

T.C.

KAFKAS ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

**METAL 4-SİYANOBENZOATLARIN *N,N'*-DİETİLNİKOTİNAMİD
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİ**

Ömer AYDOĞDU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DANIŞMAN

Prof. Dr. Hacı NECEFOĞLU

TEMMUZ - 2017

KARS



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



**METAL 4-SİYANOBENZOATLARIN *N,N'*-DİETİLNİKOTİNAMİD
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİ**

Ömer AYDOĞDU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DANIŞMAN

Prof. Dr. Hacali NECEFOĞLU

**Bu Tez Çalışması Kafkas Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri
Koordinatörlüğü Tarafından 2016-FM-49 Numaralı Proje ile Desteklenmiştir.**

TEMMUZ - 2017

KARS

T.C. Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Öğrencisi Ömer AYDOĞDU'nun Prof. Dr. Hacali NECEFOĞLU'nun danışmanlığında yüksek lisans tezi olarak hazırladığı "**Metal 4-Siyanobenzoatların N,N'-Dietilnikotinamid Komplekslerinin Sentezi ve Özellikleri**" adlı bu çalışma yapılan tez savunması sınavı sonunda jüri tarafından lisans üstü eğitim öğretim yönetmeliği uyarınca değerlendirilerek oy birliği.....ile kabul edilmiştir.

18 / 07 / 2017

	Adı-Soyadı
Başkan	: Prof. Dr. Hacali NECEFOĞLU
Üye	: Yrd. Doç. Dr. F.Elif ÖZBEK
Üye:	: Yrd. Doç. Dr. Ümit YILDIKO

İmza

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../20.. gün ve/..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Doç. Dr. Özlem GÜRSOY KOL

Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Ömer AYDOĞDU

18.07.2017

ÖZET

(Yüksek Lisans Tezi)

METAL 4-SİYANOBENZOATLARIN *N,N'*-DİETİLNİKOTİNAMİD KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİ

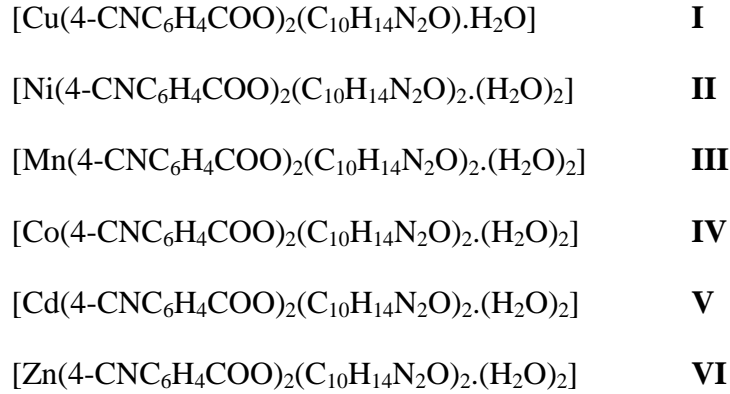
Ömer AYDOĞDU

Kafkas Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Hacali NECEFOĞLU

Bu çalışmada Bakır(II), Nikel(II), Mangan(II), Kobalt(II), Kadmiyum(II), Çinko(II), 4-siyanobenzoatların *N,N'*-Dietilnikotinamid ile altı adet kompleksleri ilk defa sentez edilmiştir. Komplekslerin yapıları elemental analiz ve FT-IR spektroskopisi, tek kristal X-ışını diffraktometresi yöntemleri kullanılarak aydınlatılmış ve komplekslerin ısıya dayanıklılıkları TGA, DTA yöntemiyle incelenmiştir.

İlk kez sentezlenen bu komplekslerin formüllerinin aşağıdaki gibi oldukları belirlenmiştir:



Anahtar kelimeler: 4-Siyanobenzoik asit, *N,N'*-Dietilnikotinamid, supramoleküler kompleksler, X ışını analiz yöntemi.

ABSTRACT

(M. Sc. Thesis)

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF METAL 4-CYANOBEZOATES COMPLEXES WITH *N,N'*-DIETHYLNİCOTİNAMİDE

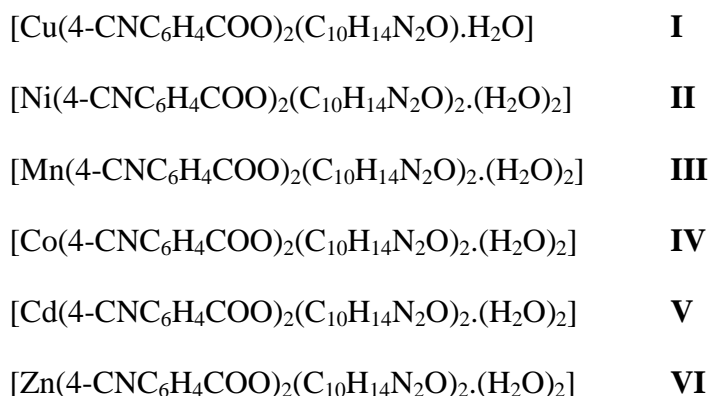
Ömer AYDOĞDU

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

Supervisor: Prof. Dr. Hacali NECEFOĞLU

Six new complexes of Copper(II), Nickel(II), Manganese(II), Cobalt(II), Cadmium(II), Zinc(II) 4-cyanobenzoates with *N,N'*-Diethylnicotinamide were first time synthesized in this study. Elemental analysis, X-ray, and FT-IR spectroscopy methods were used to elucidate the structures of these complexes. The thermal behaviour of the complexes also were investigated by TGA, DTA method.

The general formulas of the synthesized complexes are as follows:



Keywords: 4-Cyanobenzoic acid, *N,N'*-Diethylnicotinamide, supramolecular complexes, X-ray analysis.

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması Kafkas Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya Anabilim Dalı bünyesinde yüksek lisans tezi olarak hazırlanmıştır.

Kafkas Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde yüksek lisans tezimin araştırmalarını yapabilmem için gerekli imkanları sağlayan ve çalışmalarımın bütün aşamalarında bana yol gösteren değerli bilim insanı tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Hacali NECEFOĞLU'na

X Ray yapı analizlerinin aydınlatılmasında yardımlarını esirgemeyen sayın Prof. Dr. Tuncer HÖKELEK'e

Tez çalışmamın çeşitli aşamalarında yardımlarını esirgemeyen sayın hocalarım Yrd. Doç. Dr. F. Elif ÖZBEK'e, Yrd. Doç. Dr. Mustafa SERTÇELİK'e, Uzman Erbay KALAY'a

Kafkas Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne 2016-FM-49 Numaralı Projeye verdikleri desteklerinden dolayı

Yüksek lisans yapmış olduğum sürede benden yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen değerli arkadaşım Azer ÖZEN'e, Kenan GÖREN'e, ve Mehmet BAĞLAN'a teşekkür ederim.

Temmuz 2017

Ömer AYDOĞDU

İÇİNDEKİLER

ÖZET	ii
ABSTRACT	iii
ÖNSÖZ	iv
İÇİNDEKİLER	v
KISALTMALAR LİSTESİ	vi
ÇİZELGELER LİSTESİ	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ	viii
1.GİRİŞ	1
1.1. 4-Siyanobenzoik Asit Hakkında Genel Bilgiler.....	1
1.2. 4-Siyanobenzoik Asitin Metal Kompleksleri.....	2
1.3. Metal 4-Substituebenzoatların N,N'-Dietilnikotinamid Komplekslerinin Yapıları.....	23
2. MATERYAL VE METOT	28
2.1. Sentez	28
2.2. Metot.....	29
3. BULGULAR	30
3.1. Elemental Analiz.....	30
3.2. Infrared Spektrum.....	30
3.3. Komplekslerin Farklı Çözücülerdeki Çözünürlükleri.....	41
3.4. Termik Analiz.....	42
3.5. X-Ray Yapı Analizleri.....	55
4. SONUÇ VE TARTIŞMA	74
KAYNAKLAR	84

KISALTMALAR LİSTESİ

4-CNB	: 4-siyano benzoat anyonu
4-HCNB	: 4-siyano benzoik asit
TG	: Termogravimetri
TGA	: Termogravimetrik Analiz
DMF	: Dimetil Formamid
DMSO	: Dimetilsülfoksit
Me	: Metal
DENA	: N,N'- Dietilnikotinamid
phen	: 1,10-fenantrolin
Py	: Piridin
bipy	: bipyridin
ampy	: aminpiridin
pyrz	: pirazin
İNA	: İzonikotinamid
<i>a, b, c, α, β, γ</i>	: Birim Hücre Parametreleri
D_x	: Kristalin Yoğunluğu
Å	: Angström
°	: Derece
K	: Kelvin
°C	: Santigrad Derece
cm	: Santimetre
nm	: Nanometre
V	: Birim Hücre Biriminin Hacmi
Z	: Birim Hücredeki Asimetrik Birim Sayısı

ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge 1.	Sentezlenen komplekslerin elementel analiz verileri.....	30
Çizelge 2.	Sentezlenen komplekslerin IR verileri.....	41
Çizelge 3.	Sentezlenen komplekslerin farklı çözücülerdeki çözünürlükleri.....	42
Çizelge 4	I kompleksinin termal analiz verileri.....	44
Çizelge 5.	II kompleksinin termal analiz verileri.....	46
Çizelge 6.	III kompleksinin termal analiz verileri.....	48
Çizelge 7.	IV kompleksinin termal analiz verileri.....	50
Çizelge 8.	V kompleksinin termal analiz verileri.....	52
Çizelge 9.	VI kompleksinin termal analiz verileri.....	54
Çizelge 10.	I, V, VI kompleksinin kristal verileri.....	55
Çizelge 11.	I kompleksinin atomik koordinatları	56
Çizelge 12.	I kompleksinde bağ uzunlukları (Å)	59
Çizelge 13.	I kompleksinde bağ açıları (°)	60
Çizelge 14.	I kompleksinin hidrojen bağı geometrisi	62
Çizelge 15.	V kompleksinin atomik koordinatları	63
Çizelge 16.	V kompleksinde bağ uzunlukları (Å)	65
Çizelge 17.	V kompleksinde bağ açıları (°)	66
Çizelge 18.	V kompleksinin hidrojen bağı geometrisi	67
Çizelge 19.	VI kompleksinin atomik koordinatları.....	68
Çizelge 20.	VI kompleksinde bağ uzunlukları (Å).....	70
Çizelge 21.	VI kompleksinde bağ açıları (°).....	71
Çizelge 22.	VI kompleksinin hidrojen bağı geometrisi.....	73

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.	4-siyanobenzoik asidin yapısı ve atom numaralandırması.....	1
Şekil 2.	[Cd(4-CNB) ₂ (Py) ₂ (H ₂ O)] moleküler yapısı.....	2
Şekil 3.	[Mn(4-CNB) ₂ (phen)(H ₂ O) ₂] molekül yapısı.	3
Şekil 4.	[Mn(4-CNB) ₂ (H ₂ O) ₂] _n molekül yapısı.	4
Şekil 5.	[Co(4-CNB) ₂ (4,4'-bipy)(H ₂ O) ₂] _n kompleksinin yapı birimi	5
Şekil 6.	[Co ^{II} (4,4'-bipiridin)] yapı bloğu tarafından oluşturulan tek boyutlu ağı görünüşü.....	5
Şekil 7.	[Co ₂ (CNB) ₂ (H ₂ O) ₂] yapı birimi tarafından oluşturulmuş tek boyutlu hidrojen-bağ ağının görünüşü.....	6
Şekil 8.	4-siyanobenzoat ve köprü 4,4'-bipiridin ligandlarının oluşturdukları iki boyutlu ağı görünüşü	6
Şekil 9.	[Co(4-CNB) ₂ (phen)(H ₂ O) ₂] kompleksinin molekül yapısı	7
Şekil 10.	[Co(4-CNB) ₂ (3-ampy) ₂ (H ₂ O) ₂].2H ₂ O kompleksinin yapısı	8
Şekil 11.	[Co(C ₈ H ₄ NO ₂) ₂ (H ₂ O) ₂] _n kompleksinin molekül yapısı	9
Şekil 12.	{[Co ₂ (4-CNB) ₄ (4,4'-bipy) ₂].2H ₂ O.4DMF} _n kompleksinin kimyasal diyagramı.....	10
Şekil 13.	[Cu(4-HCNB) ₂ (4-CNB) ₂ (Py) ₂] kompleksinin molekül yapısı	11
Şekil 14.	{M[H(4-CNB) ₂] ₂ (Py) ₂ } (Me = Co, Ni) komplekslerinin molekül yapısı...11	
Şekil 15.	[Cu(4-CNB) ₂ (4-HCNB)(H ₂ O) ₂].2(4-HCNB) bileşiğinin asimetrik birimi.....	12
Şekil 16.	[Cu(4-CNB) ₂ (4-HCNB)(H ₂ O) ₂].2(4-HCNB) bileşiğinin yapısında asit dimerlerinin yerleşimi	12
Şekil 17.	[Cu(4-CNB) ₂ (3-ampy) ₂] _n kompleksinin simetrik birimi.....	13
Şekil 18.	[Cu(2,2'-bipy)(H ₂ O)(4-CNB) ₂] _n kompleksinin asimetrik birimi.....	14
Şekil 19.	[Cu(phen)(H ₂ O)(4-CNB) ₂].H ₂ O kompleksinin asimetrik birimi.....	14
Şekil 20.	[CuCl(4-CNB)(phen)(H ₂ O)].H ₂ O kompleksinin asimetrik biriminin görünüm	15
Şekil 21.	[Cu(4-CNB) ₂ (4,4'-bipy)] _n kompleksinin asimetrik biriminin görünümü	16
Şekil 22.	[La ₂ (4-CNB) ₆ (phen) ₂ (H ₂ O) ₆] kompleksinin molekül yapısı	17
Şekil 23.	[Ln ₂ (4-CNB) ₆ (phen) ₂ (H ₂ O) ₂] kompleksinin molekül yapısı	17

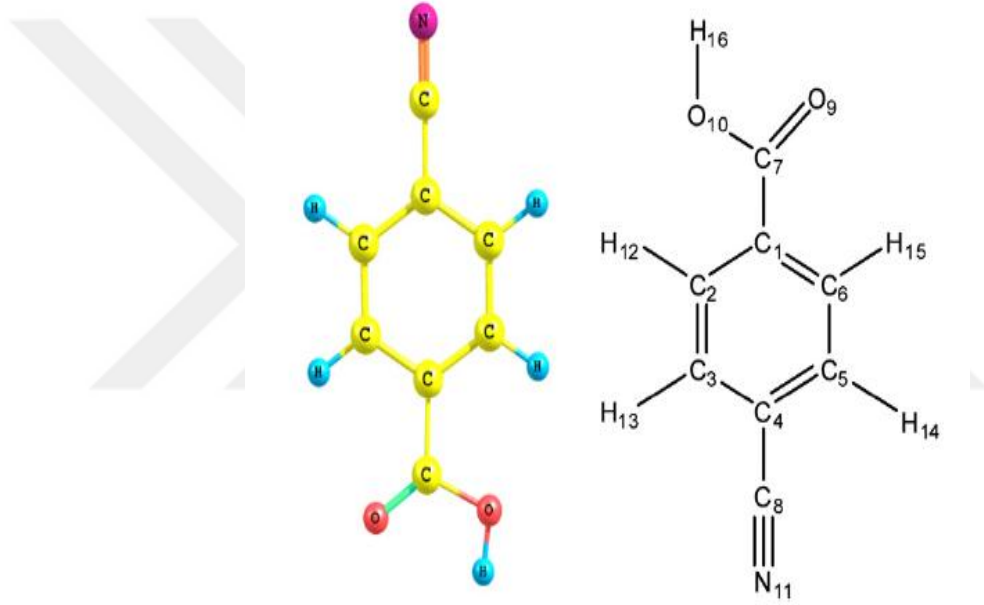
Şekil 24.	[La ₂ (4-CNB) ₄ [H(4-CNB) ₂] ₂ (phen) ₂ (H ₂ O) ₄] kompleksinin molekül yapısı.....	18
Şekil 25.	[La ₂ (4-CNB) ₄ [H(4-CNB) ₂] ₂ (phen) ₂ (H ₂ O) ₄] kompleksinde La(III)'ün geometrik koordinasyonu.....	19
Şekil 26.	[Tb ₂ (4-CNB) ₆ (phen) ₂] kompleksinin molekül yapısı	19
Şekil 27.	[Tb ₂ (4-CNB) ₆ (phen) ₂] kompleksinde Tb(III)'ün koordinasyon çevresi	20
Şekil 28.	[Rh ₂ (DTFA) ₂ (4-CNB) ₂ (Py) ₂] kompleksinin molekül yapısı	21
Şekil 29.	[Ca(4-CNB) ₂ (H ₂ O) ₂] _n kompleksinde dinükleer Ca birimi.....	21
Şekil 30.	a) [Ag ₂ (4-CNB) ₂ (pyrz)] _n ·2nH ₂ O kompleksinin asimetrik birimi; b) Ag···Ag etkileşimleri (turuncu çizgiler) ve π-π etkileşimleri (yeşil çizgiler).....	23
Şekil 31.	[Cu(C ₇ H ₄ FO ₂) ₂ (DENA) ₂ (H ₂ O) ₂] kompleksinin yapısı.....	24
Şekil 32.	[Mn ₂ (C ₈ H ₇ O ₂) ₄ (DENA) ₂ (H ₂ O)] _n kompleksinin yapısı.....	25
Şekil 33.	[Co ₂ (C ₁₁ H ₁₄ NO ₂) ₄ (DENA) ₂] kompleksinin yapısı.....	25
Şekil 34.	[Zn ₂ (C ₈ H ₇ O ₂) ₄ (DENA) ₂] kompleksinin molekül yapısı.....	26
Şekil 35.	[Zn ₂ (C ₈ H ₈ NO ₂) ₄ (DENA) ₂].2H ₂ O kompleksinin yapısı.....	27
Şekil 36.	[Zn ₂ (C ₇ H ₅ O ₃) ₄ (DENA) ₂].2H ₂ O kompleksinin yapısı.....	27
Şekil 37.	I kompleksinin IR spektrumu.....	31
Şekil 38.	II kompleksinin IR spektrumu.....	32
Şekil 39.	III kompleksinin IR spektrumu.....	33
Şekil 40.	IV kompleksinin IR spektrumu.....	34
Şekil 41.	V kompleksinin IR spektrumu.....	35
Şekil 42.	VI kompleksinin IR spektrumu.....	36
Şekil 43.	I kompleksinin TGA eğrileri.....	43
Şekil 44.	II kompleksinin TGA eğrileri.....	45
Şekil 45.	III kompleksinin TGA eğrileri.....	47
Şekil 46.	IV kompleksinin TGA eğrileri.....	49
Şekil 47.	V kompleksinin TGA eğrileri.....	51
Şekil 48.	VI kompleksinin TGA eğrileri.....	53
Şekil 49.	I molekülünün asimetrik birimi	77
Şekil 50.	I molekülünde polimerik zincirin bir kısmı	77
Şekil 51.	V kompleksinin moleküler yapısı	78

Şekil 52.	V kompleksinin supramoleküler zincirinin bir kısmı. $R^2_2(16)$ halka motiflerini içine alan moleküller arası $O-H_{su}...O_{DENA}$ hidrojen bağları kesik çizgilerle gösterilir	79
Şekil 53.	V kompleksinde kristal yapının bir parçası. Hidrojen bağları kesik çizgilerle gösterilmiştir	80
Şekil 54.	VI kompleksinin molekül yapısı	81
Şekil 55.	VI kompleksinin supramoleküler zincirinin bir kısmı. $R^2_2(16)$ halka motiflerini içine alan moleküller arası $O-H_{su} ...O_{DENA}$ hidrojen bağları kesik çizgilerle gösterilir	82
Şekil 56.	VI kompleksinde kristal yapının bir parçası. Hidrojen bağları kesik çizgilerle gösterilmiştir	82
Şekil 57.	II, III ve IV komplekslerinin muhtemel molekül yapıları	83

1. GİRİŞ

1.1. 4-Siyanobenzoik Asit Hakkında Genel Bilgiler

Molekül formülü $C_8H_5NO_2$ olan 4-siyanobenzoik asit (Şekil 1) beyaz kristal renktedir ve oda sıcaklığında katıdır. Atom ağırlığı 147.13 g/mol'dür. 4-Siyanobenzoik asitin erime noktası 214-219 °C aralığında olup, sudaki çözünürlüğü 1.2 g/L'dir [1].



