 2.008(3) and 2.019(3) A°, 3-florobenzoat ve su molekülünden gelen iki oksijen atomu ile bakır atomu arasındaki bağ uzunlukları sırasıyla 1.950(2) and 1.978(2) A° ve diğer 3-florobenzat oksijen atomu ile merkez metal atom arasındaki bağ uzunluğu 2.210 (2) A°'dur. Yapıda su molekülleri ve benzoat ligandları arasında O—H...O, C—H...O, C—H...F hidrojen bağları oluşmakta, π - π etkileşimleri kristal yapıyı daha kararlı hale getirmektedir(Şekil 12) [25].



Şekil 12. [Cu(C₇H₄FO₂)₂(C₁₂H₈N₂)(H₂O)] Kompleksinin Moleküler Yapısı [Co(C₇H₄FO₂)₂(C₁₂H₈N₂)(H₂O)] kompleksinde Co(II) atomu bir 3-florobenzoat ligandının iki oksijen atomu ve bir diğer 3-florobenzoat ligandının bir oksijen atomu, 1,10- fenantrolin ligandının iki N atomu ve bir su molekülünün oksijen atomuyla hafif bozunmuş oktahedral geometri oluşturmuştur. Yapıda molekül içi ve moleküller arası O—H[…]O hidrojen bağları meydana gelmektedir. Moleküller arası zayıf C—H[…]O, C— H[…]F hidrojen bağları oluşmakta ve yapıyı daha kararlı hale getiren aromatik halkalar arasında π - π etkileşimleri meydana gelmektedir(Şekil 13) [26].



Şekil 13. $[Co(C_7H_4FO_2)_2(C_{12}H_8N_2)(H_2O)]$ Kompleksinin Moleküler Yapısı Özbek ve ark. tarafından $[Co(3-fba)_2(na)_2(H_2O)_2]$, $[Ni(3-fba)_2(na)_2(H_2O)_2]$ kapalı formülüne sahip eş yapılı iki kompleks sentezlenmiştir. Kompleksler çarpık oktahedral geometriye sahiptir. Her bir komplekste metal atomları (Co(II), Ni(II)) iki 3-

florobenzoat anyonunun O atomu, iki nikotinamid ligandının N donör atomu ve iki su molekülünün O atomu ile koordine olmuştur(Şekil 14-15) [6].



Şekil 14. [Co(3-fba)₂(na)₂(H₂O)₂] Kompleksinin Moleküler Yapısı



Şekil 15. [Ni(3-fba)2(na)2(H2O)2] Kompleksinin Moleküler Yapısı

Özbek ve ark tarafından sentezlenen tetraaquabis(nikotinamid)kobalt(II) bis(2florobenzoat) monomer kompleksinde kobalt atomu simetri merkezinde bulunmaktadır. Kompleks kobalt atomuna bağlı iki nikotinamid ligandı, dört su molekülü ve koordine olunmamış iki 2-florobenzoat anyonundan oluşmuştur. Kobalt atomu ekvator konumunda bulunan dört oksijen atomu (O4, O5, O4' ve O5') ile bozulmuş kare düzlemde bulunmaktayken eksen pozisyonunda bulunan nikotinamid ligandlarının azot atomları ile hafif bozulmuş oktahedral geometrisini tamamlamaktadır. Karboksil grupları ile komşu benzen halkaları arasındaki dihedral açı 29.8 (3) °'dir. Kristal yapıda moleküller O-H^{...}O, N-H^{...}O ve N-H^{...}F hidrojen bağları vasıtasıyla üç boyutlu ağ oluşturmaktadır. Benzen ve piridin halkaları arasındaki π - π etkileşimleri kristal yapıyı dengede tutmaya yardımcı olmaktadır(Şekil 16) [27].



Şekil 16. $[Co(C_6H_6N_2O)_2(H_2O)_4](C_7H_4FO_2)_2$ Kompleksinin Moleküler Yapısı Şekil 17'de yapısı verilen kompleksde nikel atomu simetri merkezindedir. Kompleks nikel atomuna bağlı iki nikotinamid ligandı, dört su molekülü ve iki 2-florobenzoat anyonundan oluşmaktadır. Ni(II) katyonu iki nikotinamidin piridin halkasındaki N atomları ve dört su molekülü ile çarpık oktahedral geometri oluşturmaktadır(Şekil 17) [28].



Şekil 17. [Ni(C₆H₆N₂O)₂(H₂O)₄](C₇H₄FO₂)₂ Kompleksinin Moleküler Yapısı [Zn₂(C₇H₄FO₂)₄(C₆H₆N₂O)₂]·C₇H₅FO₂ formüllü binükleer Zn(II)'den oluşan kompleks iki 2-florobenzoat anyonunun iki karboksil grupları ve 2-florobenzoik asid ile köprü oluşturmuştur. İki köprü oluşturan 2-florobenzoat anyonları, bir şelatlaşan florobenzoat anyonu ve bir nikotinamid molekülü Zn katyonuna koordine olmuşlardır ve bozulmuş kare piramidal geometri oluşturmuşlardır. Diğer Zn katyonu ise iki köprü ve bir tek dişli 2-florobenzoat anyonları ve bir nikotinamid molekülü ile hafif bozulmuş tetrahedral geometri oluşturmaktadır (Şekil 18) Yapıda koordine olmayan 2-florobenzoik asid molekülü O-H^{...}O hidrojen bağı ile simetri merkezinde supramoleküler dimerler oluşturmaktadırlar. Moleküller arası N-H^{...}O hidrojen bağları üç boyutlu bir ağ oluşturmaktadırlar(Şekil 18) [29].



Şekil 18. [Zn₂(C₇H₄FO₂)₄(C₆H₆N₂O)₂]·C₇H₅FO₂ Kompleksin Moleküler Yapısı

Wang ve arkadaşları hidrotermal yöntemle $[Zn(C_7H_4FO_2)_2(C_5H_6N_2)_2]$ kompleksini sentezlemiş ve yapısını tek kristal XRD metodu ile aydınlatmışlardır. Yapıda asimetrik birim Zn katyonu, iki 2-florobenzoat ve iki piridin-2-amin ligandından oluşmakta ve tetrahedral koordinasyon geometri sergilenmektedir. Ligandların tümü tek dişlidir. Zn-O bağ uzunlukları 1.962 ve 1.976 Å ve piridin-2-amidin azot atomları ile Zn arasındaki mesafe ise 2.069 ve 2.056 Å olarak belirlenmiştir. Yapıda N-H^{...}O ve N-H^{...}F hidrojen bağları bulunmaktadır. Zayıf C-H^{...}O ve kuvvetli π - π etkileşimleri ile üç boyutlu ağda moleküller birbirine bağlanmaktadır. Yapı Şekil 19'daki gibidir(Şekil 19) [30].