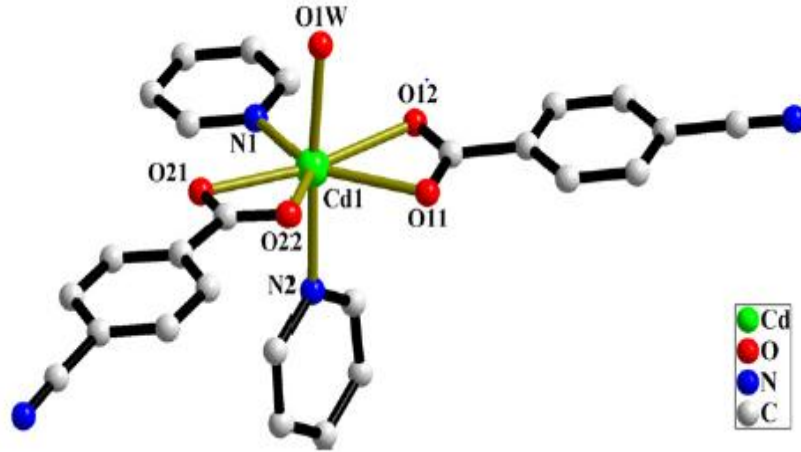
Şekil 1 . 4-Siyanobenzoik asidin yapısı ve atom numaralandırması.

Pek çok sentetik ve biyolojik süreçte benzoik asit türevleri kullanılmaktadır. 4-Siyanobenzoik asit molekülleri, siyano gruplarının antiparalal temasları vasıtasıyla toplanan ve dimer oluşturan hidrojen bağı ile bağlanır. Organik sentezde ara ürünler olarak 4-Siyanobenzoik asit kullanılır. 2-Floro-4-Siyanobenzoik asit, diğer terapötik veya diagnostik ajanlarla kombinasyon halinde uygulanabilen bileşiklerin oluşturulmasında ara ürünler olarak kullanılabilir [2].

1.2. 4-Siyanobenzoik Asitin Metal Kompleksleri

Li ve arkadaşları [3] üç yeni 4-siyanobenzoat kompleksini $[\text{Cd}(4\text{-CNB})_2(\text{Py})_2(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Mn}(4\text{-CNB})_2(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2]$ ve $[\text{Mn}(4\text{-CNB})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ sentesleyerek IR spektroskopi, termik analiz, manyetometri, X-ray analiz yöntemleriyle karakterize etmişler.

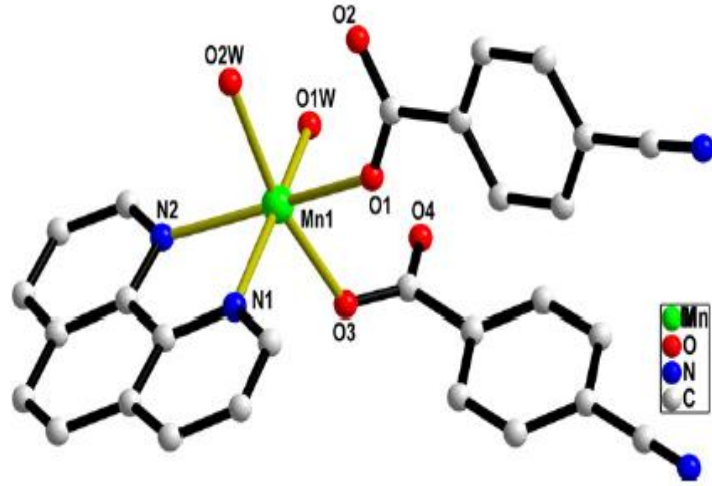
$[\text{Cd}(4\text{-CNB})_2(\text{Py})_2(\text{H}_2\text{O})]$ kompleksinin molekül yapısı Şekil 2’de gösterildiği gibi izole olunmuş bir monomerdir. Cd(II) atomunun koordinasyon geometrisi, ekvatorial konumda bir piridin molekülünden bir azot atomu, iki 4-siyanobenzoik asit ligandından da dört karboksilat oksijen atomu olan bozulmuş pentagonal-bipiramidal bir polihedrondur. Apikal pozisyonlara diğer piridin molekülünün bir azot atomu ve bir su molekülünün oksijen atomu yerleşmişler. Karboksilat gruplar bidentat şelat modundadırlar. Tek çekirdekli kompleks molekülleri hidrojen bağları ve $\pi - \pi$ istiflenme etkileşimleri sonucu süpramoleküler yapı oluşturuyorlar.



Şekil 2. $[\text{Cd}(4\text{-CNB})_2(\text{Py})_2(\text{H}_2\text{O})]$ moleküler yapısı [3]

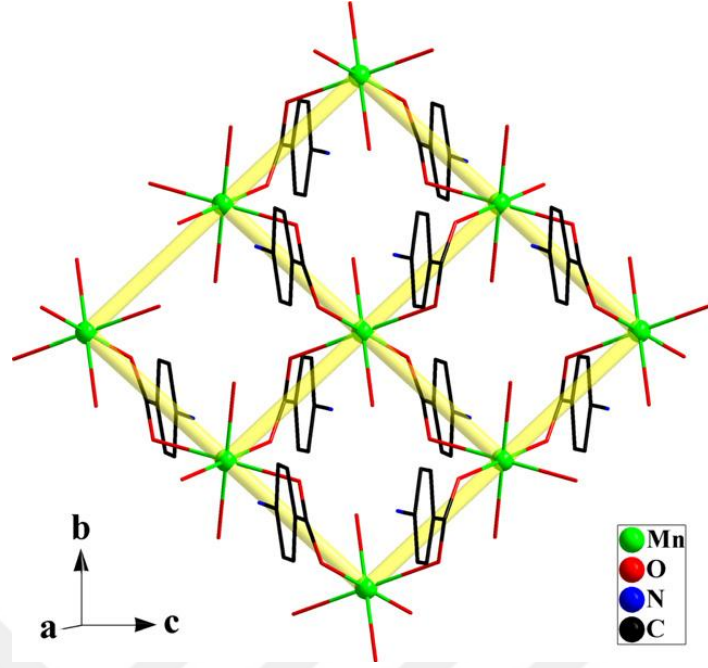
$[\text{Mn}(4\text{-CNB})_2(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin molekül yapısı Şekil 3’de gösterildiği gibi $[\text{Cd}(4\text{-CNB})_2(\text{Py})_2(\text{H}_2\text{O})]$ kompleksi gibi tek çekirdekli yapıya sahiptir. Kompleks molekülünde Mn(II) atomunun az bozulmuş oktahedral koordinasyon geometrisi iki terminal monodentat 4-CNB ligandı, bir phen ligandı ve iki su molekülünden oluşmaktadır. Kompleksde koordinasyondaki su molekülleri ile koordinasyona dahil olmayan karboksil oksijen atomları arasında molekül içi hidrojen bağları mevcuttur. Bu

komplekste de moleküller arası hidrojen bağları ve $\pi - \pi$ istiflenme etkileşimleri sonucu 3-D yapı oluşuyor.



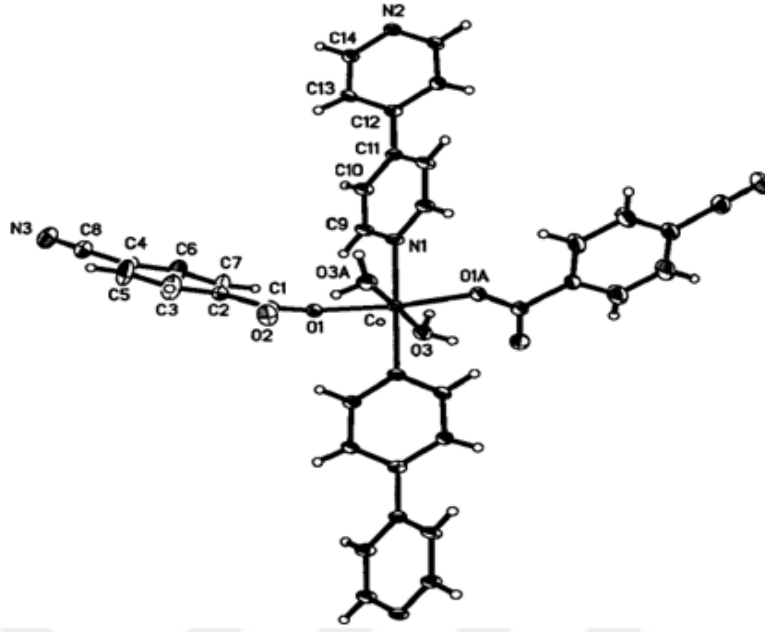
Şekil 3. $[\text{Mn}(4\text{-CNB})_2(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2]$ molekül yapısı [3]

$[\text{Mn}(4\text{-CNB})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ kompleksinin molekül yapısı (Şekil 4) iki boyutlu ızgara benzeri bir polimer yapıya sahiptir. Simetri merkezinde yerleşen mangan(II) atomu oktahedral koordinasyon geometrisine sahip olup, ekvatoryal pozisyonlara simetri-eşdeğer dört 4-CNB anyonunun dört karboksilat oksijen atomları, iki aksiyal pozisyonlara ise simetri bağımlı iki su molekülü yerleşmektedirler. Her bir 4-CNB anyonu iki Mn^{2+} iyonlarını karboksilat grupları vasıtasıyla *syn-skew* koordinasyon modunda birleştiriyorlar. Mn^{2+} iyonları dört 4-CNB anyonları ile [010] ve [001] yönleri boyunca birleşerek ızgara tipli 2-D katmanı oluşturuyorlar ki, 4-CNB anyonları bu katmanın her iki tarafına sırasıyla yerleşiyorlar [3].



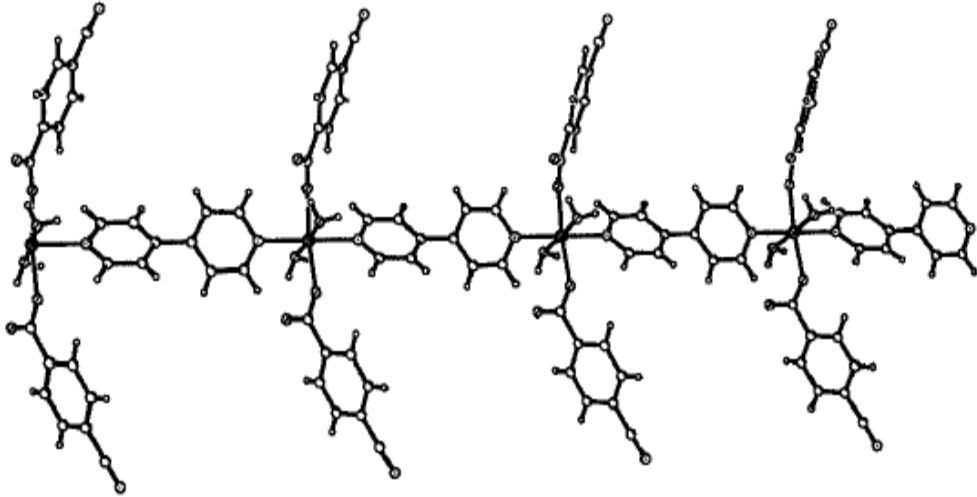
Şekil 4. $[\text{Mn}(4\text{-CNB})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ kompleksinin ızgaraya benzer yapısı [3]

He ve arkadaşları [4] Co(II) 4-siyanobenzoatın 4,4'-bipiridin kompleksini $[\text{Co}(4\text{-CNB})_2(4,4'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ sentezleyerek kristal yapısını aydınlatmışlar. Kristalin yapı blokları bir kobalt atomu, bir 4,4'-bipiridin, iki su molekülü ve iki 4-CNB ligandını içeriyor. İncersiyon merkezinde bulunan Co^{II} atomu, oktahedral geometriye sahiptir. İki 4-siyanobenzoat grubu ve 4,4'-bipiridin ligandlarının iki piridin halkaları Co atomuna nazaran karşıt taraflarda yerleşmişlerdir (Şekil 5).



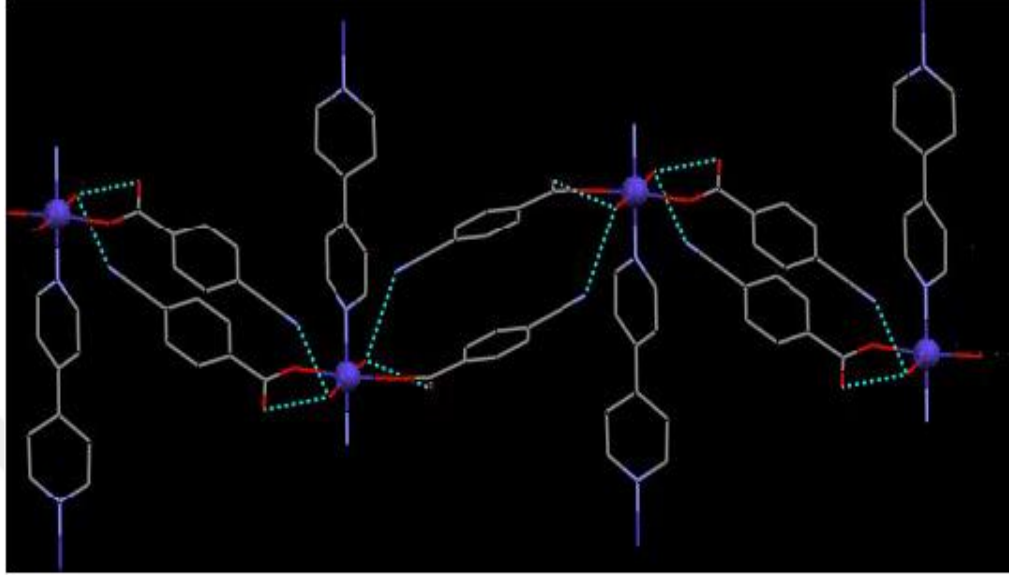
Şekil 5. $[\text{Co}(4\text{-CNB})_2(4,4'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ kompleksinin yapı birimi [4]

Kobalt metal merkezleri iki bidentat 4,4'-bipiridin moleküllerin vasıtasıyla bağlanarak a eksenini boyunca tek boyutlu bir zincir oluşturuyorlar (Şekil 6).

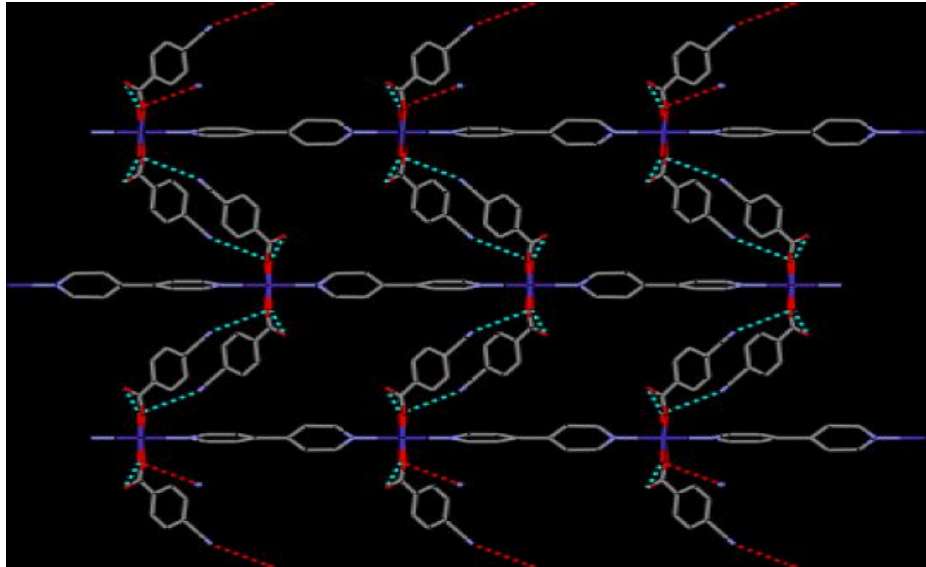


Şekil 6. $[\text{Co}^{\text{II}}(4,4'\text{-bipiridin})]_n$ yapı bloğu tarafından oluşturulan tek boyutlu zincirin görünümü [4]

Siyano-gruplarla su molekülleri arasında O – H ... N hidrojen bağları sonucu $[\text{Co}_2(4\text{-CNB})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ yapı blokları oluşuyor (Şekil 7). Bu bağlar ve köprü 4,4'-bipy molekülleri sayesinde oluşan iki boyutlu ağı Şekil 8'de görebiliriz.

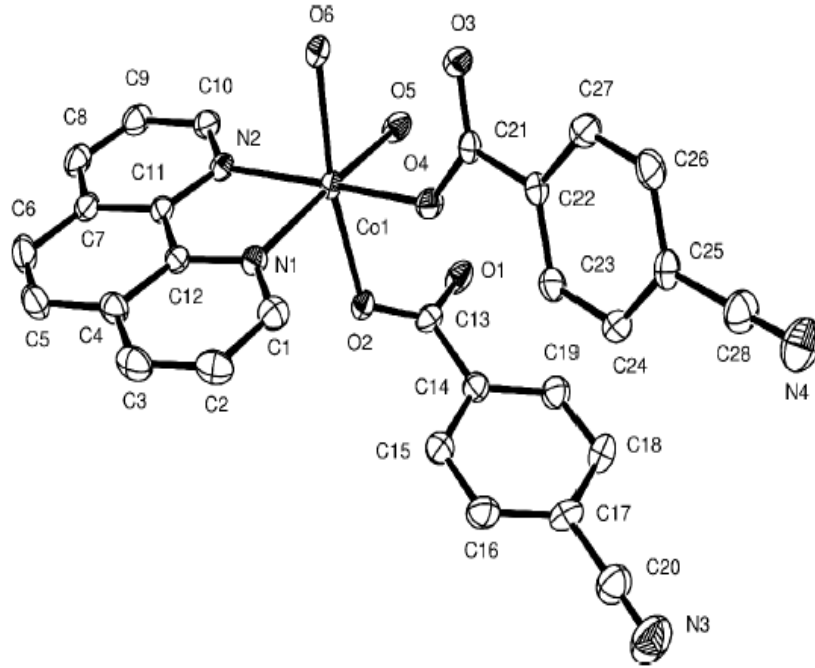


Şekil 7. $[\text{Co}_2(\text{CNB})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ yapı birimi tarafından oluşturulmuş tek boyutlu hidrojen-bağ ağı görünüşü [4]



Şekil 8. 4-siyanobenzoat ve köprü 4,4'-bipiridin ligandlarının oluşturdukları iki boyutlu ağı görünüşü [4]

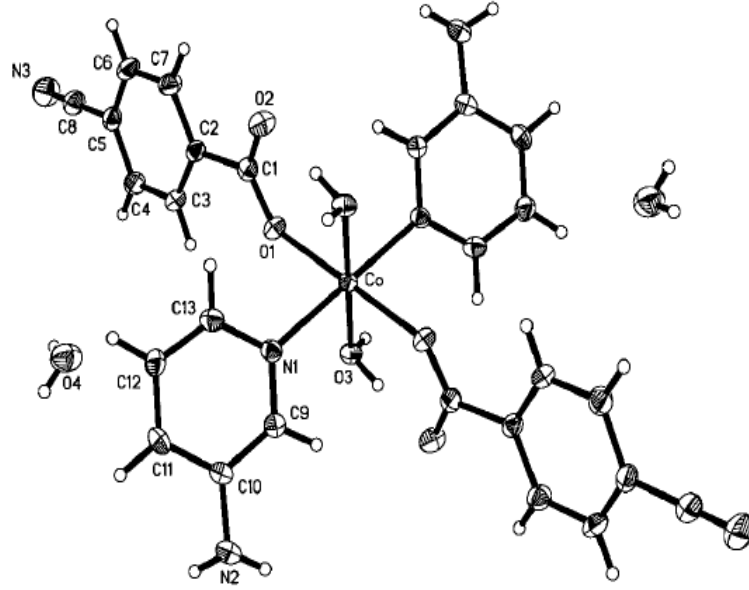
DMF çözeltisinde $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 4-siyanobenzoik asit ve 1,10-fenantrolinin karıştırılmasıyla elde edilmiş kobalt(II) 4-siyanobenzoatın phen kompleksinde $[\text{Co}(\text{4-CNB})_2(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2]$ merkez atomun koordinasyon polihedronu bir phen molekülünün iki azot atom, iki su molekülünün iki oksijen atomu ve iki monodentat 4-CNB anyonunun iki karboksilat oksijen atomlarından ibaret N_2O_4 donör setinden oluşan hafif bozulmuş oktahedrondur (Şekil 9). Su molekülleri karboksilat gruplarının koordinasyona dahil olmayan oksijen atomları ile molekül içi hidrojen bağları oluşturmakla beraber komşu molekülün koordinasyona dahil olmayan oksijen atomları ile moleküller arası hidrojen bağları oluşturmaktadır. Komşu moleküllerin O1 ve O6 atomlarının meydana getirdikleri moleküller arası hidrojen bağları sonucu tek boyutlu zincirler su moleküllerinin komşu zincirlerin su molekülleri arasında oluşan hidrojen bağları sayesinde tek boyutlu zincir çifti ortaya çıkıyor [5].



Şekil 9. $[\text{Co}(\text{4-CNB})_2(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin molekül yapısı [5]

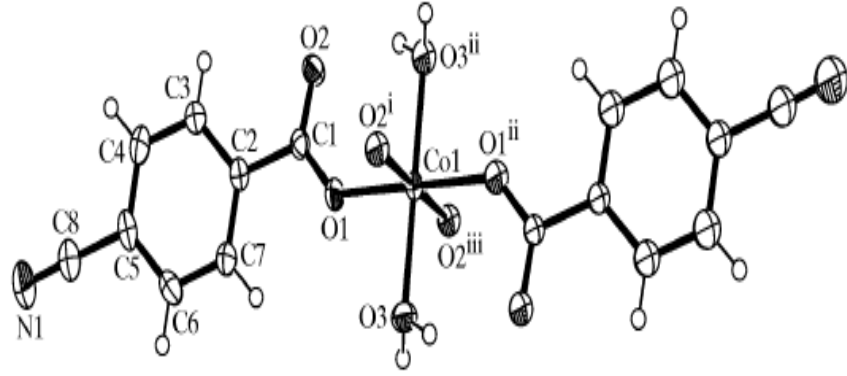
He HY ve arkadaşları [6] kobalt(II) asetatın 4-siyanobenzoik asit ve 3-aminopiridin ile reaksiyonundan $[\text{Co}(\text{4-CNB})_2(\text{3-ampy})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksini sentezlemişlerdir. Kobalt(II) iyonu etrafındaki koordinasyon geometrisi hafif bozulmuş oktahedrondur. 4-

siyanobenzoat ve 3-aminopiridin ligandları monodentat bir şekilde hareket eder (Şekil 10). $[\text{Co}(\text{ampy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ ve $\{[\text{Co}(4\text{-CNB})_2](\text{H}_2\text{O})_2\}$ yapı birimleri iki boyutlu hidrojen bağları şebekesi meydana getiriyorlar.



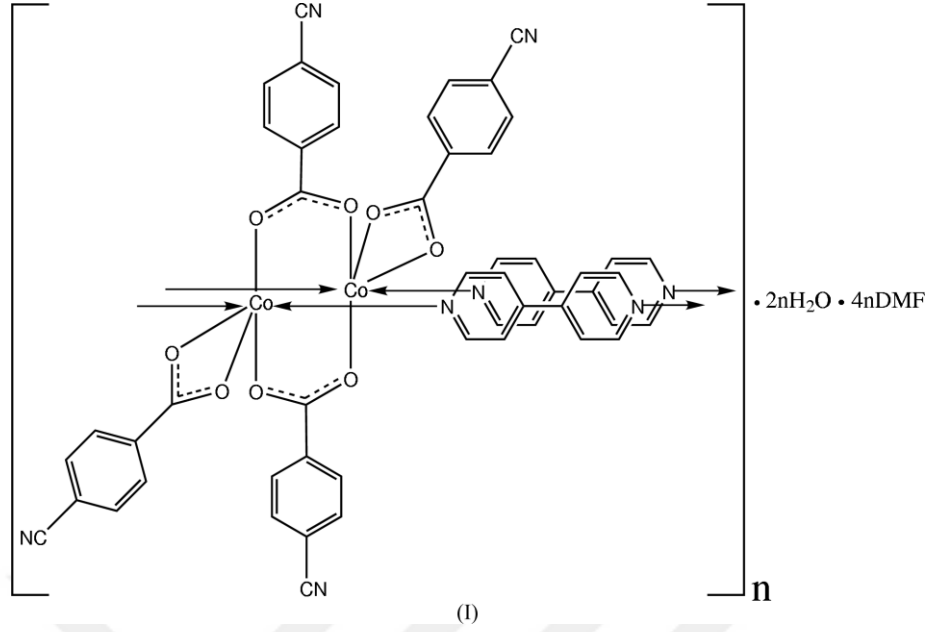
Şekil 10. $[\text{Co}(4\text{-CNB})_2(3\text{-ampy})_2(\text{H}_2\text{O})_2].2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin yapısı [6]

He HY ve arkadaşları [7] $\text{CoCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$ tuzunun sudaki çözeltisinin 4-siyanobenzoik asit ve 4-aminopiridin DMF çözeltisi ile karışımı sonucu elde ettikleri $[\text{Co}(\text{C}_8\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ kompleksi iki boyutlu koordinasyon yapıya sahip olup, simetri merkezinde yerleşen kobalt atomunun koordinasyon geometrisi iki su ve dört karboksilat oksijen atomu tarafından oluşturulan hafif bozulmuş oktahedrondur (Şekil 11). 4-CNB anyonu kobalt atomları arasında syn-skew koordinasyon modunda köprü rolünü oynayarak $\text{Co}_4(\text{CNB})_4$ yapı birimleri ile yukarıda yapısını anlattığımız, kobalt kompleksi ile eş yapılı olan $[\text{Mn}(\text{C}_8\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ kompleksindeki [3] gibi iki boyutlu bir tabaka oluşturuyor (Şekil4).



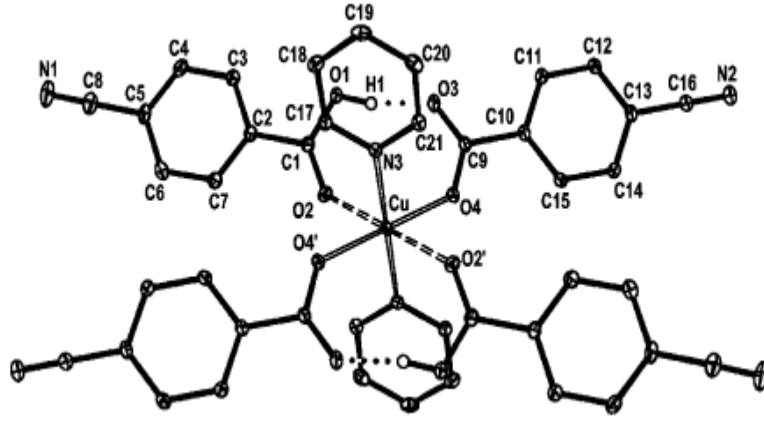
Şekil 11. $[\text{Co}(\text{C}_8\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ kompleksinin molekül yapısı [7]

He HY ve arkadaşları [8] kobalt(II) asetat, 4-HCNB ve 4,4'-bipy'ni DMF, metaol ve su karışımında etkileştirerek elde ettikleri $\{[\text{Co}_2(4\text{-CNB})_4(4,4'\text{-bipy})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{DMF}\}_n$ kompleksinin kristal yapısı da iki köprü 4-CNB anyonunun iki Co atomunu birleştirmesi sonucu simetri merkezli sekiz üyeli $-\text{Co}-\text{O}-\text{C}-\text{O}-\text{Co}-\text{O}-\text{C}-\text{O}-$ halka oluştuğu gözlemlenmiştir. Her bir Co atomu aynı zamanda bir 4-CNB anyonu tarafından şelatlanmıştır ve karboksilat oksijen atomları kobalt atomu çevresinde tahminen kare-düzlemsel geometride yerleşmişler. Oktahedronun trans iki aksial pozisyonları 4,4'bipy moleküllerinin azot atomları tarafından tutularak [010] boyunca uzanan polimerik bir şerit meydana getiriyorlar (Şekil 12). Su ve dimetilformamit molekülleri de şeritler arasındaki boşluğu kaplamışlardır.

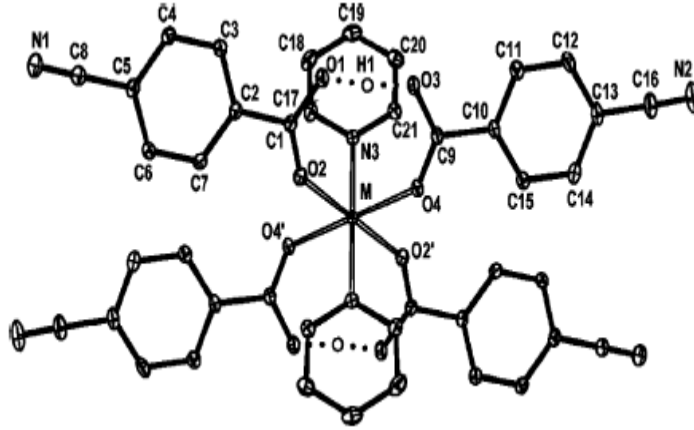


Şekil 12. $\{[Co_2(4-CNB)_4(4,4'bipy)_2].2H_2O.4DMF\}_n$ kompleksinin kimyasal diyagramı
[8]

Zheng ve arkadaşları [9] piridin iştirakında metal nitratların 4-HCNB ile etkileşmesinden üç adet 4-siyanobenzoat kompleksini $[Cu(4-HCNB)_2(4-CNB)_2(Py)_2]$ ve $\{M[H(4-CNB)_2]_2(Py)_2\}$ (Me = Co, Ni) sentezleyerek, spektral özelliklerini ve kristal yapılarını incelemişler. Bakır kompleksinin eş yapılı olan kobalt ve nikel komplekslerin yapılarına eş olacak kadar yakın olup, tek çekirdeklidir. Her üç komplekste de metal atomları simetri merkezinde bulunarak, bozulmuş oktahedrik koordinasyon çevresine sahiptirler. Bakır kompleksinde Cu(II) atomu iki trans 4_HCNB molekülü, iki trans 4-CNB anyonu ve iki trans Py molekülü ile çevrelenmiştir (Şekil 13). Diğer komplekslerde metal atomlarının koordinasyon çevresine dört trans 4-CNB anyonu ve iki trans Py molekülü yerleşmektedir (Şekil 14).

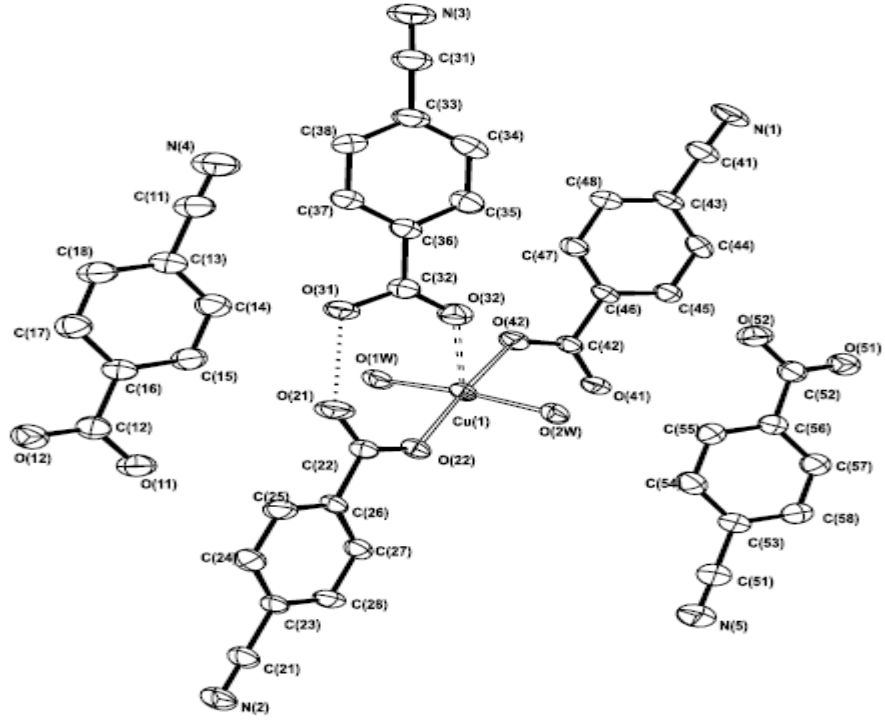


Şekil 13. $[\text{Cu}(\text{4-HCNB})_2(\text{4-CNB})_2(\text{Py})_2]$ kompleksinin molekül yapısı [9]

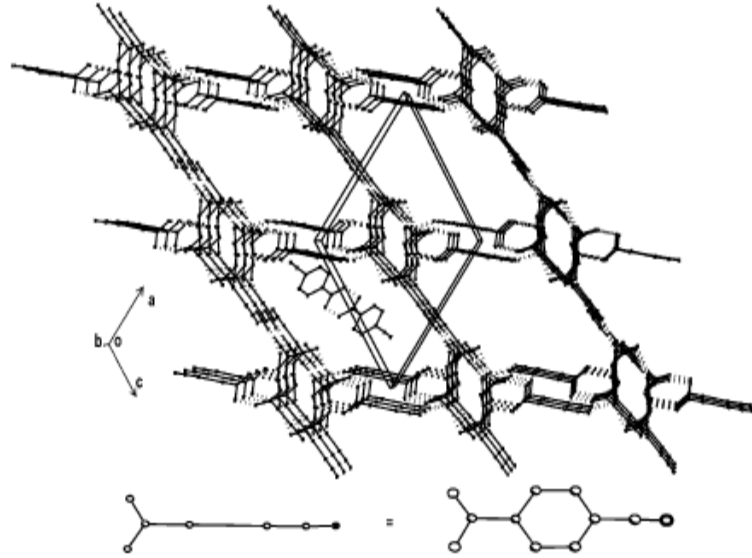


Şekil 14. $\{\text{M}[\text{H}(\text{4-CNB})_2]_2(\text{Py})_2\}$ (Me = Co, Ni) komplekslerinin molekül yapısı [9]

Wang ve arkadaşlarının [10] sentezleyerek yapısını çözdükleri $[\text{Cu}(\text{4-CNB})_2(\text{4-HCNB})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2(\text{4-HCNB})$ bileşiği nötr $\text{Cu}(\text{4-CNB})_2(\text{4-HCNB})(\text{H}_2\text{O})_2$ monometalik kompleks ve iki 4-HCNB molekülünden ibarettir. Beş koordinasyonlu Cu(II) atomunun koordinasyon çevresi kare bazlı piramittir. Bu piramidin kare kısmını iki 4-CNB anyonundan iki oksijen atomu ve iki su oksijen atomu, aksiyal pozisyonunu ise 4-HCNB asit ligandından bir oksijen atomu tutmaktadır (Şekil 15). Koordinasyona dahil olmayan iki 4-HCNB moleülleri karboksil grupları arasında bulunan hidrojen bağları sonucu dimer oluşturarak $\text{Cu}(\text{4-CNB})_2(\text{4-HCNB})(\text{H}_2\text{O})_2$ kompleks moleüller arasında kalan kanallara yerleşmişler (Şekil 16).

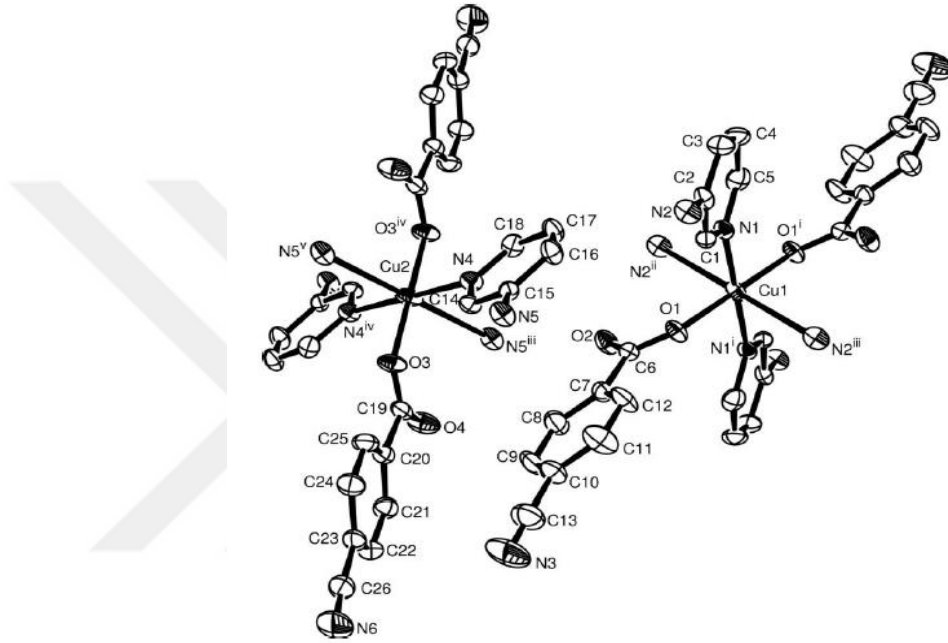


Şekil 15. $[\text{Cu}(4\text{-CNB})_2(4\text{-HCNB})(\text{H}_2\text{O})_2].2(4\text{-HCNB})$ bileşiğinin asimetric birimi [10]



Şekil 16. $[\text{Cu}(4\text{-CNB})_2(4\text{-HCNB})(\text{H}_2\text{O})_2].2(4\text{-HCNB})$ bileşiğinin yapısında asit dimerlerinin yerleşimi [10]

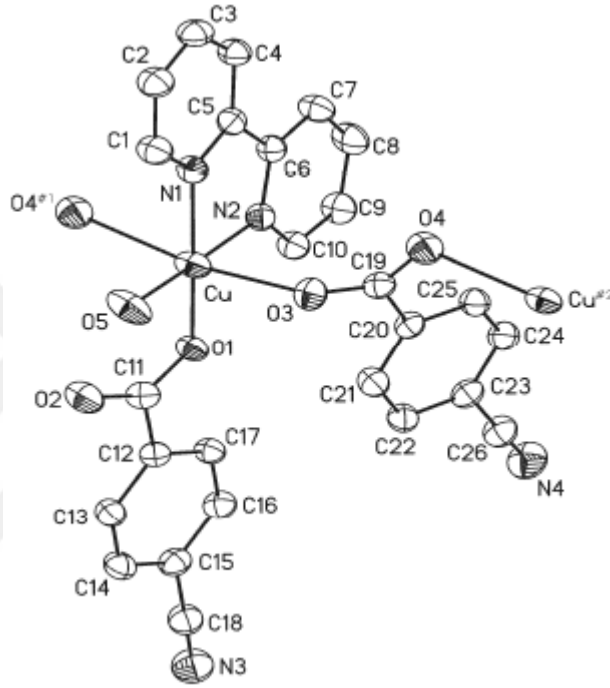
Bakır(II) 4-siyanobenzoatın 3-ampy kompleksi $[\text{Cu}(4\text{-CNB})_2(3\text{-ampy})_2]_n$ [11] polimerik yapıda olup, iki kristalografik farklı Cu(II) atomu simetri merkezine yerleşerek dört 3-ampy molekülünden ikisi amino gruptan, ikisi hetero halkadan dört azot atomu ile koordine olunuyorlar. Her iki Cu atomunun koordinasyon çevresi iki farklı 4-CNB anyonunun iki karboksilat atomları vasıtasıyla oktahedrona tamamlanıyor (Şekil 17).