Şekil 19. [Zn(C₇H₄FO₂)₂(C₅H₆N₂)₂] Kompleksin Moleküler Yapısı

Teflon tabanlı paslanmaz çelik hazneli parr reaktör kullanılarak, solvotermal yöntemle elde edilen kadmiyum *o*-florobenzoatın 2,2-bipiridin kompleksinin yapısında Cd atomu çevresindeki koordinasyon, bidentat şelat oluşturmuş 2,2-bipiridin ligandının azot atomları, iki 2-florobenzoat anyonundan ve bir su ligandından gelen beş oksijen atomu ile hafif bozulmuş pentagonal bipiramid geometriye tamamlamaktadır (Şekil 20). Cd-N mesafeleri 2.355 Å ve 2.366 Å, Cd-O mesafeleri ise 2.321 Å 2.441 Å'dur. Koordinasyon su molekülü ile 2-florobenzoat anyonlarının oksijen atomları arasında hidrojen bağları oluşturmaktadır. Kompleks moleküller bu hidrojen bağları ile paralel zincirlerle bağlıdır. F ve O atomları arasında da zayıf hidrojen bağı etkileşimleri

olmaktadır. Bu hidrojen bağları aracılığıyla moleküller üç boyutlu ağda birbirlerine bağlanmaktadır(Şekil 20) [31].



Şekil 20. [Cd(C₁₀H₈N₂)₂(2-F-C₆H₄COO)₂(H₂O)] Kompleksin Moleküler Yapısı Zhang ve Ye tarafından solvotermal yöntemle [Pb(C₇H₄FO₂)₂(C₁₂H₈N₂)₂(H₂O)_{0.5}].2H₂O kompleksi elde edilmiş ve yapısı aydınlatılmıştır. Kompleksin yapısında Pb(II) atomu bidentat şelat oluşturmakta iki 1,10-fenantrolinin dört oksijen atomu ile iki 2-florobenzoatın iki oksijen atomu ve 0,5 mol su ile koordine olmuştur. Kristal yapıda O-H^{...}O, C-H^{...}F ve C-H^{...}O hidrojen bağları komplekste moleküller birbirine bağlamaktadır. Triklinik sistemde kristallenmiş bileşiğin birim hücre parametreleri ise a=9.833, b=11.568, c=15.766 Å, a=81.11, $\beta=77.23$, $\gamma=86.20^{\circ}$ V=1727.0 Å³, tür(Şekil 21) [32].



Şekil 21. [Pb(C₇H₄FO₂)₂(C₁₂H₈N₂)₂(H₂O)_{0.5}].2H₂O Kompleksin Moleküler Yapısı [Pb(C₇H₄FO₂)₂(C₁₂H₈N₂)₂].2H₂O formüllü bileşiğinin yapısı Zhang tarafından aydınlatılmıştır. Pb(II) atomu iki fenantrolin ligandının dört azot atomu ile bidentat şelat oluşturmakta ve iki 2-florobenzoat anyonunun dört oksijen atomu ile düzensiz polihedral koordinasyon sergilemektedir. İki fenantrolin ligandı arasındaki açı 89.9°'dir. Düzlemler arası mesafe yaklaşık olarak 3.44 Å'dür. Komşu fenantrolin ligandları arasında etkileşimler gözlenmektedir. Kristal yapıda O-H^{...}O, O-H^{...}F ve C-H^{...}O hidrojen bağları kompleks molekülleri birbirine bağlamakta koordinasyona girmeyen su molekülü supramoleküler ağ oluşturmaktadır. Birim hücre paramatreleri ise *a*= 11.406, *b*= 12.510, *c*=13.771 Å, α =95.11, β =114.39, γ =101.72°, *V*=1719.0 Å³;tür(Şekil 22) [33].



Şekil 22. [Pb(C₇H₄FO₂)₂(C₁₂H₈N₂)₂].2H₂O Kompleksin Moleküler Yapısı

Zhang tarafından solvotermal metotla sentezlenen $Pb(C_7H_4O_2F)_2(C_{10}H_8N_2)$ formüllü komplekste, her Pb atomu 2,2'-bipiridin ligandının iki azot atomu ile bidentat bağlanarak şelat oluşturmuş ve iki o-florobenzoik asid anyonlarının iki oksijen atomu ile koordine olmuştur. PbN₂O₂ polihedronunda Pb-N= 2.521-2.637Å ve Pb-O= 2.313-2.515 Å'dur. Zincirler birbirine 2-florobenzoik asidin oksijen, flor ve 2,2'-bipiridinin H atomları arasında oluşan zayıf hidrojen bağları ile bağlanmıştır. Pb-O ve Pb...Pb ve hidrojen bağ etkileşimleri molekülleri üç boyutlu ağda birbirine bağlamaktadır(Şekil 23) [34].



Şekil 23. [Pb(C₇H₄O₂F)₂(C₁₀H₈N₂)] Kompleksin Moleküler Yapısı

Jin tarafından solvotermal metod kullanılarak sentezlenen {[Sr(C₇H₄FO₂)₂(H₂O)₂].H₂O}_n formüllü komplekse sahiptir. Sr atomu iki 2florobenzoat ligandlarından ve iki su molekülünden gelen altı oksijen atomu ve bir flor atomu ile koordine olmuştur. Florobenzoat ligandları köprü oluşturmuştur. Kompleks yapıda birim hücre parametreleri a= 12.515, b= 6.8232, c=19.489 Å, β =93.71, V=1660.7 Å³'tür. Polimerik zincirler O-H^{...}O hidrojen bağları ile bağlanmaktadır. Kompleksin yapısı Şekil 24'de verilmiştir(Şekil 24) [35].



Şekil 24. $[Sr(C_7H_4FO_2)_2(H_2O)_2].H_2O)]_n$ Kompleksin Moleküler Yapısı

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler; 4-florobenzoik asit, 3-florobenzoik asit, 2-florobenzoik asit (Fluka), 3-Hidroksipiridin(Merck), sodyum bikarbonat (Merck), nikel(II) sülfat hekzahidrat (Merck), kadmiyum (II) sülfat. 8/3hidrat (Merck), mangan(II)sülfat heptahidrat (Merck) alınıp herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanılmıştır.

2.2. Kullanılan Cihazlar

Elementel Analiz LECO, CHNS-932 elementel analiz cihazı ile ölçülmüştür. FT-IR spektrumları Perkin Elmer FrontierTM FT-IR Spektrometresi ile katı numunelerden 4000-600 cm⁻¹ aralığında ölçüm alınarak yapıldı. Bruker SMART BREEZE CCD diffraktometresi ile kristal yapılar belirlendi.

2.3. Komplekslerin Sentezi

Kompleks I

Sentez için ilk olarak 4-florobenzoik asidin sodyum tuzu için 0,01 mol 4-florobenzoik asit ve 0,01 mol sodyum bikarbonat 100 ml suda 60 °C'de karbondioksit tamamen uzaklaşıncaya kadar karıştırıldı. Daha sonra 0,005 mol MnSO₄.7H₂O 50 ml saf su içerisinde çözündü. Ayrı bir beherde 0,01 mol 3-hidroksipridin hazırlandı ve mangan sülfat çözeltisi üzerine süzülerek eklendi son olarak bu çözelti üzerine sodyum 4-florobenzoat süzülerek ilave edildi ve kristallenmesi için bırakıldı. Bir hafta sonunda açık sarı kristaller oluştu. **I** nolu kompleks olarak tanımlandı.

Kompleks II

Sentez için ilk olarak 4-florobenzoik asidin sodyum tuzu için 0,01 mol 4-florobenzoik asit ve 0,01 mol sodyum bikarbonat 100 mL suda 60 °C'de karbondioksit tamamen uzaklaşıncaya kadar karıştırıldı. Daha sonra 0,005 mol CdSO₄.8/3H₂O 50 mL saf su içerisinde çözündü. Ayrı bir beherde 0,01 mol 3-hidroksipiridin çözeltisi hazırlandı ve kadminyum sülfat çözeltisi üzerine süzülerek eklendi ve sodyum 4-florobenzoik asidin

tuzu süzülerek ilave edildi sonra kristallenmesi için bırakıldı. 5-6 gün sonunda krem rengi kristaller oluştu. **II** nolu kompleks olarak tanımlandı.