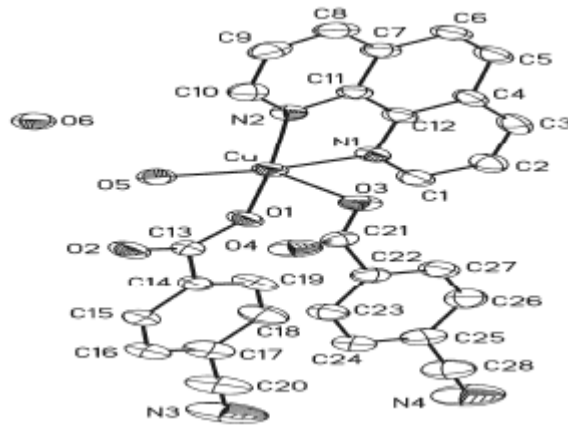
Şekil 17. $[\text{Cu}(4\text{-CNB})_2(3\text{-ampy})_2]_n$ kompleksinin simetrik birimi [11]

Zhai XS ve Zheng YQ [12] oda sıcaklığında su-etanol karışımında bakır(II) 4-siyanobenzoatın 2,2'-bipiridin $[\text{Cu}(2,2'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})(4\text{-CNB})_2]_n$ ve 1,10-fenantolin $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})(4\text{-CNB})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ komplekslerini sentezleyerek yapılarını aydınlatmışlar. $[\text{Cu}(2,2'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})(4\text{-CNB})_2]_n$ kompleksinin asimetric birimi bir Cu^{2+} iyonu, bir 2,2'-bipy molekülü, iki 4-CNB anyonu ve bir koordine olunmuş su molekülü içermektedir. 4-CNB anyonlarından biri monodentat modunda *syn* biçiminde 4-CNB anyonu Cu^{2+} iyonu ile koordine olduğu halde, diğer 4-CNB anyonu iki Cu^{2+} kasyonu arasında iki karboksilat oksijen atomları vasıtasıyla *anti/anti* biçiminde köprü oluşturuyor. Bakır atomu bir 2,2'-bipy molekülünden iki azot atomu, üç 4-CNB anyonundan dört oksijen atomu ve bir su molekülü ile koordine olunarak CuO_4N_2 oktahedrik koordinasyon

meydana getiriyor (Şekil 18). $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})(4\text{-CNB})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin asimetrik biriminde bir Cu^{2+} iyonu, bir phen molekülü, iki 4-CNB anyonu ve bir koordine olunmuş su molekülü vardır. Bakır atomu iki 4-CNB anyonundan iki oksijen atomu, bir su molekülü ve bir phen molekülünden iki azot atomu ile koordine olarak kare piramidal koordinasyon geometrisi oluşturuyor (Şekil 19).

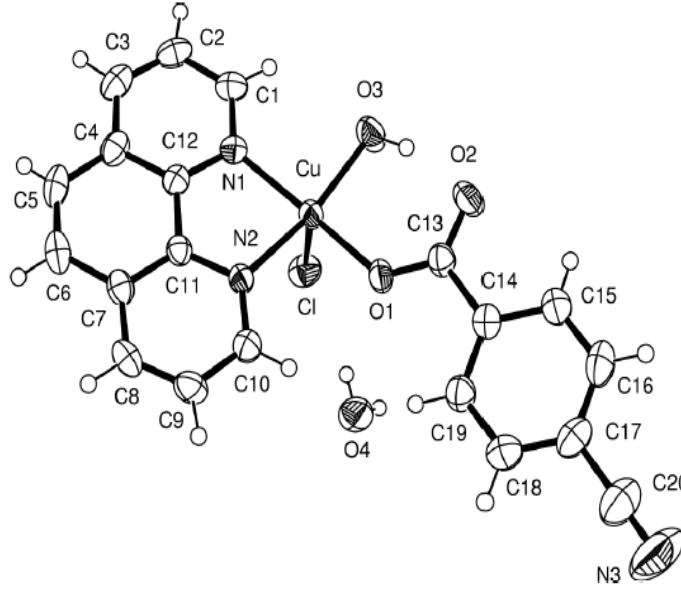


Şekil 18. $[\text{Cu}(2,2'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})(4\text{-CNB})_2]_n$ kompleksinin asimetrik birimi [12]



Şekil 19. $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})(4\text{-CNB})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin asimetrik birimi [12]

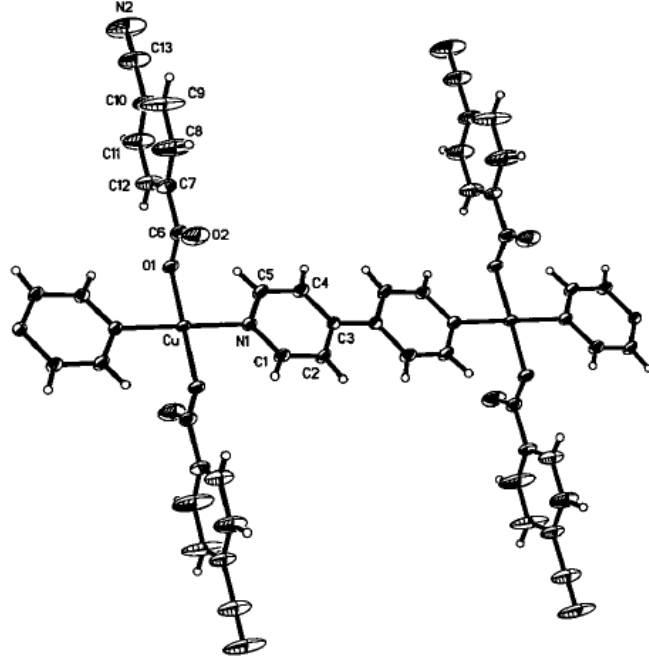
Bakır(II) klorür, 4-CNB ve 1,10-fenantrolinin DMF ve metanol karışımında etkileşimi sonucu elde edilen $[\text{CuCl}(4\text{-CNB})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kristal yapısında koordinasyon geometrisi kare-piramidal olan Cu^{2+} iyonu, bir phen, bir su molekülü, bir Cl iyonu ve bir tane de 4-CNB ligandı ile koordine edilir (Şekil 20). Kristal yapısında, O-H...Cl hidrojen bağları ve π - π istiflenme etkileşimleri bulunmaktadır [13].



Şekil 20. $[\text{CuCl}(4\text{-CNB})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin asimetric biriminin görünümü [13]

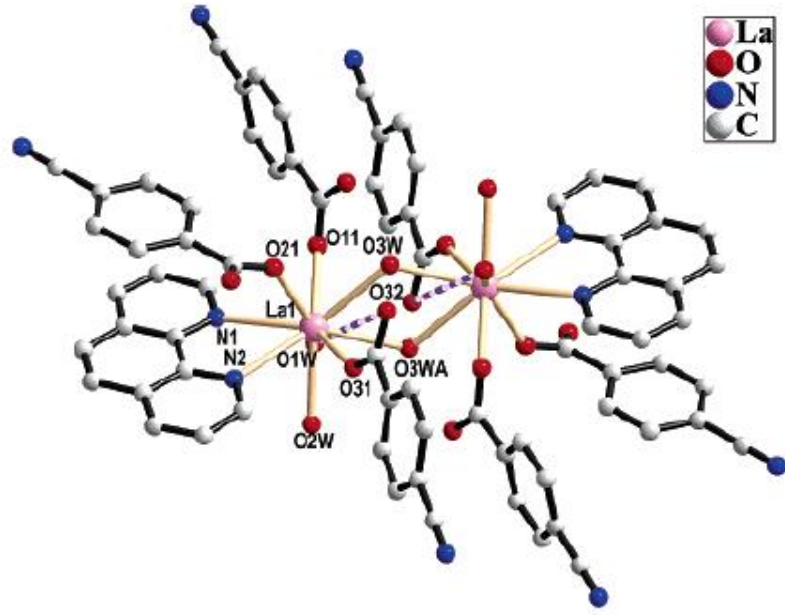
Bakır(II) 4-siyanobenzoatın 4,4'-bipy kompleksi $[\text{Cu}(4\text{-CNB})_2(4,4'\text{bipy})]_n$ polimer yapıda olup, Cu^{2+} iyonu simetri merkezinde yerleşiktir ve iki tane 4-CNB anyonu ile iki tane N-donor molekülleri tarafından çevrelenerek kare-düzlemsel koordinasyon geometrisi oluşturulmuştur (Şekil 21). 4-CNB ligandı monodentat, köprü rolünü oynayan 4,4'-bipy molekülü ise bidentat modundadır [14].

Li ve arkadaşları tarafından [15] solvotermal reaksiyon ile 100°C 'da etanol/su karışımı çözeltide sentezledikleri $[\text{Cu}(4\text{-CNB})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)$ kompleksinin yapısında Cu(II) atomu iki terminal su molekülü, bir şelat phen molekülü, bir monodentat 4-CNB anyonu tarafından koordine edilmiş ve hafif bozulmuş kare-pramidal koordinasyon geometriye sahiptir. Kompleks molekülleri arasında hidrojen bağları ve π - π istifleme etkileşimleri sonucunda 2-D katmanlı bir ağ oluşmaktadır.

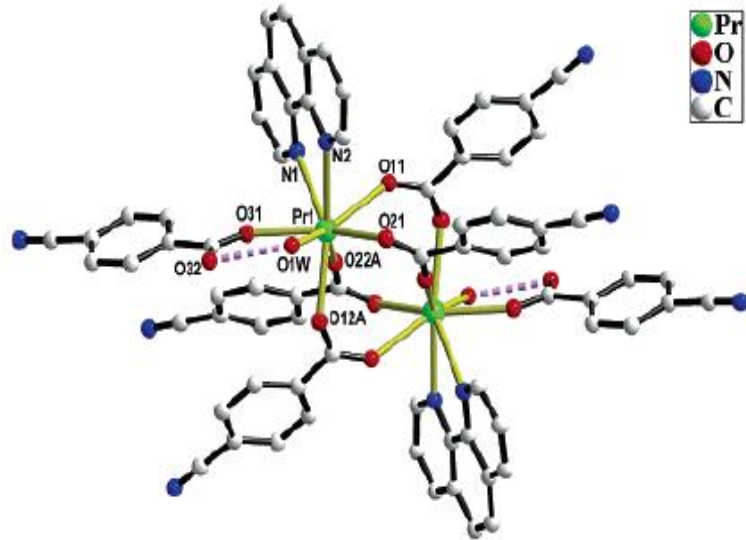


Şekil 21. $[\text{Cu}(4\text{-CNB})_2(4,4'\text{bipy})]_n$ kompleksininin asimetric biriminin görünümü [14]

Li ve arkadaşları [16] lantanid metallerin nitrat tuzları, 4-siyanobenzoik asit ve 1,10-fenantrolin kullanarak solvotermal yöntemle bir seri homodinükleer lantanid kompleksi $[\text{La}_2(4\text{-CNB})_6(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_6]$ ve $[\text{Ln}_2(4\text{-CNB})_6(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ($\text{Ln}=\text{Pr}$, Ne , Sm , Eu , Gd ve Dy) elde etmişlerdir. $[\text{Ln}_2(4\text{-CNB})_6(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ($\text{Ln}=\text{Pr}$, Ne , Sm , Eu , Gd ve Dy) formüllü altı kompleks eş yapılıdır. Şekil 22'den görüldüğü gibi $[\text{La}_2(4\text{-CNB})_6(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_6]$ kompleksi simetri merkezli $[\text{La}_2\text{O}_2]$ birimi içermektedir. İki $\text{La}(\text{II})$ atomu iki su molekülü ile ideal paralelogram biçiminde köprü oluşturuyorlar ($\text{La} \dots \text{La}$ uzaklığı $4.5826(6)$ Å). $\text{La}(\text{III})$ atomu dokuz koordineli olup, üç 4-CN anyonundan üç oksijen atomu, bir şelatlı phen molekülünden iki azot atomu ve dört koordine su molekülünden oluşan hafif bozuk tek şapkalı kare antiprizmatik koordinasyon geometrisine sahiptir. $[\text{Ln}_2(4\text{-CNB})_6(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin molekül yapısı simetri merkezli bir dinükleer $[\text{Pr}_2(\text{CO}_2)_4]$ birimini içerir. $\text{Pr}(\text{III})$ atomu, dört köprülü 4-CNB ligandından dört oksijen atomuyla, bir monodentat 4-CNB'den bir oksijen atomu, fenantrolin molekülünden iki azot atomu ve su molekülü ile koordine edilmiştir (Şekil 23). Bu sekiz koordinasyonlu atomlar bozulmuş kare antiprizma oluşturmuşlar.



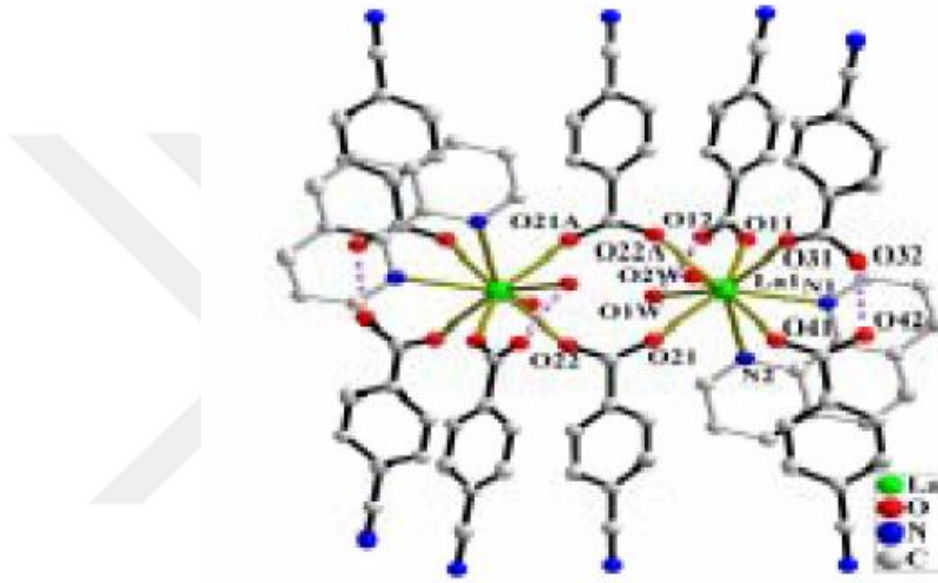
Şekil 22. $[La_2(4-CNB)_6(phen)_2(H_2O)_6]$ kompleksinin molekül yapısı [16]



Şekil 23. $[Ln_2(4-CNB)_6(phen)_2(H_2O)_2]$ kompleksinin molekül yapısı [16]

Li G-Q ve arkadaşları [17] lantan (III) 4-siyanobenzoatın 1,10 fenantrolin ile farklı bir dinükleer phen kompleksini $[La_2(4-CNB)_4[H(4-CNB)_2]_2(phen)_2(H_2O)_4]$ de elde ederek

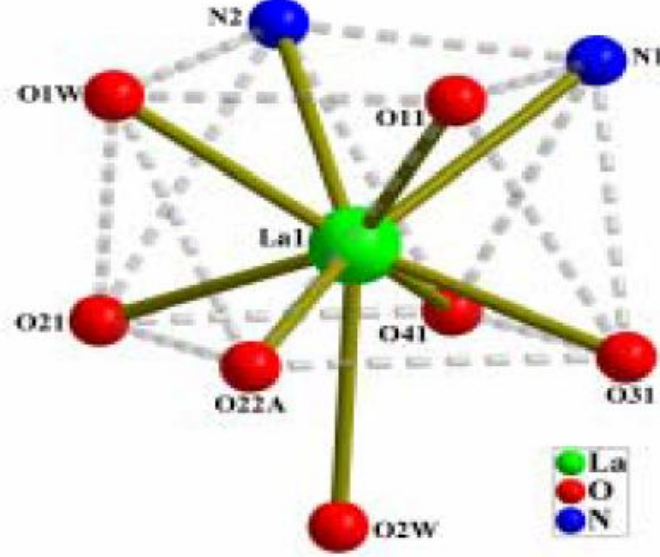
yapısını aydınlatmışlar. $[La_2(4-CNB)_4[H(4-CNB)_2]_2(phen)_2(H_2O)_4]$ kompleksinde iki La^{3+} iyonu iki karboksilat grubu ile köprülenerek 5.5191(19) Å La ... La uzaklığında simetri merkezli dinükleer $[La_2(COO)_2]$ birimini oluşturuyorlar. Dokuz koordinasyonlu La^{3+} iyonu üç kristalografik bağımsız 4-CNB ligandında üç oksijen atomu, simetri bağımlı iki köprü 4-CNB anyonlarından iki oksijen atomu, bir şelatlı phen molekülünden iki azot atomu ve iki su molekülü ile koordine olunarak bozuk tek şapkalı kare antiprizmatik koordinasyon geometrisi oluşturuyor (Şekil 24, 25).



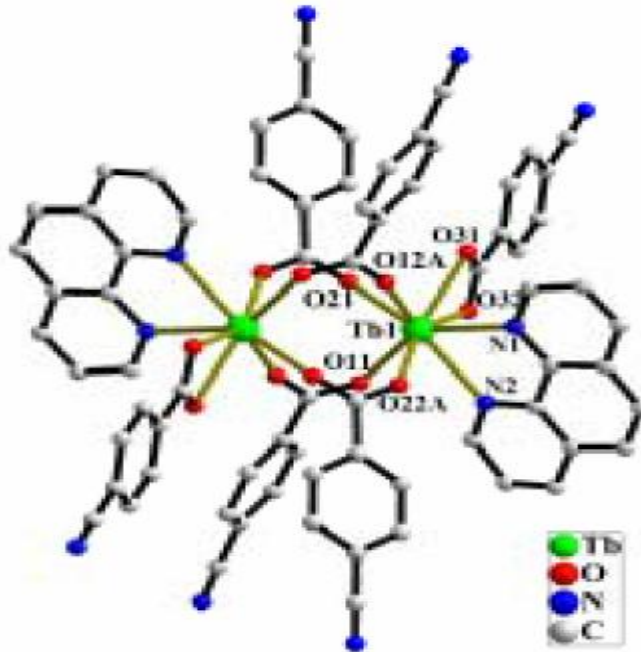
Şekil 24. $[La_2(4-CNB)_4[H(4-CNB)_2]_2(phen)_2(H_2O)_4]$ kompleksinin molekül yapısı [17]

Tb(III) 4-siyanobenzoatın dinükleer phen kompleksinin $[Tb_2(4-CNB)_6(phen)_2]$ yapısı [18] simetri merkezli $[Tb_2(COO)_4]$ birimini içermektedir. aynı sentetik yöntemle elde edilmiş olsa da, bildirilen dinükleer lantanid komplekslerinden farklı yapıdadır. $[Tb_2(4-CNB)_6(phen)_2]$ kompleksinin molekül özellikleri izole edilmiş bir dinükleer yapı, Şekil 24'te gösterildiği gibi bir merkeze bağlanmış dinükleer $[Tb_2(CO_2)_4]$ birimine sahiptir. Dört karboksilat grubu Tb(III) çiftini köprüleyerek kürek-tekerlek benzeri simetri merkezli dimer oluşturuyorlar (Tb ... Tb uzaklığı 4.309(6) Å). Her bir Tb(III) atomu dört köprülü 4-CNB ligandından dört oksijen atomu, bir şelatlı 4-CNB anyonundan iki oksijen atomu ve bir şelatlı phen molekülünden iki azot atomu ile koordine olunarak

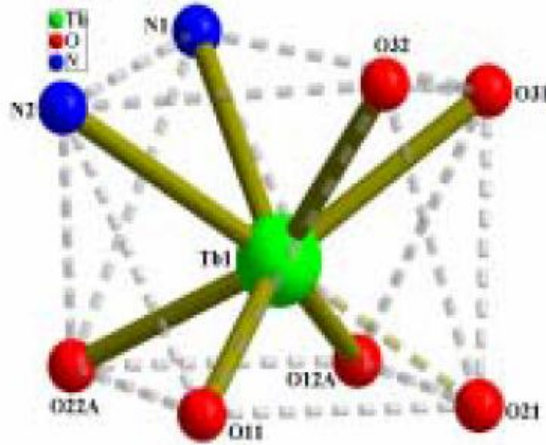
bozulmuş kare antiprizma biçiminde koordinasyon geometrisi oluşturuyor (Şekil 26, 27).