Kompleks III

Sentez için ilk olarak 3-florobenzoik asidin sodyum tuzu için 0,01 mol 3-florobenzoik asit ve 0,01 mol sodyum bikarbonat 100 ml suda 60 °C'de karbondioksit tamamen uzaklaşıncaya kadar karıştırıldı . Daha sonra 0,005 mol 3CdSO₄.8H₂O 50 ml saf su içerisinde çözündü. Ayrı bir beherde 0,01 mol 3-hidroksipridin (çözeltisi hazırlandı ve kadminyum sülfat çözeltisi üzerine süzülerek eklendi daha sonra sodyum 3-florobenzoat süzülerek ilave edildi. Kristallenmesi oda sıcaklığında bırakıldı. Bir hafta sonunda krem rengi kristaller oluştu. **III** nolu kompleks olarak tanımlandı.

Kompleks IV

Sentez için ilk olarak 2-florobenzoik asidin sodyum tuzu için 0,01 mol 2florobenzoikasit ve 0,01mol sodyum bikarbonat 100 mL suda 60 °C'de karbondioksit tamamen uzaklaşıncaya kadar karıştırıldı. Daha sonra 0,005 mol NiSO₄.7H₂O 50 ml saf su içerisinde çözündü ve ayrı bir beherde 0,01 mol 3-hidroksipiridin çözeltisi hazırlandı ve süzülerek nikel sülfat çözeltisi üzerine eklendi ardından sodyum 2-florobenzoat süzülerek nikel sülfat çözeltisi üzerine eklendi ve kristallenmesi için bırakıldı. 4-5 gün sonunuda yeşil kristaller oluştu. **IV** nolu kompleks olarak tanımlandı.

2.4. Komplekslerin Antimikrobiyal Aktivitenin Belirlenmesi

X- ışını difraktometrsi ile yapısı aydınlan dört yeni kompleksin agar kuyucuk difüzyon yöntemi kullanılarak antibakteriyel etkileri araştırılmıştır. Bakteri olarak gram negatif Pseudomonas aeruginosa (ATCC 27853), Klebsiella pneumoniae (ATCC 4352), ve Escherichia coli (ATCC 25922), gram pozitif Staphylococcus aureus (ATCC) 6538) kullanılmıştır. Mikrobiyolojik Cevre Koruma firmasından temin edilen mikroorganizmalar Kafkas Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi araştırma laboratuarlarında çoğaltıldı. Besiyeri olarak Mueller Hinton Agar (MHA), kullanıldı. İlk olarak Mueller Hinton Broth (MHB) içerisinde stoklardan alınan bakterilerin aktivasyonu 24 saat 37 °C'lik inkübasyon süresince sağlandı. 0,5 McFarland standardı ile standardize edilen bakteriler steril olarak hazırlanan petri kutularına ekimi yapıldı.

Bakteri aşılanan petri kaplarına steril edilmiş cam çubuk yardımı ile 4 mm çapında kuyucuklar açıldı. Sentezlenen komplekslerden 0,05 g alınarak 5 ml DMSO'te çözünerek homojen çözeltiler hazırlandı ve otomatik pipet yardımı ile 4 mm çapında açılmış olan kuyucuklara stoklardan 50 μ L olarak enjekte edildi. İnhibisyon zon çaplarının belirlenmesi için 18-24±2 saat süre ile 37±1 °C de inkübe edildi [37–40]. İnkübasyon zon çapları mm olarak ölçüldü.



3. BULGULAR

3.1. [Mn(4-Florobenzoat)₂(H₂O)₂]_n Kompleksi (I)

Elementel Analiz:

Tablo 1. Kompleks I'in elementel analiz verileri

Kompleks	Renk	Elementel Analiz		liz
		Deneysel-Teorik (%)		. (%)
		С	Н	Ν
$[Mn(C_7H_4FO_2)_2(H_2O)_2]_n(I)$	Açık sarı	43.32-45.55	3.64-3.28	

Yapı Özellikleri

Deneysel veriler Ek Tablo 1'de verilmiştir. Başlıktaki bileşiğin asimetrik birimi Şekil 1'de gösterilmektedir. Polimerik kompleksin kristal yapısında, Mn atomu bir simetri merkezine yerleşmiştir dört 4-florobenzoat anyonu ve iki su molekülü tarafından koordine olmuştur. Dört 4-florobenzoat anyonu Mn atomlarını köprüleyerek polimerik bir yapı oluşturur (Şekil 25 ,26 ve 27). Her bir Mn atomun etrafındaki bazal düzlemdeki dört simetriye bağlı karboksilat O atomu, hafifçe çarpık bir kare-düzlemsel düzenleme oluştururken, hafif çarpık oktahedral koordinasyon, su moleküllerinin eksenel pozisyonlardaki iki simetriye bağlı O atomu ile tamamlanır (Ek Tablo 2). Mn1 ••• Mn1i [Simetri kodu: (i) -x, $y + \frac{1}{2}$, $+z + \frac{1}{2}$] mesafe 4.982 (19) Å. Ortalama Mn-O bağ uzunluğu 2.1785 (13) Å'dir (Ek Tablo 3).



Şekil 25. I Kompleksin Asimetrik Birimde X-ışını Yapısı



Şekil 26. I Kompleksinin Kısmi Polimerik Yapısı



Şekil 27. I Kompleksinin Polimerik Yapısı

3.2. [Cd₂(4-Florobenzoat)₄(3-Hidroksipridin)₄] Kompleksi (II)

Elementel Analiz:

Tablo 2. Kompleks II'nin elementel analiz verileri

Kompleks	Renk	Elementel Analiz		liz
		Dene	ysel-Teorik	(%)
		С	Η	Ν
$[Cd_2(C_7H_4FO_2)_4(C_5H_5NO)_4] (II)$	Krem rengi	50.14-49.6	3.20-3.12	4.93-4.82

Yapı Özellikleri

Deneysel veriler Ek Tablo 4'de verilmiştir. Dinükleer bileşiğinin asimetrik birimi, molekülün bir yarısını içermektedir (Şekil 28). Metal atomu iki 4-florobenzoat anyonundan iki karboksilat grubu ile şelat oluşturmaktadır ve iki 2-hidroksipiridin molekülü ile koordine olmaktadır; bitişik 4-florobenzoat anyonundan bir karboksilat O

atomu düzensiz yedi koordinasyon geometrisini tamamlayarak Cd atomları arasında köprü oluşturur (Şekil 28).



Şekil 28. Çift Çekirdekli II Kompleksinin Asimetrik Biriminin X-ışını Görüntüsü



Şekil 29. II Kompleksinin Molekül Yapısı



Şekil 30. II Kompleksinin Hidrojen Bağı Etileşimleri

3.3. [Cd₂(3-Florobenzoat)₄(3-Hidroksipridin)₄] Kompleksi (III) Elementel Analiz:

Tablo 3. Kompleks III'ün elementel analiz verileri

Kompleks	Renk	Elemental Analiz		liz
		Deney	sel-Teorik	(%)
		С	Н	Ν
$[Cd_2(C_7H_4FO_2)_4(C_5H_5NO)_4]$	(III) Krem rengi	49.20-49.60	3.02-3.12	4.75-4.82

Yapı Özellikleri

Deneysel veriler Ek Tablo 5'de verilmiştir. Çift çekirdekli bileşiğinin asimetrik birimi, molekülün yarısını içermektedir (Şekil 31). Metal atomu iki 3-florobenzoat anyonundan iki karboksilat grubu ile şelat oluşturmaktadır ve iki 3-hidroksipiridin molekülüyle koordine olmaktadır; bitişik 3-florobenzoat anyonundan bir karboksilat O atomu ile yedi koordinasyon geometrisini tamamlayarak Cd atomları arasında köprü oluşturmaktadır (Şekil 31).



Şekil 31. Dinükler III Kompleksinin Asimetrik Görüntüsü



Şekil 32. III Kompleksinin Molekül Yapısı



Şekil 33. III Kompleksinin Moleküller Arası Hidrojen Bağı Etkileşimleri

3.4. [Ni(2-Florobenzoat)₂(3-Hidroksipiridin)₂(H₂O)₂] Kompleksi (IV) Elementel Analiz:

Tablo 4. Kompleks IV'ün elementel analiz verileri

Kompleks	Renk	Elemental Analiz		
		Deneysel-Tee	orik (%)	
		С	Η	Ν
$[Ni(C_7H_4FO_2)_2(C_5H_5NO)_2(H_2O)_2] (IV)$	Yeşil	50.89-51.19	3.54-3.94	4.25-4.97

Yapı Özellikleri

Deneysel veriler Ek Tablo 6'da verilmiştir. Ni merkezli kompleksin asimetrik birimi, kompleks molekülün bir yarısını içerir (Şekil 34). Metal atomu simetri merkezine yerleşmiştir (Şekil 35). Molekül, iki adet 2-florobenzoat ve iki adet 3-hidroksipiridin ligandı ve iki adet koordine olmuş su molekülü içerir. Yapıdaki ligandların hepsi monodentattır. Ni atomunun etrafındaki ekvator düzlemde dört O atomu hafif çarpık bir kare düzlemsel yapı oluşturur, eksenel pozisyonda koordine olan iki 3-hidroksipiridinin N atomları hafif çarpık oktahedral koordinasyonu tamamlar (Şekil 36).



Şekil 34. Asimetrik Birimde IV Molekülünün X-ışını Yapısı



Şekil 36. IV Kompleksinin Hidrojen Bağı Geometrisi

FT-IR Spektroskopisi Sonuçları

Sentezlenen bileşiklerin IR spektrumlarının fonksiyonel gruplara ait pikler Tablo 5'de verilmiştir. Ayrıca sentezlenen komplekslerin Ek'de Ek şekil 37'de FT-IR spektumları verilmiştir.

Komplekslerin yapısındaki su moleküllerinin O-H grubundan oluşan pikler 3600-3300 cm⁻¹ aralığında kaydedilmiştir. Komplekslerde (O-H) gerilme değerleri sırasıyla 3378 cm⁻¹ (1), 3290 cm⁻¹ (2), 3149 cm⁻¹ (3), 3482 cm⁻¹ (4)'de gözlemlenmektedir.

Piridin halkaları C-N grupları için absorpsiyon bantları 1089 cm⁻¹ (2), 1050 cm⁻¹ (3), 1053 cm⁻¹ (4)'de görülmektedir.

Metal (II) *p-/o-/m-florobenzoik* asit kompleksleri 3-hidroksipiridin komplekslerini incelediğimizde Komplekslerin karbonil grubu COO- asimetrik ve simetrik titreşimleri sırasıyla 1531-1389 cm⁻¹ (1), 1540-1456 cm⁻¹ (2), 1537-1386 cm⁻¹ (3), 1547-1393 cm⁻¹'de gözlemlenmektedir.

Me-O titreşimleri sırasıyla 610 cm⁻¹ (**1**), 616 cm⁻¹ (**2**), 640 cm⁻¹ (**3**), 645 cm⁻¹ (**4**) olarak gözlemlenmektedir. Me-N bağlarını gösteren titreşimler 600 cm⁻¹ altında görülmesi ve cihazımızın 4000-600 cm⁻¹ aralığını kaydetmesinden dolayı tespit edilememiştir.

GRUPLAR	Ι	II	III	IV	
v(OH)	3600	3600	3600	3600	
. ,	3000	3000	3000	3000	
v(C=C) _{halka}	1605	1600	1601	1582	
$v(\text{COO}^{-})_{as}$	1531	1540	1537	1547	
$v(\text{COO})_{s}$	1389	1456	1386	1393	
Δv	142	84	151	154	
v(C-N) _{py}		1089	1050	1053	
2-, 3- ve 4-					
disubstitue	856	863	765	748	
benzen					
v(M-O)	610	616	645	645	

Tablo 5. Metal(II) 2-, 3- ve 4-florobenzoat nikotinamid komplekslerinin IR spektrum verileri

Komplekslerin Antibakteriyel Etkinlikleri

Komplekslerin antibakteriyel uygulamaları agar kuyucuk disk difüzyon metodu kullanılarak yapılmış oluşan inkübasyon zon çapları görüntülenmiş ve zon çapları cetvel ile milimetre olarak ölçülmüştür. Bakterilerin zon görüntüleri Şekil 37'de ve zon çapları Tablo 6'da verilmiştir.



Şekil 37. Bakterilerin Zon Görüntüleri

	Bakteriler					
Kompleksler	P. Aeruginosa	K. pneumoniae	E. coli	S. aureus		
Ι	9					
II	30	26	28	31		
III	30	30	26	30		
IV	8			10		

Tablo 6. Komplekslere ait antibakteriyel zon çapları (mm)

Sentezlenen komplekslerin antimikrobiyal etkileri incelenmiş ve zon çapları Tablo 6'da verilmiştir. Zon çaplarına baktığımızda *Pseudomonas aeruginosa*, *Klebsiella pneumoniae*, *Escherichia coli* ve *Staphylococcus aureus* bakterilerine karşı her kompleksin farklı etki gösterdiği görülmektedir.

Koplekslerin bakteri etkinliklerini incelediğimizde sentezlediğimiz tüm komplekslerin *Pseudomonas aeruginosa* 'ya karşı antibakteriyel etki gösterdiği görülmektedir.

Klebsiella pneumoniae'ya ve *Escherichia coli*'ya karşı sadece **II** ve **III** kompleksinin etkili olduğu görülmektedir.

Staphylococcus aureus karşı **II, III ve IV** kompleksinin antibakteriyel etki gösterdiği görülmektedir.



4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada dört adet kompleks ilk defa sentezlenmiştir. Sentezlerde 4-Florobenzoik asit, 3-Florobenzoik asit, 2-Florobenzoik asit, 3-Hidroksipridin ve metal olarak Cd(II), Ni(II) ve Mn(II) kullanılmıştır. Sentezlenen kompleksler:

$[Mn(C_7H_4FO_2)_2(H_2O)_2]_n$	(I)	1:22
$[Cd_2(C_7H_4FO_2)_4(C_5H_5NO)_4]$	(II)	2:4:4
$[Cd_2(C_7H_4FO_2)_4(C_5H_5NO)_4]$	(III)	2:4:4
$[Ni(C_7H_4FO_2)_2(C_5H_5NO)_2(H_2O)_2]$	(IV)	1:2:2:2

Sentezlenen dört kompleksin yapısı X-ışını kırınımı(X-Ray) yöntemi ile aydınlatılmıştır ve elemental analiz ve FT-IR spektroskopisi yöntemleri ile desteklenmiştir.