Şekil 25. $[\text{La}_2(4\text{-CNB})_4[\text{H}(4\text{-CNB})_2]_2(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ kompleksinde La(III)'ün geometrik koordinasyonu [17]



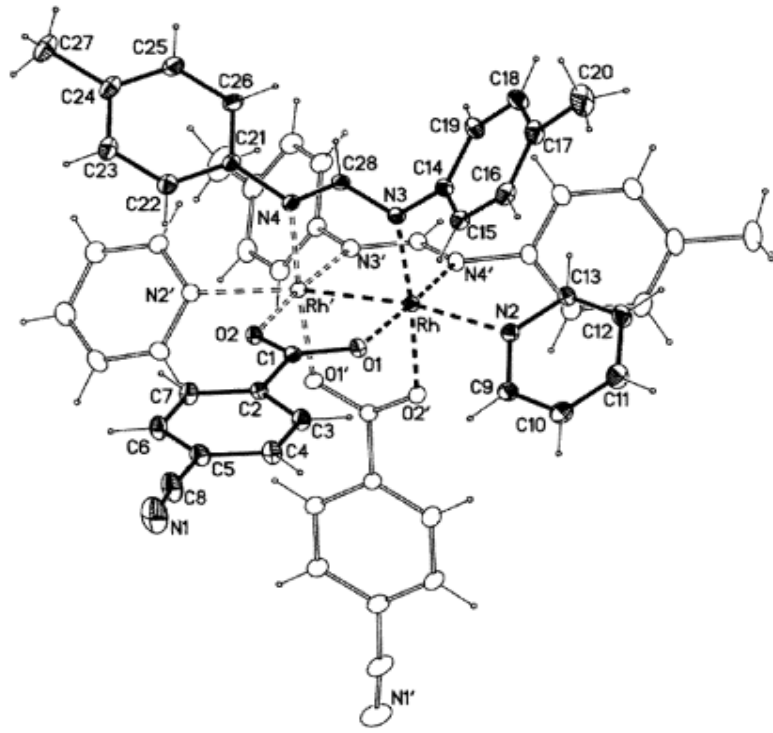
Şekil 26. $[\text{Tb}_2(4\text{-CNB})_6(\text{phen})_2]$ kompleksinin molekül yapısı [18]



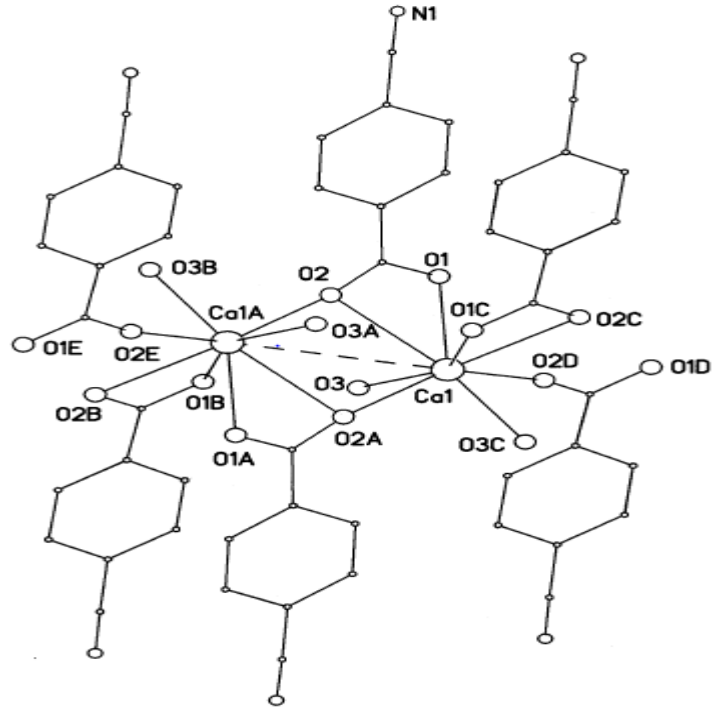
Şekil 27. $[\text{Tb}_2(4\text{-CNB})_6(\text{phen})_2]$ kompleksinde Tb(III)'ün koordinasyon çevresi [18]

Schiavo SL ve arkadaşları [19] sodyum 4-siyanobenzoatın aseton-su çözeltisi ile $[\text{Rh}_2(\text{DTFA})_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (DTFA: *N,N'*-di-*p*-tolilformamidinat) kompleksinin kloroform-aseton çözeltisini etkileştirerek rodium(II) 4-siyanobenzoatın DTFA kompleksini elde etmişler. $[\text{Rh}_2(\text{DTFA})_2(4\text{-CNB})_2]$ kompleksinin benzol çözeltisinin piridinle etkileşmesinden elde edilen $[\text{Rh}_2(\text{DTFA})_2(4\text{-CNB})_2(\text{Py})_2]$ adüktün kristal yapısı X-ışını kırınımı ile analiz edilmiş, IR ve proton NMR spektroskopik çalışmaları yapılmıştır. Kompleksin kristal yapısında Rh_2^{4+} birimi çevresinde aksiyal vaziyette piridin molekülleri, cis durumda iki köprü karboksilat ve iki köprü formamidat ligandları yerleşmektedirler (Şekil 28).

4-siyanobenzoik asitin $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ile hidro (solvo) termal reaksiyonu sonucu sentezlenen dinükleer tek boyutlu kalsiyum esaslı koordinasyon polimerinin $[\text{Ca}(4\text{-CNB})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ kristal yapısında [20] simetri merkezli dinükleer birimler vardır. 4-CNB anyonları tridentat modunda iki Ca^{2+} iyonlarına koordine olunarak dört üyeli $[\text{Ca}(1)\text{O}(2)\text{Ca}(1\text{A})\text{O}(2\text{A})]$ halkasını oluşturuyorlar. İkişer su molekülü her bir kalsiyum atomunun koordinasyon sayısını sekize tamamlayarak, merkezi atom çevresinde bozulmuş dodekahedral geometri meydana getiriyor (Şekil 29).



Şekil 28. $[\text{Rh}_2(\text{DTFA})_2(4\text{-CNB})_2(\text{Py})_2]$ kompleksinin molekül yapısı [19]



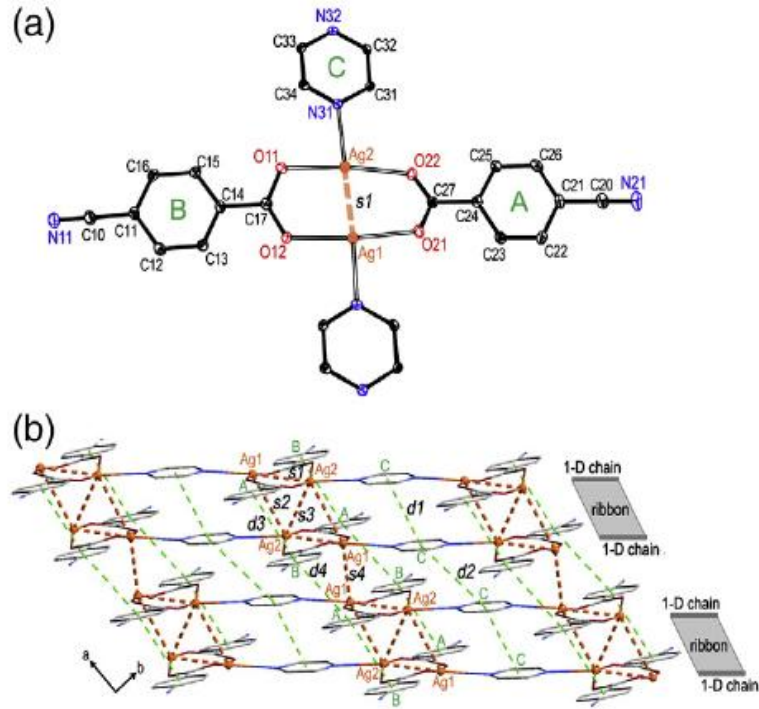
Şekil 29. $[\text{Ca}(4\text{-CNB})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ kompleksinde dinükleer Ca birimi [20]

Wang MS ve arkadaşları [21] gümüş(I) nitratla protosuzlaştırılmış 4-siyanobenzoik asidin reaksiyonundan beyaz renkli metal-organik çerçevesel $[AgL]_n \cdot nH_2O$ kompleksini elde ederek, fotoluminesans özelliklerini incelemişler.

Han HS ve arkadaşları [22] İnce gümüş tozlar üzerine 4-Nitrobenzoik asit ve 4-Siyanobenzoik asidin adsorpsiyonu, diffüz yansıma infrared Fourier transform spektroskopisi ile araştırmışlardır. Her iki molekülün gümüş tozlarının yüzeylerinde, deprotonasyon sonrasında karboksilat olarak adsorbe edildiği ve gümüş yüzeyine göre dikey bir oryantasyon olduğu sonucuna varılmıştır.

Zhang CJ ve arkadaşları [23] $[Ag(4-CNB)]_n \cdot nH_2O$ kompleksinin pirazinle suda etkileşimi sonucu $[Ag_2(4-CNB)_2(pyrz)]_n \cdot 2nH_2O$ (pyrz=pirazin) kompleks bileşimini sentezlemişlerdir. $[Ag_2(4-CNB)_2(pyrz)]_n \cdot 2nH_2O$ kompleks bileşiminin fotoluminesans özelliklerinin $[Ag(4-CNB)]_n \cdot nH_2O$ kompleksinden farklı olduğunu belirtmişlerdir. Kompleksin asimetric birimi iki gümüş atomu içermektedir ($Ag \cdots Ag$ uzaklığı 2.769(1) Å). Her bir Ag(I) atomu iki 4-CNB ligandı ve bir pirazin molekülü ile bağ oluşturarak T biçiminde koordinasyon geometrisi meydana getiriyorlar. 4-CNB ligand çifti iki gümüş atomunu karboksilat köprüsü vasıtasıyla bağlarlar, fakat siyano gruplar koordinasyona dahil olmazlar (Şekil 30, a). Şekil 30,b'den görüldüğü gibi her bir pirazin molekülü iki Ag(I) atomu ($Ag1$ ve $Ag2$) arasında köprü oluşturarak $[1 -1 0]$ yönü boyunca uzanan sonsuz bir zincir meydana getiriyorlar. Bu zincirler π - π istifleme sonucu ab düzlemine paralel supramoleküler katmanlar oluşturuyorlar.

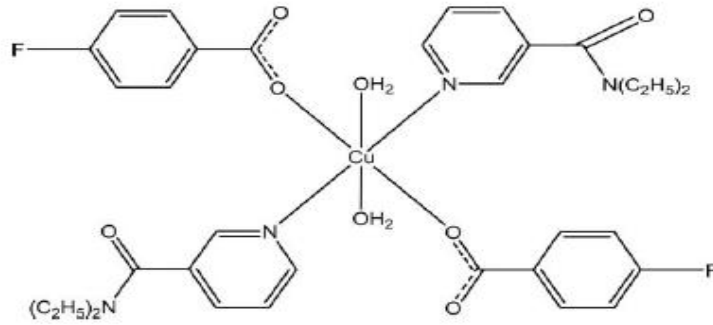
Brown-Xu SE ve arkadaşları [24] 1,2-dichlorobenzene ve THF çözeltilerinde $Mo(CO)_6$ ile 4-HCNB reaksiyonundan koyu kırmızı renkli $[Mo_2(4-CNB)_4]$ kompleksini elde ederek, spektroskopik yöntemlerle karakterize etmiş ve elektronik yapılarını DFT yöntemiyle hesaplamışlar.



Şekil 30. a) $[Ag_2(4-CNB)_2(pyrz)]_n \cdot 2nH_2O$ kompleksinin asimetric birimi; b) $Ag \cdots Ag$ etkileşimleri (turuncu çizgiler) ve $\pi-\pi$ etkileşimleri (yeşil çizgiler) [23]

1.3. Metal 4-Substituebenzoatların N,N'-Dietilnikotinamid Komplekslerinin Yapıları

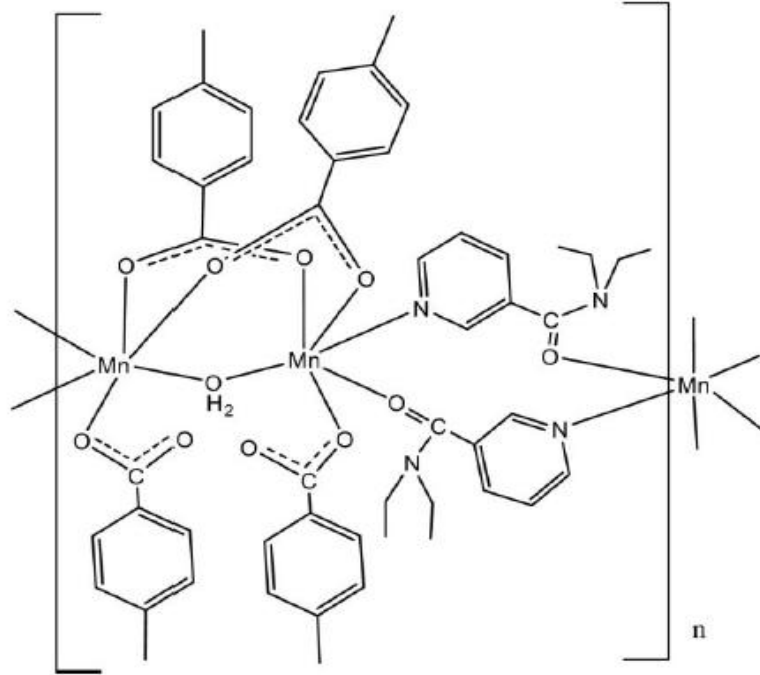
Geçiş metallerin 4-Substituebenzoatların DENA ile şu ana kadar kristal yapısı aydınlatılmış 19 bileşiğin 14'si simetri merkezli ve trans yapılı olup merkezi atom iki monodentat benzoat anyonunun iki oksijen atomu, iki DENA molekülünün iki hetero azot atomu ve iki su molekülünün iki oksijen atomu ile koordine olunarak oktahedralik koordinasyon geometrisine sahiptir [25 – 38]. Bunlardan $[Cu(C_7H_4FO_2)_2(C_{10}H_{14}N_2O)_2(H_2O)_2]$ [25] ile $[Zn(C_7H_4FO_2)_2(DENA)_2(H_2O)_2]$ [26]; $[Mn(C_7H_4ClO_2)_2(DENA)_2(H_2O)_2]$ [27] ile $[Zn(C_7H_4ClO_2)_2(DENA)_2(H_2O)_2]$ [28]; $[Mn(C_7H_4BrO_2)_2(DENA)_2(H_2O)_2]$ [29], $[Cu(C_7H_4BrO_2)_2(DENA)_2(H_2O)_2]$ [30], ile $[Zn(C_7H_4BrO_2)_2(DENA)_2(H_2O)_2]$ [31]; $[Co(C_9H_9O_2)_2(DENA)_2(H_2O)_2]$ [32] ile $[Cu(C_9H_9O_2)_2(DENA)_2(H_2O)_2]$ [33]; $[Co(C_9H_{10}NO_2)_2(DENA)_2(H_2O)_2]$ [34] ile $[Ni(C_9H_{10}NO_2)_2(DENA)_2(H_2O)_2]$ [35]; $[Mn(C_8H_5O_3)_2(DENA)_2(H_2O)_2]$ [36], $[Co(C_8H_5O_3)_2(DENA)_2(H_2O)_2]$ [37] ile $[Ni(C_8H_5O_3)_2(DENA)_2(H_2O)_2]$ [38] eş yapıdırlar (Şekil 31).



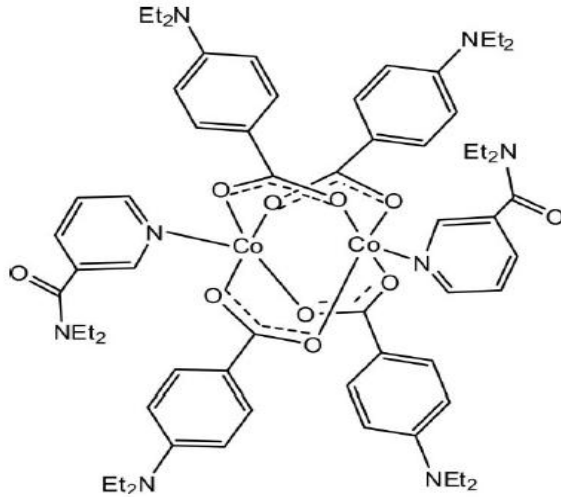
Şekil 31. $[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_4\text{FO}_2)_2(\text{DENA})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin yapısı [25]

Hokelek T ve arkadaşları [39] $[\text{Mn}_2(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2)_4(\text{DENA})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ kompleksini sentezlemişlerdir. Mn(II) iyonlarının her biri iki 4-Metilbenzoat ligandları ve bir su molekülü ile köprü halindedir. Kristal yapıda, her bir Mn(II) iyonu, üç 4-Metilbenzoat ligandı, bir su molekülü ve iki simetri ile ilişkili DENA ligandı tarafından koordine edilmiştir. Mn(II) iyonları simetri ilişkili DENA moleküllerinin oksijen ve azot atomları ile köprülenerek [100] eksenine paralel polimerik zincir oluştururlar (Şekil 32).

Hokelek T ve arkadaşları [40] merkezi simetrik binükleer $[\text{Co}_2(\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{NO}_2)_4(\text{DENA})_2]$ kompleksini sentezlemişlerdir. İki Co^{II} katyonu $[\text{Co} \dots \text{Co} = 2.6199(5) \text{ \AA}]$ dört 4-dietilaminobenzoat anyonu tarafından köprülenmiştir. Her bir Co^{II} iyonunun etrafındaki en yakın dört atom, bozulmuş bir kare düzlemsel yapı oluşturur. Bozulmuş bu koordinasyon geometrisi, DENA ligandının piridin azot atomu ile bozulmuş kare bipiramide tamamlanmıştır (Şekil 33).

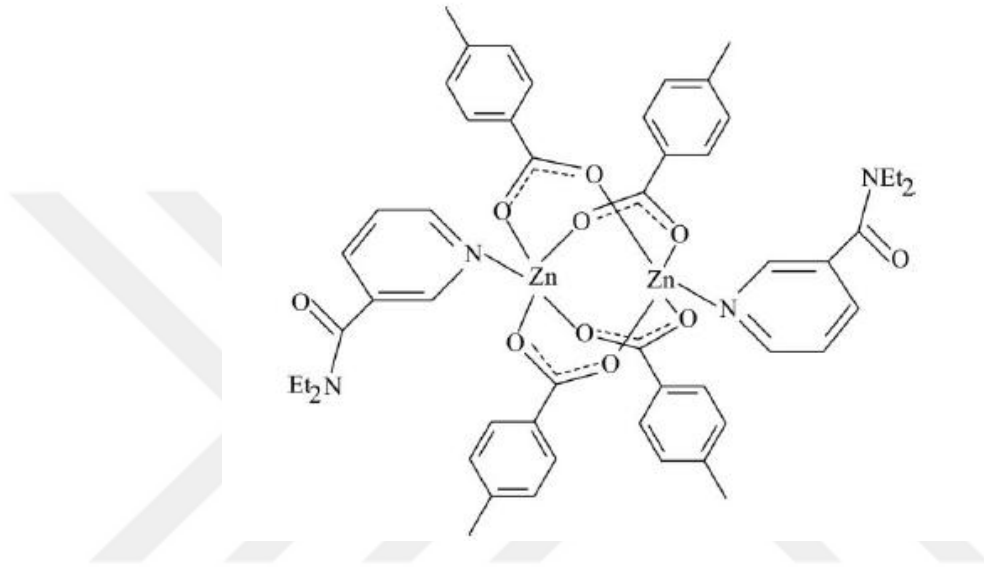


Şekil 32. $[\text{Mn}_2(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2)_4(\text{DENA})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ kompleksinin yapısı [39]



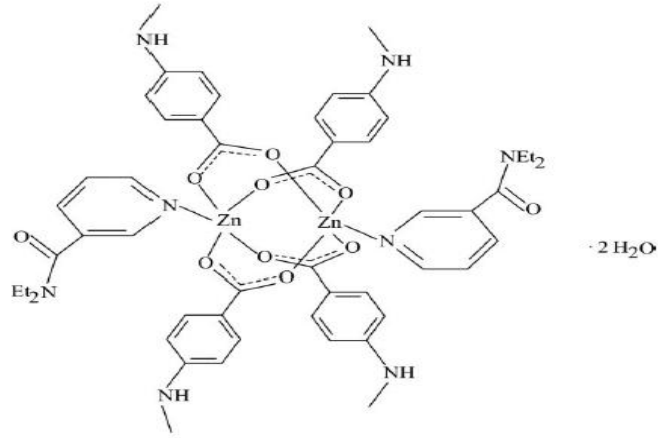
Şekil 33. $[\text{Co}_2(\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{NO}_2)_4(\text{DENA})_2]$ kompleksinin yapısı [40]

Necefoğlu H ve arkadaşları [41] simetri merkezli binükleer $[Zn_2(C_8H_7O_2)_4(DENA)_2]$ kompleksini sentezlemişlerdir. İki Zn atomu $[Zn \dots Zn' = 2.9494 (3) \text{ \AA}]$ dört 4-dimetilbenzoat anyonu tarafından köprülenmiştir. Her bir Zn^{+2} iyonunun etrafındaki en yakın dört atom, bozulmuş bir kare düzlemsel bir yapı oluşturmuştur. Oktahedral koordinasyon, DENA ligandının piridin azot atomu ile bozulmuş kare bipiramide tamamlanmıştır (Şekil 34).



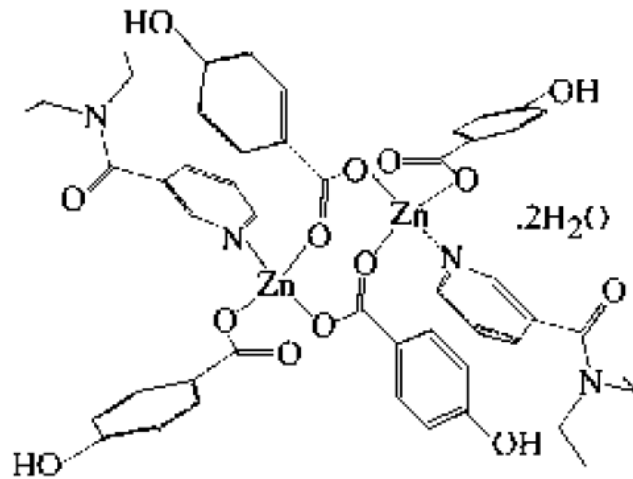
Şekil 34. $[Zn_2(C_8H_7O_2)_4(DENA)_2]$ kompleksinin molekül yapısı [41]

Hökelek T ve arkadaşları [42] merkezi simetrik binükleer $[Zn_2(C_8H_8NO_2)_4(DENA)_2] \cdot 2H_2O$ kompleksini sentezlemişlerdir. İki Zn^{+2} iyonu $[Zn \dots Zn' = 2.9301 (4) \text{ \AA}]$ dört 4-metilaminobenzoat ligandı tarafından köprülenmiştir. Her bir Zn^{+2} iyonunun etrafındaki en yakın dört atom, bozulmuş kare-piramidal koordinasyonu DENA ligandının piridin azot atomu ile tamamlanarak bozulmuş kare düzlemsel bir yapı oluşturmuştur (Şekil 35).



Şekil 35. $[Zn_2(C_8H_8NO_2)_4(DENA)_2].2H_2O$ kompleksinin yapısı [42]

Hökelek T ve arkadaşları [43] $[Zn_2(C_7H_5O_3)_4(DENA)_2].2H_2O$ merkezi simetrik binükleer olan çinko kompleksini sentezlemişlerdir. Sentezlenen bu kompleks, ikisi iki Zn atomunu köprüleyen ve ikisi monodentat ligandları olarak koordine edilen dört benzoat ligandı içerir. Hafifçe bozulmuş tetrahedral koordinasyon geometrisine sahip her Zn atomu, üç oksijen atomu ve bir DENA ligandından bir azot atomu ile koordine edilmiştir (Şekil 36).



Şekil 36. $[Zn_2(C_7H_5O_3)_4(DENA)_2].2H_2O$ kompleksinin yapısı [43]

2. MATERYAL VE METOT

2.1. Sentez

İlk olarak uygun büyüklükte beherler içersine 0,005 mol Ni, Mn, Co, Zn ve Cd sülfat konulup 50 mL suda çözüldükten sonra 0,01 mol (7,1292g) N,N'-dietilnikotinamid ilave edildi. Bakır kompleksi elde edildiğinde CuSO₄.5H₂O 100 mL suda çözüldükten sonra 0,005 mol (3,5646 g) N,N'-dietilnikotinamidin 100 mL sudaki çözeltisi ilave edildi.

Daha sonra başka bir beher içersine 0,01 mol (0,84g) NaHCO₃ konulup, 100 mL suda çözüldükten sonra üzerine yavaş yavaş 0,01 mol (1,4714g) 4-siyanobenzoik asit ilave edildi. Sonra karıştırılarak ısıtıldı. Karbondioksit gazı çıkmasıyla sodyum 4-siyanobenzoat oluşturuldu. Karbondioksit gazının ayrılması sone erdikten sonra çözelti süzülerek soğumaya bırakıldı. Son olarak elde edilen sodyum 4-siyanobenzoat çözeltisi yukarıda hazırlanan metal sülfat-dietilnikotinamid çözeltilerine eklendi. Oluşan karışımlar oda sıcaklığında kristallenmeye bırakıldı.

Bekletildikten sonra,

[Cu(4-CNC ₆ H ₄ COO) ₂ (C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O).H ₂ O] koyu mavi;	I
[Ni(4-CNC ₆ H ₄ COO) ₂ (C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O) ₂ .(H ₂ O) ₂] yeşil;	II
[Mn(4-CNC ₆ H ₄ COO) ₂ (C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O) ₂ .(H ₂ O) ₂] beyaz	III
[Co(4-CNC ₆ H ₄ COO) ₂ (C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O) ₂ .(H ₂ O) ₂] pembe	IV
[Cd(4-CNC ₆ H ₄ COO) ₂ (C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O) ₂ .(H ₂ O) ₂] beyaz	V
[Zn(4-CNC ₆ H ₄ COO) ₂ (C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O) ₂ .(H ₂ O) ₂] beyaz	VI

renklerinde kristaller oluştu. Daha sonra bu kristaller saf su ile yıkanıp, oda sıcaklığında kurutuldu.

2.2. Metot

Elemental analizler (C, H ve N) İnönü Üniversitesi(Malatya) Merkez Laboratuvarında LECO ve CHNS-912 cihazları kullanılarak yapıldı.

Komplekslerin IR spektrumları ALPHA-P BRUKER FT-IR spektrometresi (Kafkas Üniversitesi) kullanılarak yapıldı.

Komplekslerin DMF (10^{-3} M) sulu çözeltileri hazırlandıktan sonra COND İSET315 cihazı kullanılarak oda sıcaklığında molar iletkenlik değerleri ölçüldü.

Elde edilen komplekslerin çözünürlükleri çeşitli çözücüler kullanılarak incelendi.

Sentez edilen komplekslerin termal özellikleri Schimadzu DTG 60 Termal Analiz cihazı (Selçuk Üniversitesi) kullanılarak yapıldı.

Termik Analiz eğrilerinin alındığı şartlar:

Referans: Sinterleşmiş α -Al₂O₃,

Isıtma Hızı: 10°C/dak.

Kroze: Platin

Atmosfer: Azot atmosferi,

Numune Miktarı: 10 mg,

Sıcaklık Aralığı: 10-1000°C

DTG metodun duyarlılığı 0,05 mg⁻¹'dir.

Komplekslerin kristal yapıları Bruker SMART BREEZE CCD difraktometresinde kullanılarak (296°K MoK_α, $\lambda=0,71073$) aydınlatıldı.

3. BULGULAR

3.1. Elementel Analiz

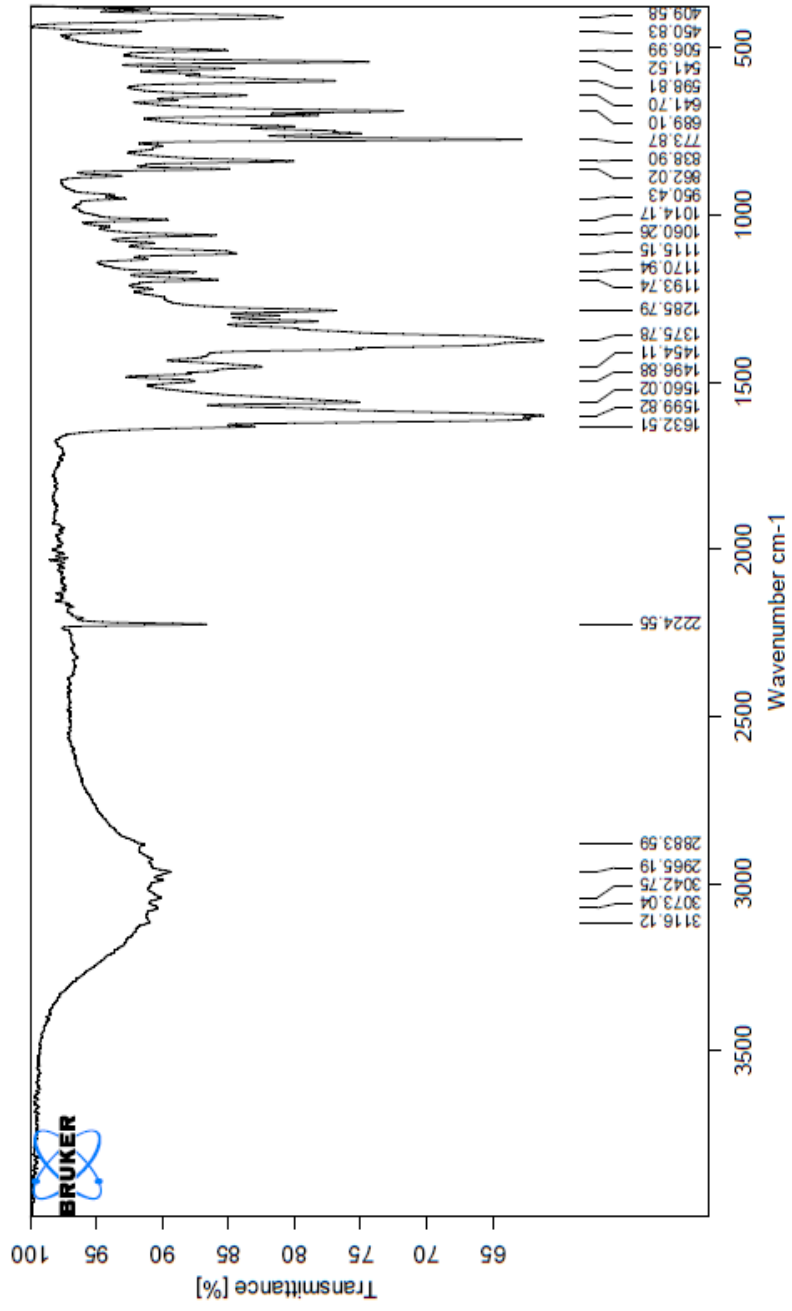
Sentezlenen komplekslerin elementel analiz sonuçları Çizelge 1’de verilmiştir.

Çizelge 1. Sentezlenen komplekslerin elementel analiz verileri.

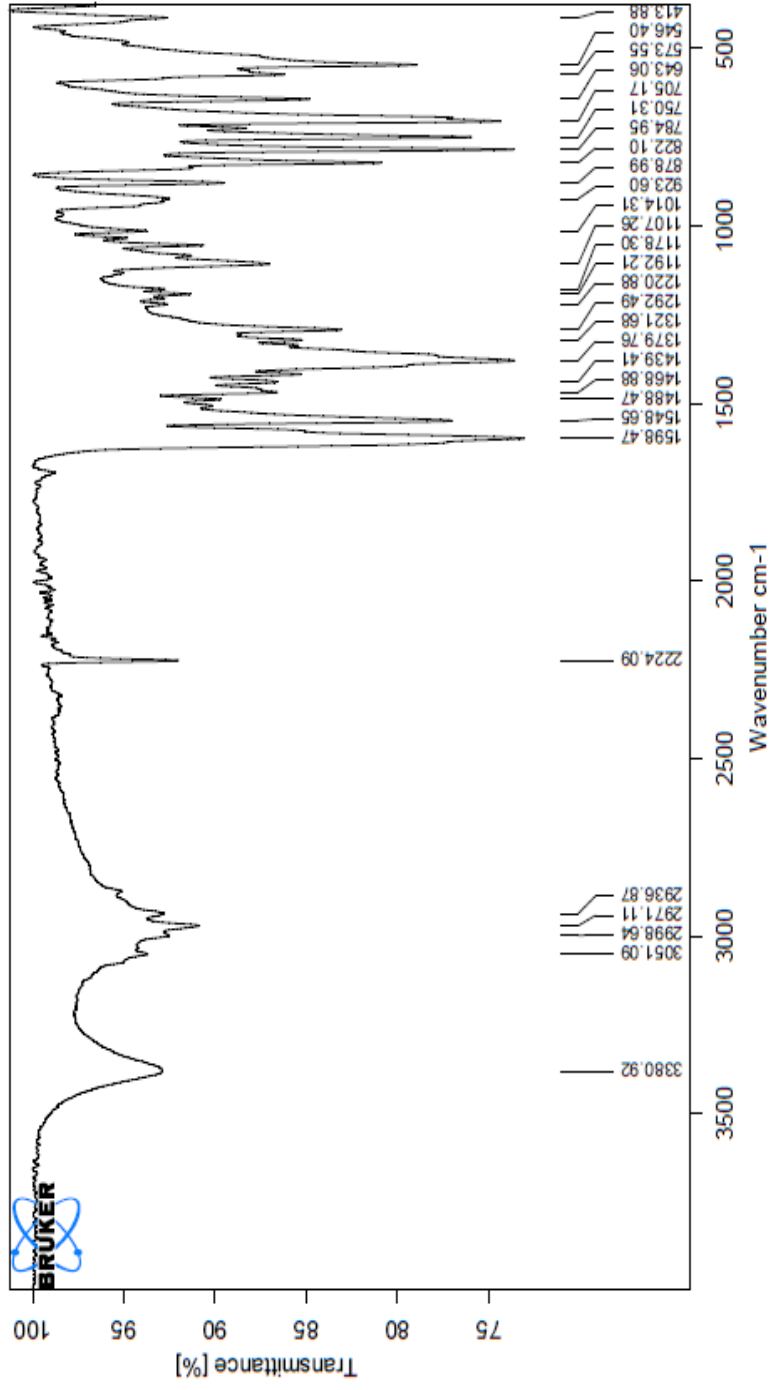
KOMPLEKSLER	% C	% H	% N
	DeneySEL-Teorik	DeneySEL-Teorik	DeneySEL-Teorik
I	53.66 – 54.73	3.945 – 4.56	9.456 – 9.82
II	59.46 – 58.15	5.193 – 5.34	11.48 – 11.35
III	57.95 – 58.48	5.071 – 5.43	11.06 – 11.35
IV	56.92 – 58.15	5.098 – 5.34	10.95 – 11.35
V	53.92 – 54.26	4.674 – 5.02	10.31 – 10.52
VI	57.65 – 57.64	5.324 – 5.33	11.01 – 11.29

3.2. Infrared Spektrum

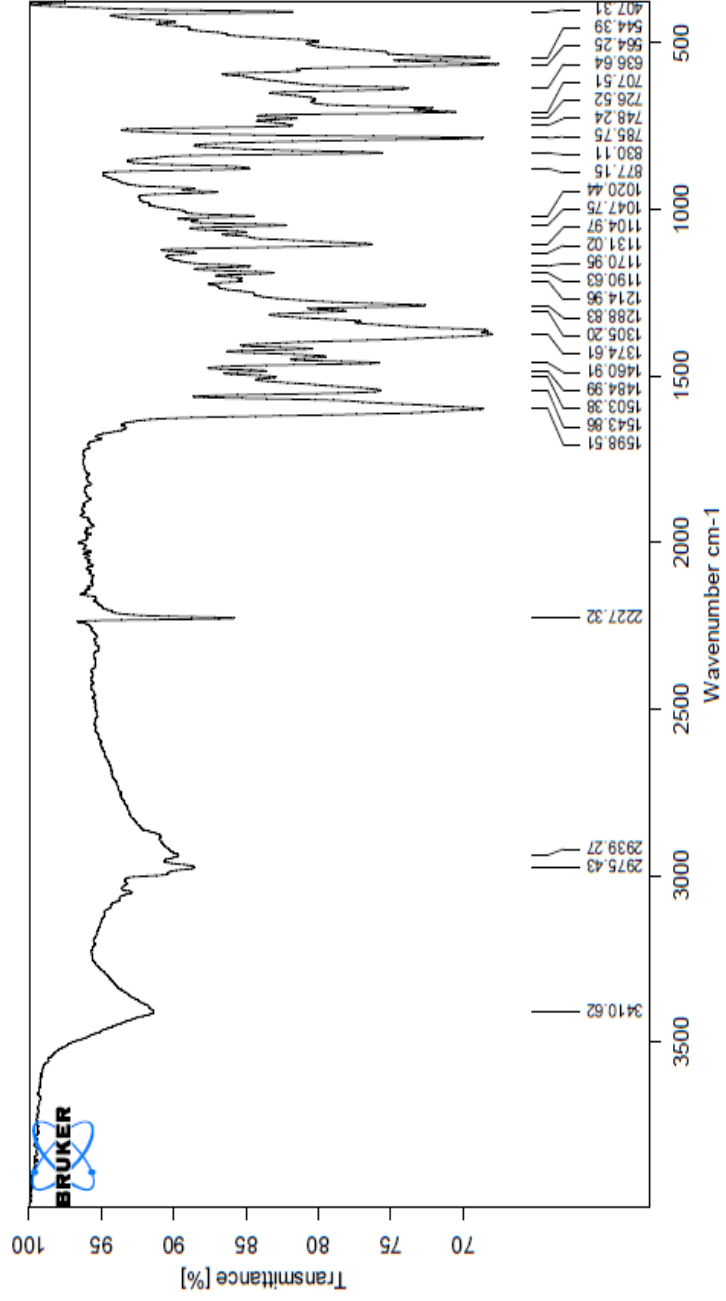
Elde edilmiş komplekslerin IR spektroskopik verileri Şekil 37-42 gösterilirken IR spektrum pikleri Çizelge 2’de gösterilmiştir.