Yapısı aydınlatılan komplekslerin *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 27853), *Klebsiella pneumoniae* (ATCC 4352), ve *Escherichia coli* (ATCC 25922), gram pozitif *Staphylococcus aureus* (ATCC) 6538) bakterilerine karşı antimikrobiyal aktiviteleri tespit edilmiştir.

X-ışını kırınımı ile aydınlatılan polimerik yapılı **I** kompleksi 3-hidroksibenzoik asit koordinasyona girmemiş ve 4-florobenzoat, Mn atomları arasında köprü oluşturmuştur polimerik yapı oluşturmuştur.

II ve **III** kompleksleri çift çekirdekli olup benzer bir koordinasyon yapısı sergilemektedir. Aynı metal merkezli yapılar arasında ki tek farklılık **II** kompleksinde ana ligand 4- florobenzoik asit, **III** kompleksinde ise ana ligand 3-florobenzoik asit olmasıdır.

IV kompleksi tek çekirdekli Ni atomu, 2-florobenzoat ve 3-hidroksipiridinden oluşmaktadır.

X-ışını kırınımı sonuçlarını, FT-IR spektroskopisi ve elemental analiz sonuçları da desteklemektedir.

Komplekslerin antibakteriyel etkinliklerine baktığımızda;

I kompleksi sadece *Pseudomonas aeruginosa*'ya karşı zayıf antibakteriyel özellik gösterdiği, II ve III komplekslerinin *Pseudomonas aeruginosa*, *Klebsiella pneumoniae*, ve *Escherichia coli* ve *Staphylococcus aureus* karşı çok iyi derecede antibakteriyel özellik gösterdiği, IV kompleksi ise *Pseudomonas aeruginosa* ve *Staphylococcus aureus* bakterilerine karşı zayıf antibakteriyel özellik göstermektedir (Tablo 7) [41].

	Bakteriler					
Kompleksler	P. Aeruginosa	K. pneumoniae	E. coli	S. aureus		
I	+		7 - 7	-		
II	+++	+++	+++	+++		
ш	+++	+++	+++	+++		
IV	+		-	+		
Zon Çapı: (-) 6 mm; (+) 6–15 mm; (++) 15–20 mm;(+++) 20–25 mm.						

Tablo 7. Komplekslerin Antibakteriyel Etkinlikleri [40].

Sonuç olarak yapısı aydınlatılan komplekslerden **II** ve **III**'ün çok iyi bir antibakteriyel etkiye sahip olduğu görülmüştür. Bu komplekslerin antibakteriyel etkinliklerinin yaygın klinik patojen bakterilere karşı kullanılan antibiyotiklere alternatif olabileceği düşünülmektedir. Bakterilerin antibiyotiklere karşı hızla direnç kazanması bilim dünyasını sürekli olarak yeni nesil antibiyotik üretimine zorlamaktadır. **II** ve **III** kompleksleri bakterilere karşı göstermiş olduğu direnç karşısında ileri düzeyde klinik araştırmalarda kullanılabileceğini düşünmekteyiz.

5. KAYNAKLAR

- Feyizoglu (abdullayev), A., Altun, Ö., Türkyilmaz, M. (2016). Karboksilli asitlerin ve karboksilatlarln sentezi, özellikleri ve uygulama alanlarının incelenmesi. Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 3(1), 39–46.
- [2] Conte, L., Napoli, M., Gambaretto, G. P., Carlini, F. M., Bonini, D. (1998). p-Fluorobenzaldehyde and p-fluorobenzoic acid by oxidation of p-fluorobenzyl derivatives. Journal of Fluorine Chemistry, 87(1), 19–23.
- [3] Casanovas, B., Font-Bardia, M., Speed, S., Salah El Fallah, M., Vicente, R.
 (2018). Field-Induced SMM and Visible/NIR-Luminescence Behaviour of Dinuclear Ln(III) Complexes with 2-Fluorobenzoate. European Journal of Inorganic Chemistry, 18, 1928–1937.
- [4] Li, X., Zhang, Z.-Y. (2006). Synthesis, structure and luminescence properties of two novel lanthanide complexes with 2-fluorobenzoic acid and 1,10phenanthroline. Journal of Coordination Chemistry, 59(16), 1873–1882.
- [5] Li, Y.-G., Jiang, Q.-B., Cheng, K., Yan, H., Zhu, H.-L. (2009). Syntheses and Structural Characterization of Four New Silver(I) Complexes with the N,N '(O)bidentate Bridging Ligands. Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie, 635(15),2572-2578.
- [6] Ozbek, F. E., Sertcelik, M., Yuksek, M., Kucukoz, B., Elmali, A., Sahin, E. (2019). Two new potential optical materials: Co(II) and Ni(II) 3-fluorobenzoate complexes with pyridine-3-carboxamide. Journal of Coordination Chemistry, 72(5–7), 786–795.
- [7] Monteiro, J. H. S. K. ,de Bettencourt-Dias, A., Mazali, I. O., Sigoli, F. A. (2015).The effect of 4-halogenobenzoate ligands on luminescent and structural properties

of lanthanide complexes: experimental and theoretical approaches. New Journal of Chemistry, 39(3), 1883–1891.

- [8] Huq, F., Tayyem, H., Beale, P., Yu, J. Q. (2007). Studies on the activity of three palladium(II) compounds of the form: Trans-PdL2Cl2 where L=2hydroxypyridine, 3-hydroxypyridine, and 4-hydroxypyridine. Journal of Inorganic Biochemistry, 101(1), 30–35.
- [9] Huq, F., Daghriri, H., Yu, J. Q., Beale, P., Fisher, K. (2004). Studies on the synthesis and characterization of four trans-planaramineplatinum(II) complexes of the form trans-PtL(NH₃)CL₂ where L = 2-hydroxypyridine, 3-hydroxypyridine, imidazole, and imidazo(1,2-α)pyridine. European Journal of Medicinal Chemistry, 39(8), 691–697.
- [10] Chowdhury, M. A., Huq, F., Abdullah, A., Beale, P., Fisher, K. (2005). Synthesis, characterization and binding with DNA of four planaramineplatinum(II) complexes of the forms: trans-PtL₂Cl₂ and [PtL₃Cl]Cl, where L=3-hydroxypyridine, 4-hydroxypyridine and imidazo(1,2-α)pyridine. Journal of Inorganic Biochemistry, 99(5), 1098–1112.
- [11] García Liñares, G., Parraud, G., Labriola, C., Baldessari, A. (2012). Chemoenzymatic synthesis and biological evaluation of 2- and 3-hydroxypyridine derivatives against Leishmania mexicana. Bioorganic, Medicinal Chemistry, 20(15), 4614–4624.
- [12] Mobinikhaledi, A., Forughifar, N., Shariatzadeh, S. M., Fallah, M. (2006).
 Synthesis and antibacterial activity of some N-(3-hydroxy-2pyridyl) benzamides.
 Heterocyclic Communications, 12(6), 427–430.