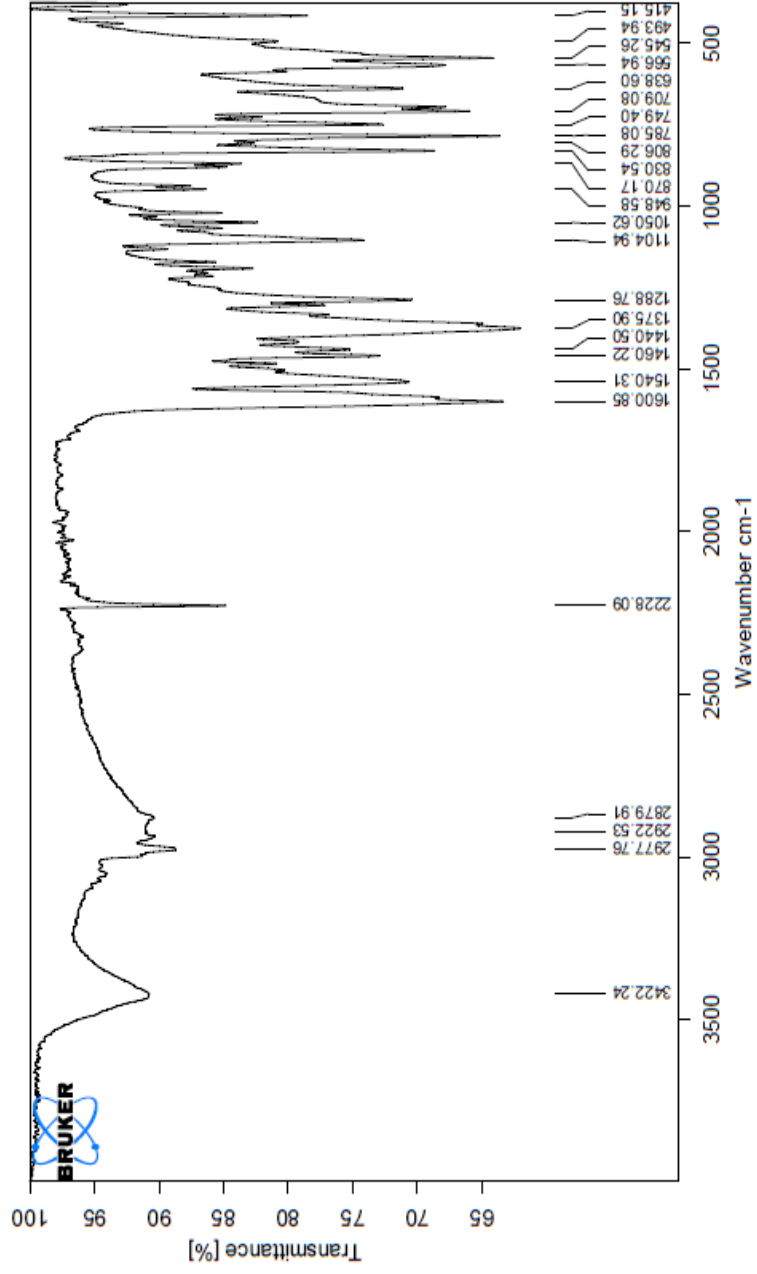
Şekil 37. I kompleksinin IR spektrumu.



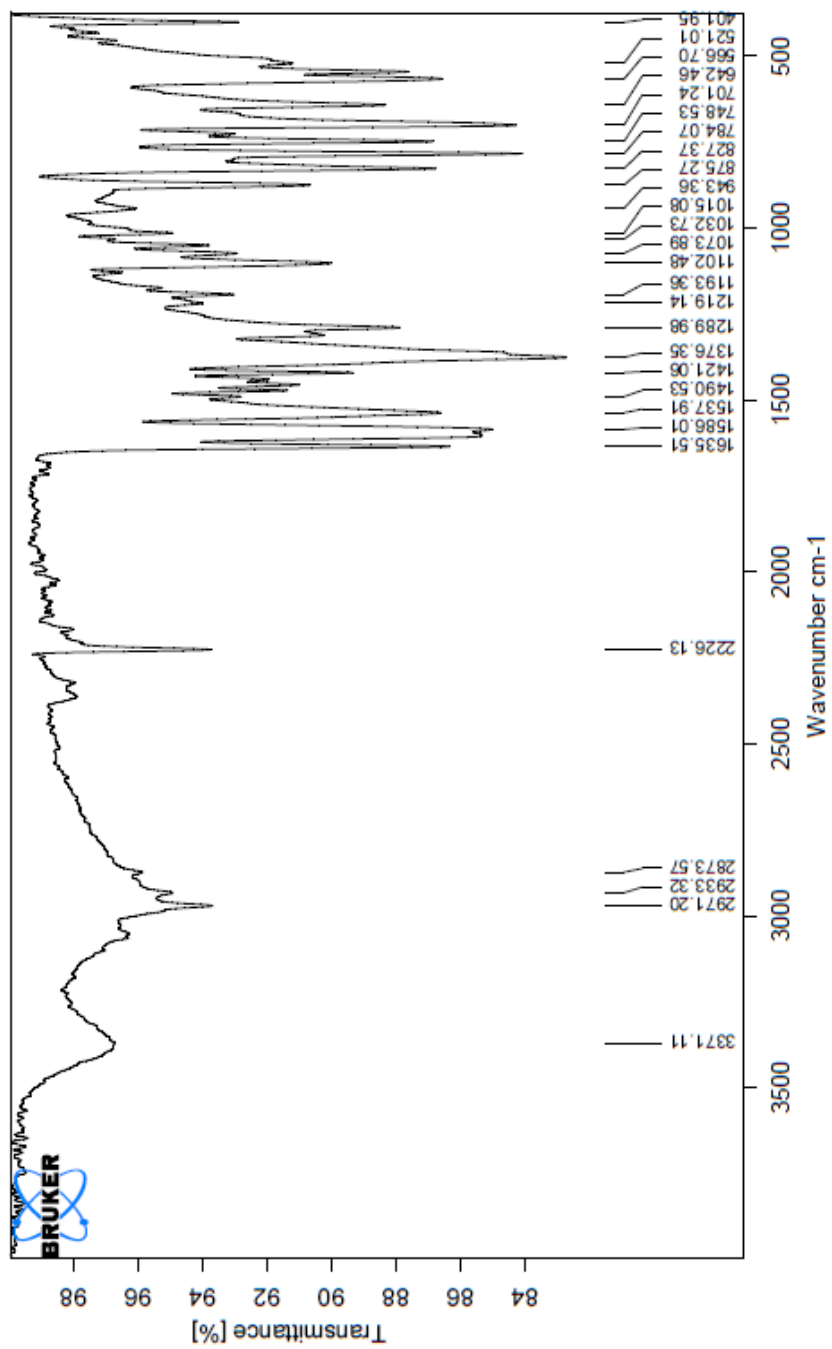
Şekil 38. II kompleksinin IR spektrumu



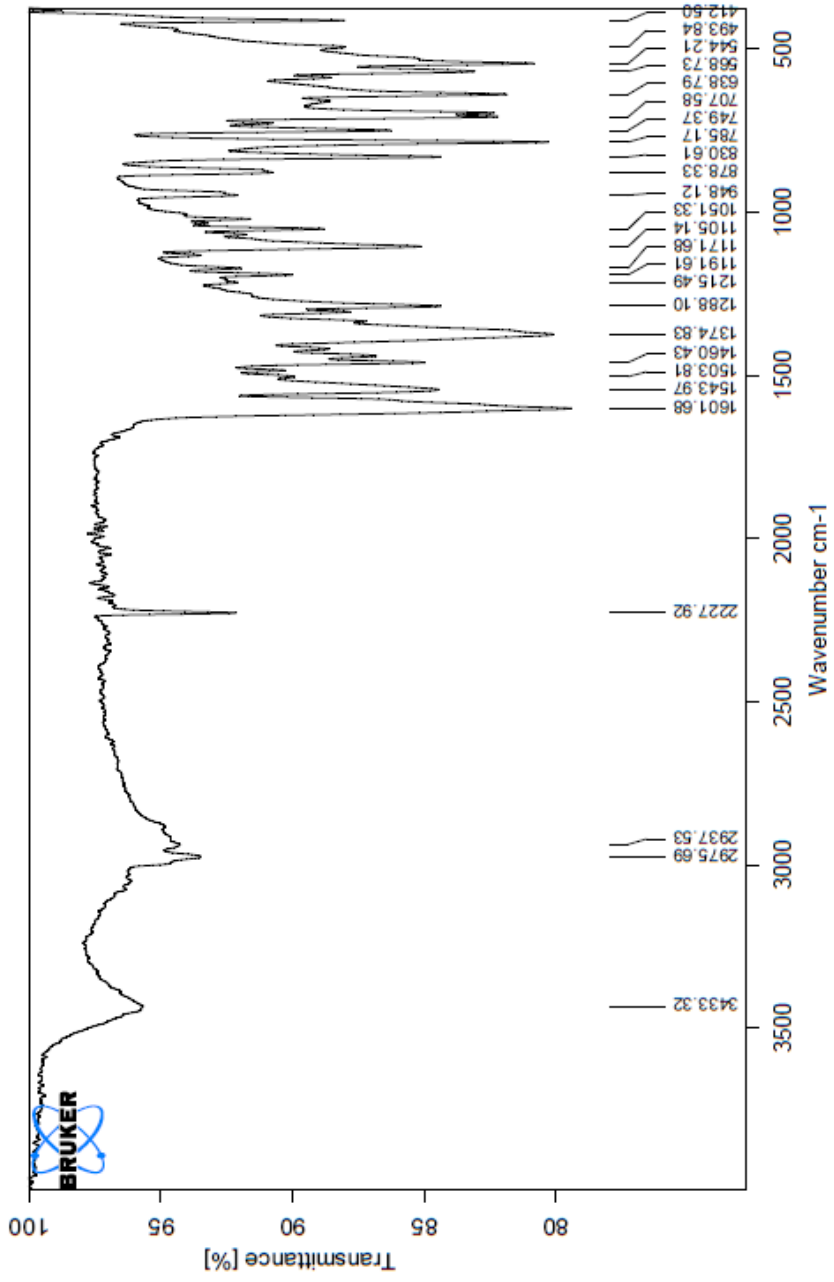
Şekil 39. III kompleksinin IR spektrumu



Şekil 40. IV kompleksinin IR spektrumu.



Şekil 41. V kompleksinin IR spektrumu



Şekil 42. VI kompleksinin IR spektrumu.

IR analiz verileri; (ν/cm^{-1}) Çizelge 2'de gösterildiği gibidir.

Çizelge 2. Sentezlenen komplekslerin IR verileri.

Gruplar	I	II	III	IV	V	VI
$\nu(\text{OH})_{\text{H}_2\text{O}}$	3116.12	3380.92	3410.62	3422.24	3371.11	3433.32
$\nu(\text{C-H})_{\text{aromatik}}$	2965.19	2998.64	2975.43	2977.76	2971.20	2975.69
$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	2224.55	2224.09	2227.32	2228.09	2226.13	2227.92
$\nu(\text{C=O})_{\text{DENA}}$	1599.82	1598.47	1598.51	1600.85	1635.51	1601.68
$\nu_{\text{as}} \text{COO}^-$	1560.02	1548.65	1543.86	1540.31	1537.91	1543.97
$\nu_{\text{s}} \text{COO}^-$	1375.78	1379.76	1374.61	1375.90	1376.35	1374.83
$\Delta\nu$	184.24	169.65	169.25	164.41	161.56	169.14

3.3. Komplekslerin Farklı Çözücülerdeki Çözünürlükleri

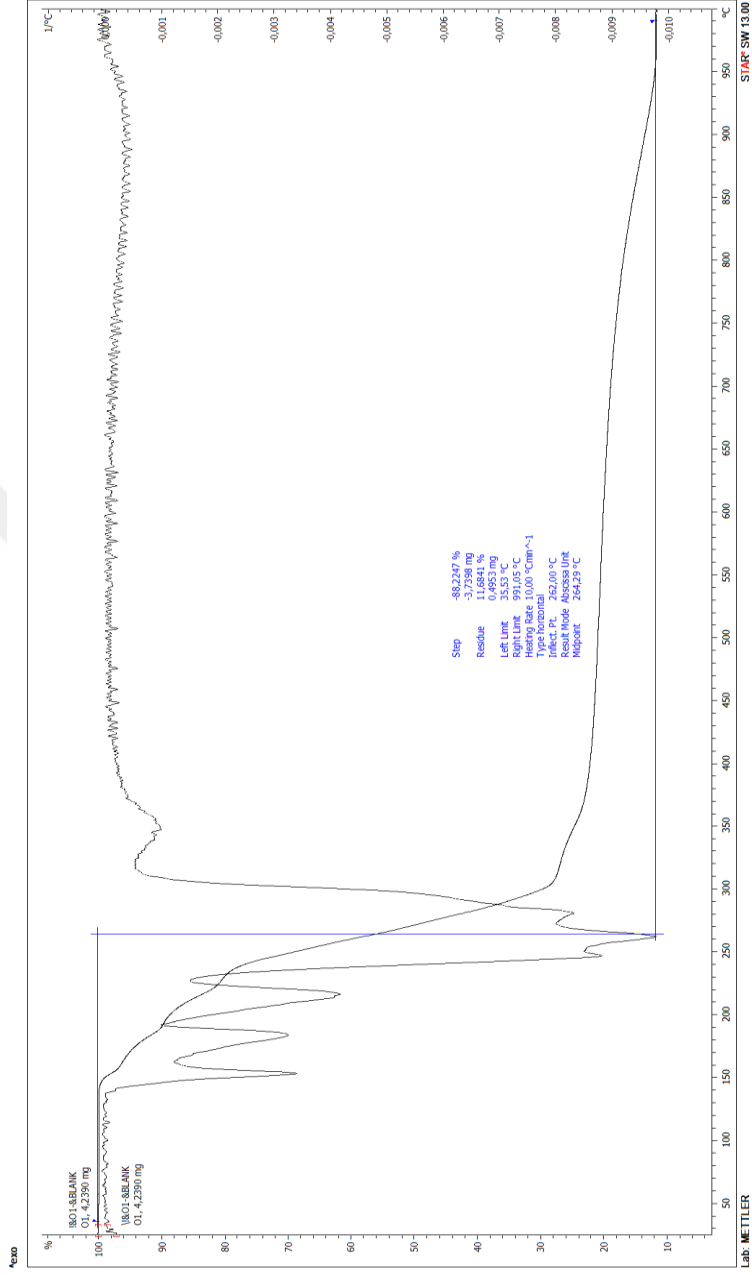
Komplekslerin farklı çözücülerdeki çözünme durumları aşağıdaki Çizelge 3'te gösterilmiştir.

Çizelge 3. Sentezlenen komplekslerin farklı çözücülerdeki çözünürlükleri.

KOMPLEKS	Çözücü						
	H ₂ O	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	DMSO	DMF	CHCl ₃	(CH ₃) ₂ CO
I	Az	Az	Az	Az	Az	Çözünmez	Az
II	İyi	Az	Az	İyi	Az	Çözünmez	Az
III	İyi	Az	Az	İyi	İyi	Çözünmez	İyi
IV	İyi	Az	Az	İyi	Az	Çözünmez	Az
V	İyi	Az	Az	İyi	İyi	Çözünmez	İyi
VI	İyi	Az	Az	İyi	İyi	Çözünmez	İyi

3.4. Termik Analiz

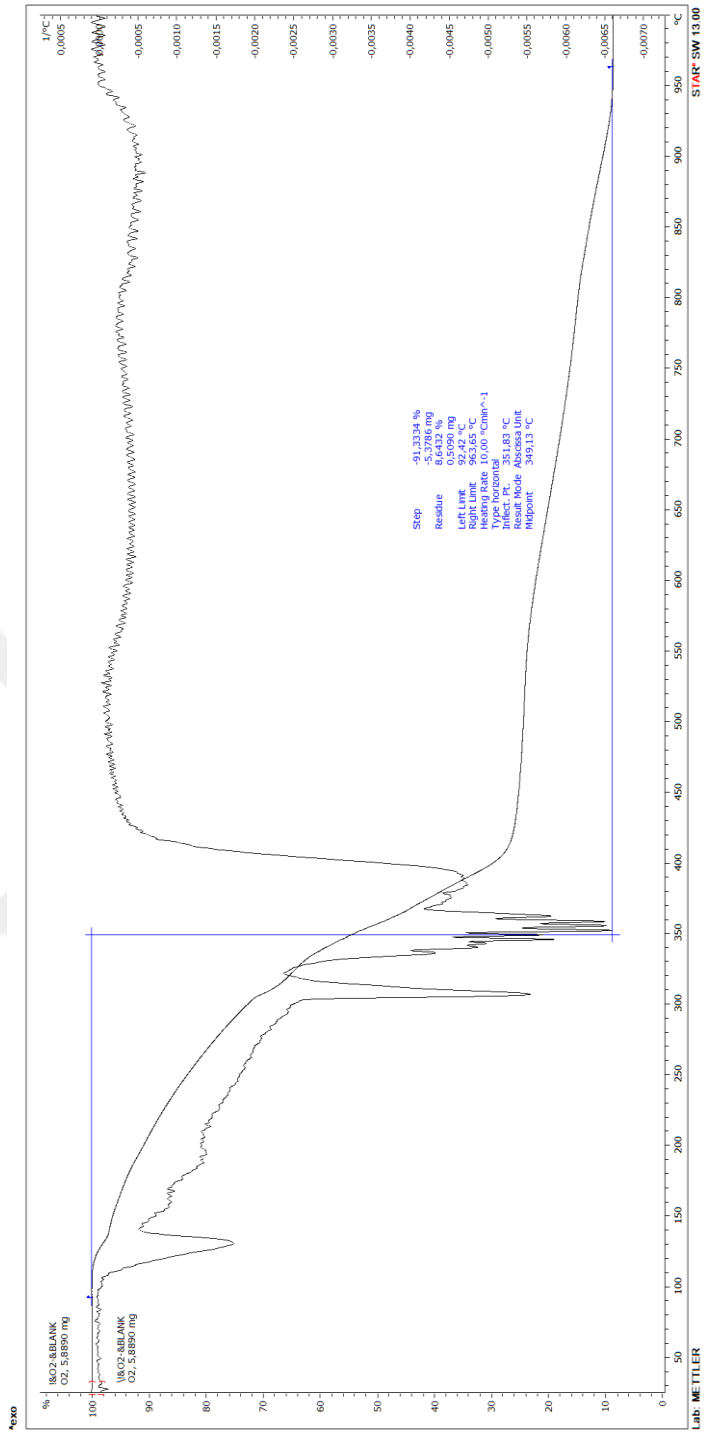
Sentezlenen komplekslerin termik analiz eğrileri Şekil 43-48’de de gösterilirken termik analiz verileri Çizelge 4- 9’ da verilmiştir.



Şekil 43. I kompleksinin TGA eğrileri.

Çizelge 4. I kompleksinin termal analiz verileri.

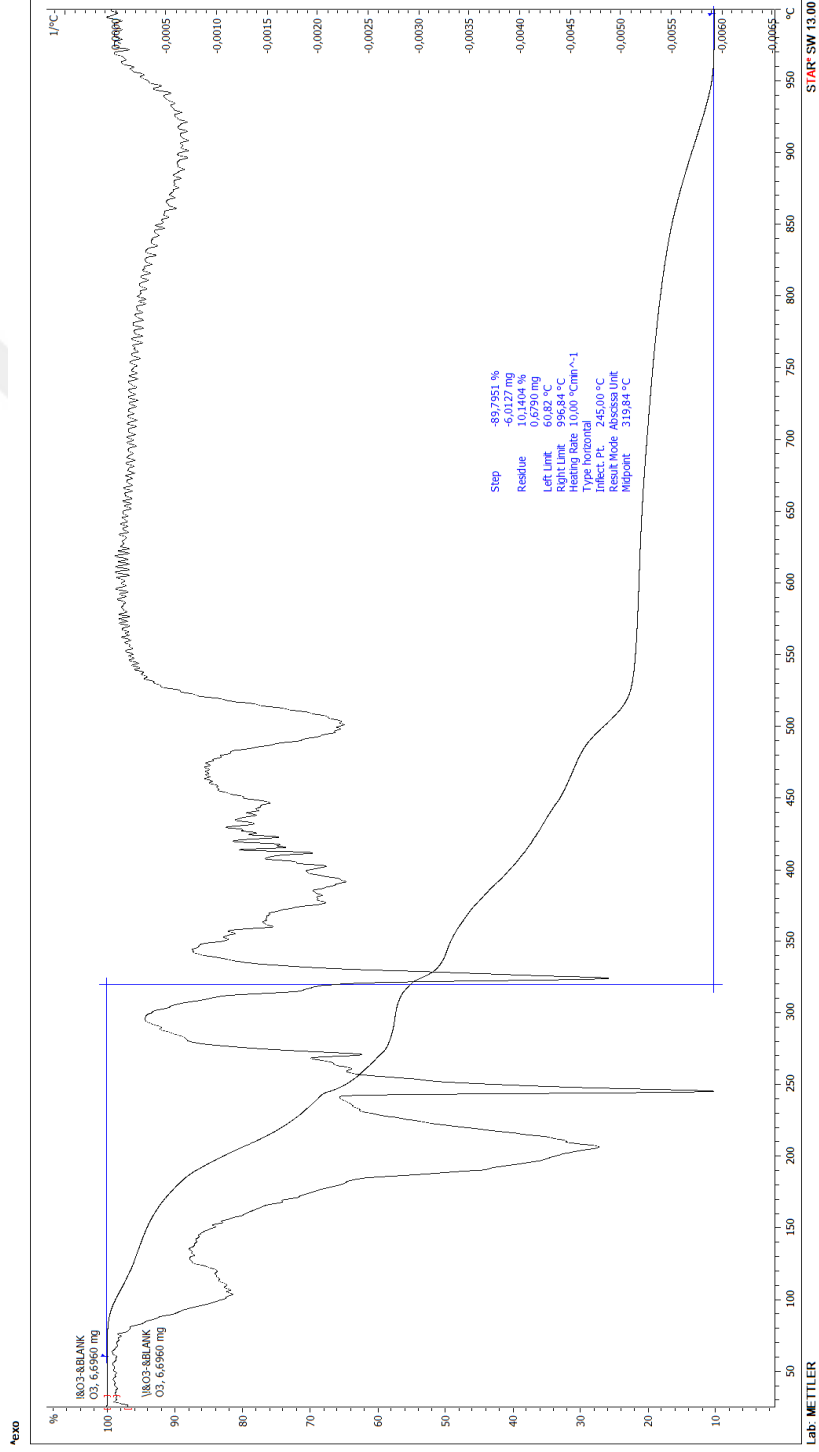
Bileşik	[Cu(4-CNC ₆ H ₄ COO) ₂ (C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O).H ₂ O]	[Cu(4-CNC ₆ H ₄ COO) ₂ (C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O)]	[Cu(4-CNC ₆ H ₄ COO) ₂
Sıcaklık Aralığı °C	130-165 °C	165-230°C	230-330°C
Max. Bozunma Sıcaklığı °C	150°C,	180°C, 220 °C	265°C
Uzaklaşan Grup	H ₂ O	DENA	4-Siyano benzoik asit
Ağırlık Kaybı % - Deneysel-Teorik	3-3,25	33-32.15	11-11.47
Katı Bozunma Ürünü	[Cu(4-CNC ₆ H ₄ COO) ₂ (C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O)]	[Cu(4-CNC ₆ H ₄ COO) ₂	CuO



Şekil 44. II kompleksinin TGA eğrileri.