- [13] Yilmaz, V. T., Hamamci, S., Gumus, S., Büyükgüngör, O. (2006). Syntheses, IR spectra, thermal analyses, crystal structures, luminescence properties and DFT calculations of two silver–saccharinato complexes with 2-(dimethylaminomethyl)-3-hydroxypyridine and N-(2-aminoethyl)pyrrolidine. Journal of Molecular Structure, 794(1), 142–147.
- [14] Zhou, F.-F., Zhang, B.-S. (2009). catena-Poly[[diaquacobalt(II)]-bis(mu-4fluorobenzoato-kappa O-2:O ')]. Acta Crystallographica Section E, 65, 587-588.
- [15] Necefoglu, H., Ozbek, F. E., Ozturk, V., Tercan, B., Hokelek, T. (2011).
 Poly[[diaquamanganese(II)]-bis(mu-4-fluorobenzoato-kappa O-2:O ')]. Acta Crystallographica Section E, 67, 1003-1004.
- [16] Necefoglu, H., Ozbek, F. E., Ozturk, V., Adiguzel, V., Hokelek, T. (2012).
 Aquabis(4-fluorobenzoato-kappa O)bis(nicotinamide-kappa N-1)copper(II) nicotinamide hemisolvate trihydrate. Acta Crystallographica Section E, 68, 52-53.
- [17] Necefoglu, H., Ozturk, V., Ozbek, F. E., Adiguzel, V., Hokelek, T. (2011). trans-Diaquabis(4-fluorobenzoato-kappa O)bis(nicotinamide-kappa N-1)nickel(II). Acta Crystallographica Section E, 67, 1638-1639.
- [18] Necefoglu, H., Ozbek, F. E., Ozturk, V., Tercan, B., Hokelek, T. (2011). Bis(4-fluorobenzoato)-kappa O-2,O ';kappa O-(4-fluorobenzoic acid-kappa O)bis(nicotinamide-kappa N-1)copper(II). Acta Crystallographica Section E, 67, 887-888.
- [19] Hokelek, T., Caylak, N., Necefoglu, H. (2008). Bis(4-fluorobenzoato-kappa O-2,O ')bis-(nicotinamide-kappa N-1)zinc(II)monohydrate. Acta Crystallographica Section E, 64, 460-461.

- [20] Şahin, O., Büyükgüngör, O., Köse, D. A., Ozturkkan, E. F., Necefoglu, H. (2007).
 Diaqua-bis(4-fluoro-benzoato-кО)bis(nicotinamide-кN)cobalt(II).
 Acta
 Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications, 63(6), 243–245.
- [21] Necefoglu, H., Ozbek, F. E., Ozturk, V., Adiguzel, V., Hokelek, T. (2011). Diaquabis(N, N '-diethylnicotinamide-kappa N-1) bis(4-fluorobenzoato-kappa O) copper(II). Acta Crystallographica Section E, 67, 1164-1165.
- [22] Li, Y.-X., Zhang, B.-S., Wu, C.-S., Zheng, M., Lin, J.-L. (2011). Aqua(4fluorobenzoato-kappa O)bis(1,10-phenanthroline-kappa N-2,N ')manganese(II) 4fluorobenzoate trihydrate. Acta Crystallographica Section E, 67, 1853-1854.
- [23] Zhang, B.-S., Qiu, J.-P., Liu, L.-H., Xu, W. (2010). Tetraaqua(2,2 '-bipyridinekappa N-2,N')magnesium(II) bis(4-fluorobenzoate). Acta Crystallographica Section E-Structure Reports Online, 66, 1624-1625.
- [24] Li, Z. D., Tan, M. Y., Zhu, H. L. (2004). Diaquabis(ethylenediamine-kappa N-2,N ')copper(II) bis(4-fluorobenzoate). Acta Crystallographica Section E, 60, 1081– 1083.
- [25] Yin, X. (2011). Aquabis(3-fluorobenzoato-kappa O)(1,10-phenanthroline-kappa N-2,N ')copper(II). Acta Crystallographica Section E, 67, 564-565.
- [26] Wang, X.-H., Sun, L.-M. (2012). Aqua(3-fluorobenzoato-kappa O)(3-fluorobenzoato- kappa O-2,O ')(1,10-phenanthroline-kappa N-2,N ')cobalt(II).
 Acta Crystallographica Section E, 68, 16-17.
- [27] Ozbek, F. E., Tercan, B., Sahin, E., Necefoglu, H., Hokelek, T. (2009).
 Tetraaquabis(nicotinamide-kappa N-1)cobalt(II) bis(2-fluorobenzoate). Acta Crystallographica Section E, 65, 341-342.

- [28] Hokelek, T., Dal, H., Tercan, B., Ozbek, F. E., Necefoglu, H. (2009).
 Tetraaquabis(nicotinamide-kappa N-1)nickel(II) bis(2-fluorobenzoate). Acta
 Crystallographica Section E, 65, 1330-1331.
- [29] Hokelek, T., Yilmaz, F., Tercan, B., Ozbek, F. E., Necefoglu, H. (2009). Bis(mu-2-fluorobenzoato-1:2 kappa O-2:O ')(2-fluorobenzoato-1 kappa O-2,O ')(2fluorobenzoato-2 kappa O)dinicotinamide-1 kappa N-1,2 kappa N-1-dizinc(II)-2fluorobenzoic acid (1/1). Acta Crystallographica Section E-Crystallographic Communications, 65, 1608-1609.
- [30] Wang, J.-Q., Zhang, Y.-W., Cheng, L. (2009). Bis(2-fluoro-benzoatoκO)bis-(pyridin-2-amine-κN1)zinc(II). Acta Crystallographica Section E, 65(8), 950-951.
- [31] Zhang, B.-S., Zeng, X.-R., Fang, X.-N., Huang, C.-F. (2005). Crystal structure of aqua(2,2'-bipyridine-N,N')bis(2-fluoro-benzoato)cadmium(II), Cd(H₂O)(C₁₀H₈N₂)(C₇H₄FO₂)₂. Zeitschrift für Kristallographie New Crystal Structures, 220(1–4), 151–152.
- [32] Ye, S.-F., Zhang, B.-S. (2009). Hemiaquabis(2-fluorobenzoato-kappa O-2,O ')bis(1,10-phenanthroline-kappa N-2,N ')lead(II) dihydrate. Acta Crystallographica Section E-Crystallographic Communications, 65, 936-937.
- [33] Zhang, B.-S. (2009). Bis(2-fluoro-benzoato-κ2O,O')bis-(1,10-phenanthrolineκ2N,N')lead(II) dihydrate. Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online, 65(10), 1167–1168.
- [34] Zhang, B.-S. (2006). Crystal structure of (2,2'-bipyridine-N,N)bis(2-fluorobenzoato)lead(II), Pb(C₇H₄O₂F)₂(C₁₀H₈N₂). Zeitschrift für Kristallographie New Crystal Structures, 221(1–4), 355–356.

- [35] Jin, Z.-N. (2011). catena-Poly[[[diaqua(2-fluorobenzoato-kappa(2) O,O ')strontium]-mu(3)-2-fluorobenzoato-kappa(5) O:O,O ':O ',F] monohydrate]. Acta Crystallographica Section E, 67, 440-441.
- [36] Kaur, A., Preet, S., Kumar, V., Kumar, R., Kumar, R. (2019). Synergetic effect of vancomycin loaded silver nanoparticles for enhanced antibacterial activity. Colloids and Surfaces B-Biointerfaces, 176, 62–69.
- [37] Mawnai, I. L., Adhikari, S., Dkhar, L., Tyagi, J. L., Poluri, K. M., Kollipara, M. R. (2019). Synthesis and antimicrobial studies of half-sandwich arene platinum group complexes containing pyridylpyrazolyl ligands. Journal of Coordination Chemistry, 72(2), 294-308.
- [38] Kolhe, N. H., Jadhav, S. S. (2019). Synthesis, characterization and biological activity of mixed ligands complexes of quinolin-8-ol and substituted chromones with Mn(II), Co(II), Ni(II) and Cu(II) metal ions. Research on Chemical Intermediates, 45(3), 973–996.
- [39] Lapasam, A., Banothu, V., Addepally, U., Kollipara, M. R. (2019). Synthesis, structural and antimicrobial studies of half-sandwich ruthenium, rhodium and iridium complexes containing nitrogen donor Schiff-base ligands. Journal of Molecular Structure, 1191, 314–322.
- [40] Al-Majidi, S. M. H. (2014). Synthesis of some new 4-oxo-thiazolidines, tetrazole and triazole derived from 2-SH-benzothiazole and antimicrobial screening of some synthesized. Journal of Saudi Chemical Society, 18(6), 893–901.

6. EKLER

Ek Tablo 1. I Kompleksinin Kristallografik Verileri

Kristal veri

Kimyasal formül	$C_{14}H_{12}F_2MnO_6$
M _A	369.18
Kristal sistemi, uzay grubu	Monoklinik, $P2_1/c$
Sıcaklık (K)	296
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	14.8150 (4), 6.6402 (5), 7.4294 (3)
β(°)	99.865 (3)
$V(\text{\AA}^3)$	720.06 (6)
Ζ	2
Işın Kaynağı	Mo K_{α}
$\mu (mm^{-1})$	0.97
Kristal boyutu (mm)	$0.16\times0.15\times0.11$
Veri Toplama	
Difaktometre	Bruker APEX-II CCD
Soğurma Düzeltimi	Multi-scan SADABS; Bruker, 2012
T_{\min}, T_{\max}	0.847, 0.885
Ölçülen,gözlenebilen [I> 2σ (I)] ve serbest yansıma sayısı	13480, 1475, 1373
R _{int}	0.034
$(\sin \theta / \lambda)_{max} (\text{\AA}^{-1})$	0.626
Aritma	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.032, 0.073, 1.14
Yansıma Sayısı	1475
Parametre sayısı	114
H-atomu saptanması	Bağımsız ve zorlanmış arıtım ile saptanan H atomu
$\Delta \rho_{\text{max}}, \Delta \rho_{\text{min}}$ (e Å ⁻³)	0.21, -0.28

Mn1—O2	2.1490 (12)	01—C1	1.267 (2)
Mn1—O1 ⁱ	2.1833 (13)	O2—C1	1.253 (2)
Mn1—O3	2.2032 (14)		
O2—Mn1—O1 ⁱ	94.95 (5)	O1 ⁱ —Mn1—O3	88.68 (6)
O2—Mn1—O1 ⁱⁱ	85.05 (5)	O1 ⁱⁱ —Mn1—O3	91.32 (6)
O2 ⁱⁱⁱ —Mn1—O3	94.04 (6)	02—C1—O1	123.61 (16)
O2—Mn1—O3	85.96 (6)		

Ek Tablo 2. I Kompleksinin Seçilen Geometrik Parametreleri (Å, °)

Simetri kodları: (i) x, -y+1/2, z-1/2; (ii) -x+1, y-1/2, -z+3/2; (iii) -x+1, -y, -z+1.

Ek '	Tablo	3.1	I Koi	nplek	sinin	Hidroj	en B	ağı	Geome	etrisi ((Å,	°)
------	-------	-----	-------	-------	-------	--------	------	-----	-------	----------	-----	----

D—H···A	<i>D</i> —Н	H···A	$D \cdots A$	D—H···A
O3—H31…O1 ^{iv}	0.84 (3)	2.00 (3)	2.8401 (19)	173 (3)
$O3$ — $H32$ ··· $O2^{v}$	0.79 (4)	2.25 (3)	2.995 (2)	158 (3)

Simetri kodlari: (iv) x, y=1, z; (v) x, -y=1/2, z=1/2.

Ek Tablo 4. II Kompleksinin Kristallografik Verileri

Kristal veri

Kimyasal formül	$C_{48}H_{36}Cd_2F_4N_4O_{12}\\$
MA	1161.61
Kristal sistemi, uzay grubu	Triklinik, P -1
Sıcaklık (K)	296
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	8.7635 (3), 11.8088 (4), 12.1645 (4)
α, β, γ (°)	93.866 (2), 110.079 (2), 98.280 (2)
$V(\text{\AA}^3)$	1160.74 (7)
Ζ	1
Işın Kaynağı	Mo K_{α}
$\mu (mm^{-1})$	1.00
Kristal boyutu (mm)	$0.17 \times 0.12 \times 0.09$
Veri Toplama	
Difaktometre	Bruker APEX-II CCD
Soğurma düzeltimi	Multi-scan SADABS; Bruker, 2012
T_{\min}, T_{\max}	0.568, 0.745
Ölçülen,gözlenebilen	17479, 4694, 4279
$[I > 2\sigma (I)]$ serbest yansıma sayısı	

0.034
0.626
0.029, 0.060, 1.16
4694
317
H-atom parametreleri sınırlandırılmış
0.41, -0.42

Ek Tablo 5 II Kompleksinin Secilen Geometrik Parametreleri	(Å º)
	\ <u>+</u> ,)

Cd1—O1	2.3027 (18)	Cd1—O2	2.5802 (19)
Cd1—O2 ⁱ	2.3254 (18)	O1—C1	1.251 (3)
Cd1—N2	2.327 (2)	O2—C1	1.257 (3)
Cd1—N1	2.328 (2)	O3—C8	1.258 (3)
Cd1—O4	2.3625 (19)	O4—C8	1.254 (3)
Cd1—O3	2.461 (2)		
O1—Cd1—O2 ⁱ	130.85 (7)	O1—Cd1—O3	85.32 (6)
O1—Cd1—N2	92.49 (7)	O2 ⁱ —Cd1—O3	143.67 (6)
O2 ⁱ —Cd1—N2	87.04 (7)	N2-Cd1-O3	95.74 (7)
O1—Cd1—N1	93.36 (7)	N1—Cd1—O3	87.01 (7)
O2 ⁱ —Cd1—N1	87.42 (7)	O4—Cd1—O3	53.81 (6)
N2—Cd1—N1	173.73 (7)	O1—Cd1—O2	52.78 (6)
O1—Cd1—O4	138.45 (7)	N2—Cd1—O2	87.36 (7)
O2 ⁱ —Cd1—O4	90.55 (7)	N1—Cd1—O2	94.37 (7)
N2-Cd1-O4	85.36 (7)	O4—Cd1—O2	166.84 (6)
N1—Cd1—O4	91.76 (7)	O3—Cd1—O2	138.10 (6)

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

Ek Tablo 6. II Kompleksinin Hidrojen Bağ Geometrisi (Å, °)

Ek Tablo 6. II Kompleksinin Hidrojen Bag Geometrisi (A, ⁵)						
<i>D</i> —Н	$H \cdots A$	$D \cdots A$	D—H···A			
0.82	1.92	2.727 (3)	168			
0.82	1.78	2.577 (3)	163			
0.93	2.39	3.314 (5)	172			
0.93	2.96	3.888 (3)	172			
	D—H 0.82 0.82 0.93 0.93	D—HH···A0.821.920.821.780.932.390.932.96	D —H $H \cdots A$ $D \cdots A$ 0.821.922.727 (3)0.821.782.577 (3)0.932.393.314 (5)0.932.963.888 (3)			

Simetri kodlari: (i) -x+1, -y+1, -z+1; (ii) x+1, y+1, z; (iii) -x, -y+1, -z+1; (iv) -x+2, -y+1, -z+1.

Kristal veriler	
Kimyasal formül	$C_{48}H_{36}Cd_2F_4N_4O_{12}\\$
M_A	1161.61
Kristal sistemi, uzay grubu	Triklinik, P -1
Sıcaklık (K)	296
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	10.2492 (2), 10.2769 (2), 12.0497 (3)
α, β, γ (°)	66.183 (2), 86.824 (3), 87.985 (3)
$V(\text{\AA}^3)$	1159.21 (4)
Ζ	1
Işın Kaynağı	Mo K_{α}
$\mu (\mathrm{mm}^{-1})$	1.00
Kristal boyutu (mm)	0.12 imes 0.10 imes 0.09
Veri Toplama	
Difaktometre	Bruker APEX-II CCD
Soğurma Düzeltimi	Multi-scan SADABS; Bruker, 2012
T_{\min}, T_{\max}	0.879, 0.905
Ölçülen,gözlenebilen [I> 2σ (I)] ve serbest yansıma sayısı	14282, 4582, 3795
R _{int}	0.053
$(\sin \theta / \lambda)_{max} (\text{\AA}^{-1})$	0.627
Arıtma	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.085, 0.184, 1.39
Yansıma sayısı	4582
Parametre sayısı	316
H-atomu saptanması	Bağımsız ve zorlanmış arıtım ile saptanan H atomu
$\Delta \rho_{\text{max}}, \Delta \rho_{\text{min}} \ (e \ \text{\AA}^{-3})$	1.49, -0.83

Ek Tablo 7. III Kompleksinin Kristallografik Verileri

Cd1—N2	2.313 (7)	Cd1—O4	2.637 (6)
Cd1—N1	2.316 (7)	01—C1	1.241 (10)
Cd1—O3	2.323 (6)	O2—C1	1.288 (10)
Cd1—O1	2.350 (6)	O3—C8	1.241 (10)
Cd1—O2 ⁱ	2.362 (6)	O4—C8	1.276 (11)
Cd1—O2	2.483 (6)		
N2—Cd1—N1	177.0 (3)	N2—Cd1—O2	91.3 (2)
N2—Cd1—O3	89.5 (2)	N1—Cd1—O2	91.6 (2)
N1—Cd1—O3	87.5 (2)	O1—Cd1—O2	53.5 (2)
N2—Cd1—O1	90.9 (2)	N2—Cd1—O4	88.2 (2)
N1—Cd1—O1	91.4 (2)	N1—Cd1—O4	90.1 (2)
O3—Cd1—O1	136.2 (2)	O3—Cd1—O4	52.0 (2)
N2—Cd1—O2 ⁱ	90.5 (2)	O1—C1—O2	119.0 (7)
N1—Cd1—O2 ⁱ	89.5 (2)	O3—C8—O4	121.0 (8)
$O3-Cd1-O2^{i}$	95.0 (2)		

Ek Tablo 8. III Kompleksinin Seçilen Geometrik Parametreleri (Å, °)

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

	Ek Tablo 9.	III Kompleksinin	Hidroien	Bağı	Geometrisi
--	-------------	-------------------------	----------	------	------------

P				
D—H···A	<i>D</i> —Н	$H \cdots A$	$D \cdots A$	D—H···A
$O5-H5A\cdots O4^{ii}$	0.82	2.00	2.715 (10)	146
O6—H6A…O4 ⁱⁱⁱ	0.82	2.00	2.720 (11)	147
C3— $H3$ ···O3 ⁱ	0.93	2.34	3.265 (12)	171
C6—H6····F2 ^{iv}	0.93	2.54	3.224 (18)	131

Simetri kodları: (i) -x+1, -y+1, -z+1; (ii) -x+2, -y+1, -z+1; (iii) -x+1, -y, -z+1; (iv) -x+2, -y, -z+1.

Ek Tablo 10. IV Kompleksinin Kristallografik Verileri

Kristal veriler	
Kimyasal formül	$C_{24}H_{22}F_2N_2NiO_8$
M _A	563.15
Kristal sistem	Tekklinik, $P2_1/n$
Sıcaklık (K)	296
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	7.2452 (2), 14.6204 (4), 11.2569 (3)
β(°)	102.203 (3)
$V(\text{\AA}^3)$	1165.47 (5)

Ζ	2
Işın Kaynağı	Mo K_{α}
$\mu (mm^{-1})$	0.90
Kristal boyutu (mm)	$0.10\times0.08\times0.07$
Veri Toplama	
Difaktometre	Bruker APEX-II CCD
Soğurma Düzeltimi	Multi-scan SADABS; Bruker, 2012
T_{\min}, T_{\max}	0.612, 0.745
Ölçülen,gözlenebilen [I> 2σ (I)] ve serbest	14346, 2376, 2154
yansıma sayısı	
R _{int}	0.035
$(\sin \theta / \lambda)_{max} (\text{\AA}^{-1})$	0.626
Arıtma	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.034, 0.071, 1.15
Yansıma sayısı	2376
Parametre sayısı	178
H-atomu saptanması	Bağımsız ve zorlanmış arıtım ile saptanan H atomu
$\Delta \rho_{\text{max}}, \Delta \rho_{\text{min}} \ (e \ \text{\AA}^{-3})$	0.25, -0.25

Ek Tablo 11. IV Kompleksinin Seçilen Geometrik Parametreler (Å, °)

	ı ,		
Ni1—O1	2.0306 (14)	01—C1	1.256 (2)
Ni1—O4	2.0902 (15)	O2—C1	1.250 (3)
Ni1—N1	2.0971 (16)		
O1—Ni1—O4	91.19 (6)	O4—Ni1—N1 ⁱ	91.18 (7)
O1 ⁱ —Ni1—O4	88.81 (6)	O4—Ni1—N1	88.82 (7)
O1—Ni1—N1 ⁱ	90.57 (6)	O2—C1—O1	124.77 (19)
O1 ⁱ —Ni1—N1 ⁱ	89.43 (6)		
Simatri Iraduu (i) u 1 u 1			

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

Ek Tablo 12. IV Kompleksinin Hidrojen Bağı Geometrisi (Å, °)

D—H···A	D—H	H···A	$D \cdots A$	D—H···A
O3—H3…O2 ⁱⁱ	0.82	1.92	2.727 (3)	168
O4—H41…O3 ⁱⁱⁱ	0.81 (3)	2.12 (3)	2.914 (3)	165 (3)
O4—H42…O2	0.79 (3)	2.00 (3)	2.750 (2)	159 (3)
C10—H10····O2 ⁱⁱ	0.93	2.59	3.259 (3)	129

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









ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler,

Adı Soyadı	: Murat DURMAN		

Doğum Yeri ve Tarihi : Kars 10/10/1985

Eğitim Durumu Lisans Öğrenimi

: Kafkas Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi

Bildiği Yabancı Diller : İngilizce

İş Deneyimi

Çalıştığı Kurumlar : Özel Yıldız Anadolu Lisesi, Özel Nazmi Arıkan Fen Bilimleri Anadolu Lisesi ve Özel Öğretim Kursu, 3D Beyaz Kalem Kişisel Gelişim Kursu