Çizelge 5. II kompleksinin termal analiz verileri.

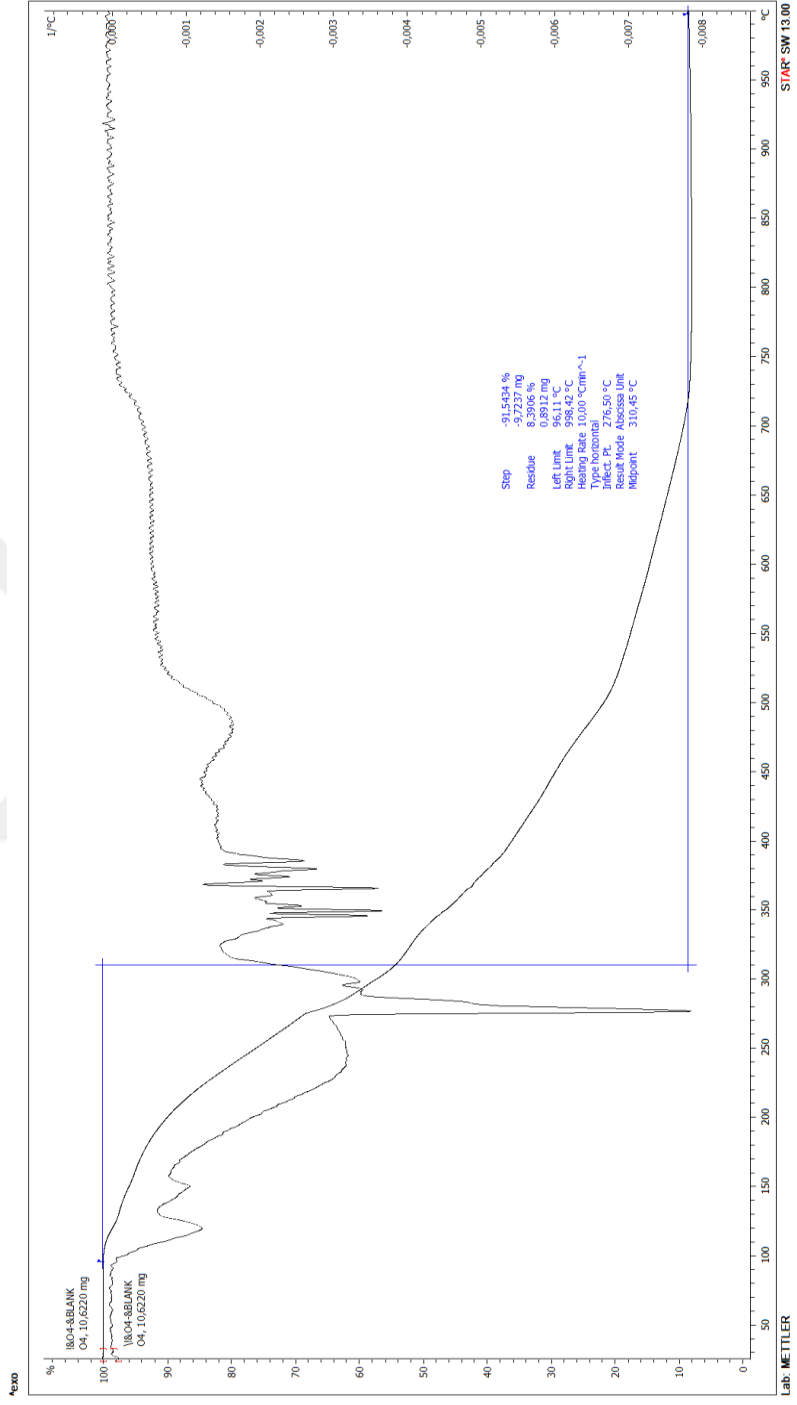
Bileşik	$[\text{Ni}(\text{4-CNC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$	$[\text{Ni}(\text{4-CNC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2]$	$[\text{Ni}(\text{4-CNC}_6\text{H}_4\text{COO})_2]$
Sıcaklık Aralığı °C	100-180 °C	180-330°C	330-940 °C
Max. Boz. Sic. °C	130 °C, 165 °C	310 °C	350 °C
Uzaklaşan Grup	2H ₂ O	2DENA	4-Siyano benzoik asit
Ağırlık Kaybı %	5-4.82	48-47.80	8.5-7.87
Deneysel-Teorik			
Katı Bozunma Ürünü	$[\text{Ni}(\text{4-CNC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2]$	$[\text{Ni}(\text{4-CNC}_6\text{H}_4\text{COO})_2]$	NiO



Şekil45. III kompleksinin TGA eğrileri.

Çizelge 6. III kompleksinin termal analiz verileri.

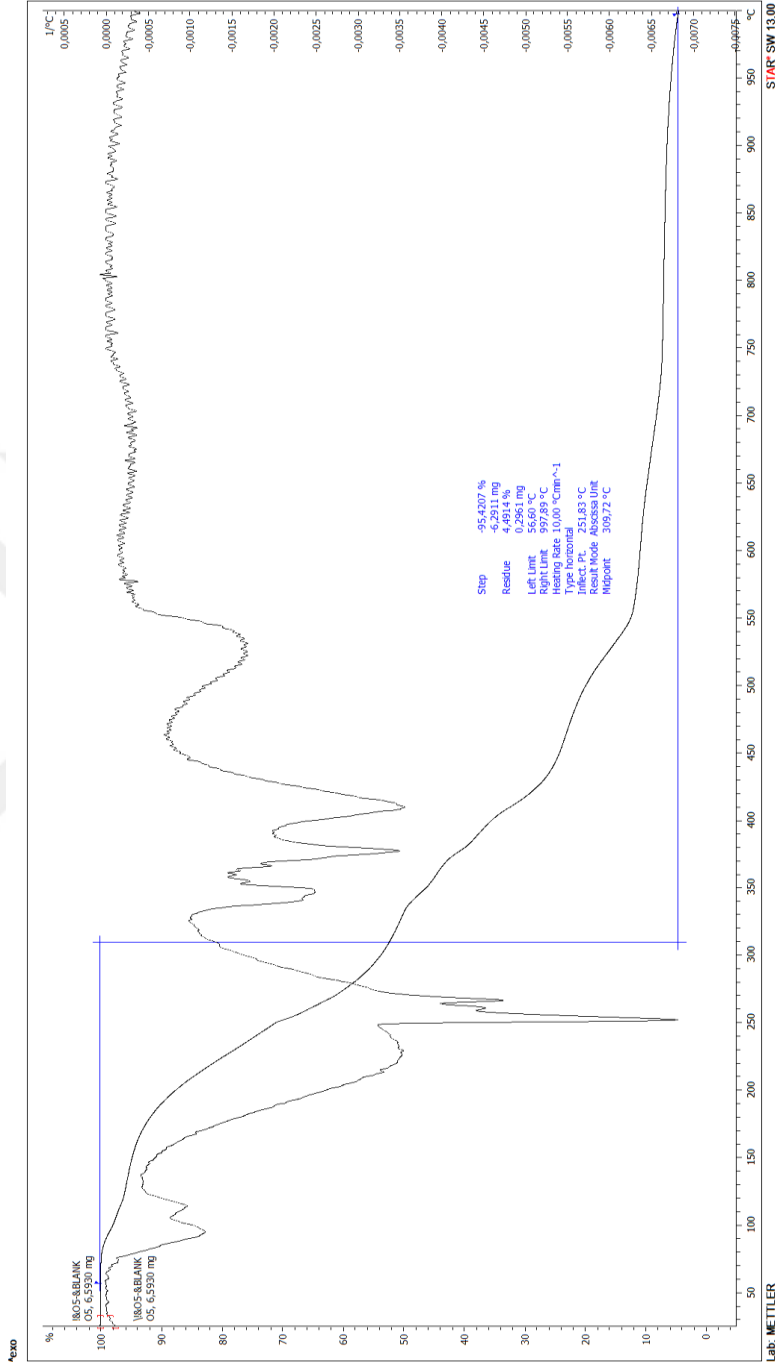
Bileşik	$[\text{Mn}(4\text{-CNC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$	$[\text{Mn}(4\text{-CNC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2]$	$[\text{Mn}(4\text{-CNC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2]$	$[\text{Mn}(4\text{-CNC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2]$
Sıcaklık Aralığı °C	100-140 °C	140-230°C		345-950 °C
Max. Boz.Sıc. °C	110 °C	210 °C		390°C, 500 °C
Uzaklaşan Grup	2H ₂ O	DENA	DENA	4-Siyanobenzoik asit
Ağırlık Kaybı %	4-4.84	24-24.02		8-7.40
Deneyssel-Teorik				
Katı Bozumma Ürünü	$[\text{Mn}(4\text{-CNC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2]$	$[\text{Mn}(4\text{-CNC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2]$		MnO



Şekil 46. IV kompleksinin TGA eğrileri.

Çizelge 7. IV kompleksinin termal analiz verileri.

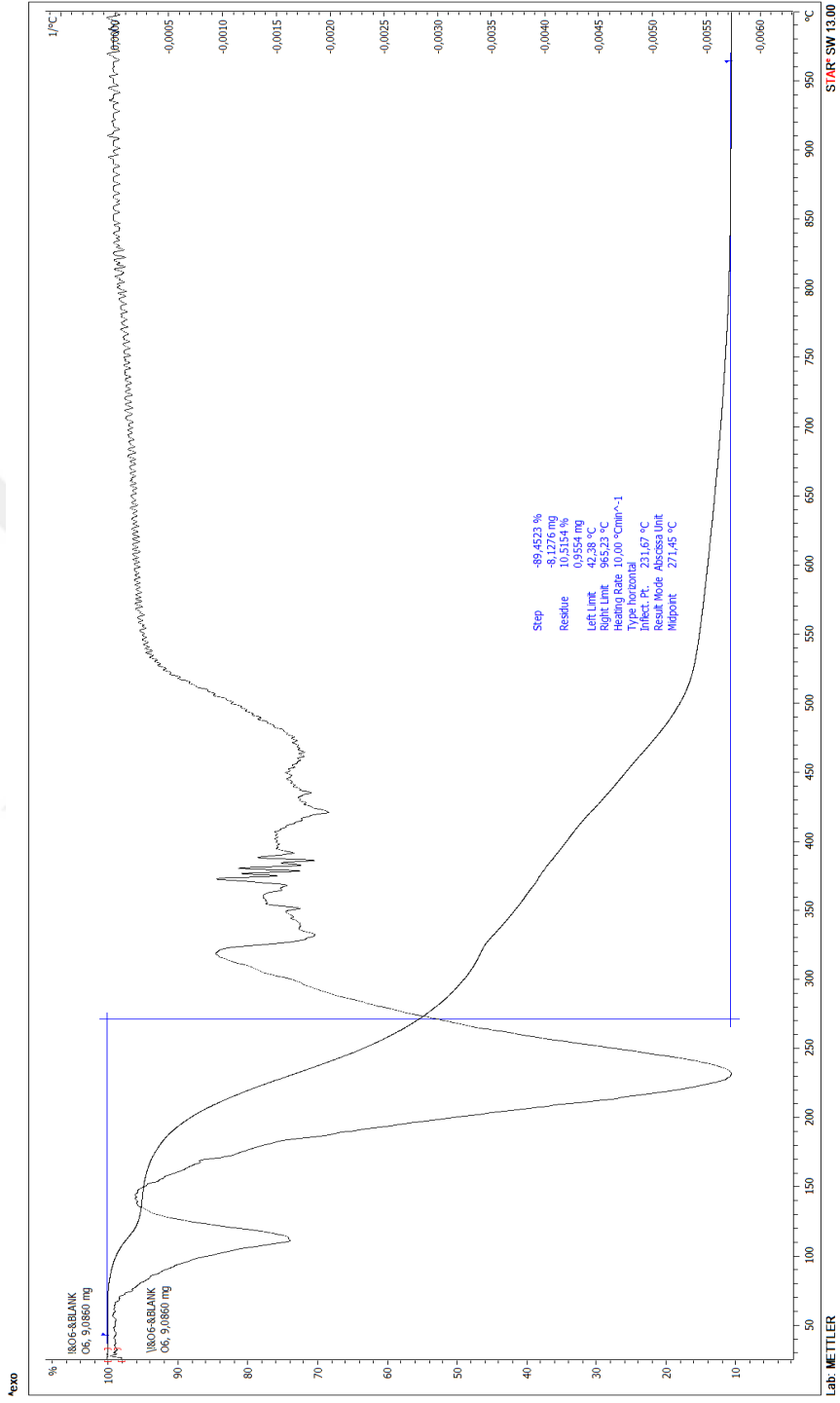
Bileşik	$[\text{Co}(4\text{-CNC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$	$[\text{Co}(4\text{-CNC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2]$	$[\text{Co}(4\text{-CNC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2]$	$[\text{Co}(4\text{-CNC}_6\text{H}_4\text{COO})_2]$
Sıcaklık Aralığı °C	90-160 °C	160-270°C	270-325 °C	325-950 °C
Max. Boz. Sic. °C	125 °C, 155 °C	240°C	275 °C	340°C, 355 °C, 495 °C
Uzaklaşan Grup	2H ₂ O	DENA	DENA	4-Siyano benzoik asit
Ağırlık Kaybı %	4-4.82	22-23.89	47-47.78	9-7.90
Deneysel-Teorik				
Katı Bozunma Ürünü	$[\text{Co}(4\text{-CNC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2]$	$[\text{Co}(4\text{-CNC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2]$	$[\text{Co}(4\text{-CNC}_6\text{H}_4\text{COO})_2]$	CoO



Şekil 47. V kompleksinin TGA eğrileri.

Çizelge 8. V kompleksinin termal analiz verileri.

Bileşik	$[\text{Cd}(4\text{-CNC}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot (\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$	$[\text{Cd}(4\text{-CNC}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot (\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2]$	$[\text{Cd}(4\text{-CNC}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot (\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2]$	$[\text{Cd}(4\text{-CNC}_6\text{H}_4\text{COO})_2]$
Sıcaklık Aralığı °C	75-150 °C	150-250 °C	250-310 °C	310-1000 °C
Max. Boz. Sic. °C	100 °C, 115 °C	230 °C	250 °C	350 °C, 380 °C, 420 °C, 520 °C
Uzaklaşan Grup	2H ₂ O	DENA	DENA	4-Siyano benzoik asit
Ağırlık Kaybı %	4-4.50	22-22.29	45-44.60	14-14.06
DeneySEL-Teorik				
Katı Bozunma Ürünü	$[\text{Cd}(4\text{-CNC}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot (\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2]$	$[\text{Cd}(4\text{-CNC}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot (\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2]$	$[\text{Cd}(4\text{-CNC}_6\text{H}_4\text{COO})_2]$	CdO



Şekil 48. VI kompleksinin TGA eğrileri.

Çizelge 9. VI kompleksinin termal analiz verileri.

Bileşik	$[\text{Zn}(\text{4-CNC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$	$[\text{Zn}(\text{4-CNC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2]$	$[\text{Zn}(\text{4-CNC}_6\text{H}_4\text{COO})_2]$
Sıcaklık Aralığı °C	75-150 °C	150-300 °C	300-810 °C
Max. Boz. Sic. °C	120 °C	230 °C	330 °C, 420 °C, 470 °C
Uzlaşan Grup	2H ₂ O	2DENA	4-Siyanobenzoik asit
Ağırlık Kaybı %	5-4.74	48-47.36	10-8.69
Deneysel-Teorik			
Katı Bozunma Ürünü	$[\text{Zn}(\text{4-CNC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2]$	$[\text{Zn}(\text{4-CNC}_6\text{H}_4\text{COO})_2]$	ZnO

3.5. X-Ray Yapı Analizleri

Sentezlenen **I**, **V**, **VI** komplekslerinin yapıları X ışınları kırınım analiz yöntemiyle aydınlatılmıştır.

Komplekslerin kristal verileri Çizelge 10'da verilmiştir.

Çizelge 10. I, V, VI komplekslerinin kristal verileri [44-46]

	I	V	VI
Molekül formülü	[Cu(C ₈ H ₄ NO ₂) ₂ (C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O)(H ₂ O)]	[Cd(C ₈ H ₄ NO ₂) ₂ (C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O)(H ₂ O)]	[Zn(C ₈ H ₄ NO ₂) ₂ (C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O)(H ₂ O)]
M _r	552.04	797.16	750.13
a	14.6207 (4) Å	7.5125 (2) Å	7.4916 (3) Å
b	8.0160 (3) Å	8.6671 (3) Å	8.5915 (3) Å
c	22.2892 (5) Å	15.3079 (5) Å	15.0343 (6) Å
α	-	86.198 (3)°	86.363 (3)°
β	101.725 (3)°	76.249 (4)°	75.894 (2)°
γ	-	74.730 (3)°	74.390 (2)°
V	2557.78 (13) Å ³	933.97 (5) Å ³	903.87 (6) Å ³
Z	4	1	1
D _x	1.434 Mg m ⁻³	1.534 Mg m ⁻³	1.378 Mg m ⁻³
Radyasyon	MoKα		
λ	0.71073 Å		
θ	2.7–28.3°	3.3–28.4°	2.8–28.2°
μ	0.90 mm ⁻¹	0.64 mm ⁻¹	0.74 mm ⁻¹
T	296 K		

Komplekslerin atomik koordinatları Çizelge 11, 15, 19'da, bağ uzunlukları Çizelge 12, 16, 20'de, bağ açıları Çizelge 13, 17, 21'de, hidrojen bağ geometrileri Çizelge 14, 18, 22'de verilmiştir.

Çizelge 11. I kompleksinin atomik koordinatları [44]

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Cu1	0.090509(15)	0.08013 (3)	0.097687(11)
O1	0.16527 (10)	0.1123 (2)	-0.01029 (8)
O2	0.20187 (9)	-0.02498(18)	0.07812 (7)
O3	-0.07154(12)	0.2958 (2)	0.02356 (8)
O4	-0.01992 (9)	0.18571 (19)	0.11618 (7)
O5	0.37494 (11)	0.45382 (19)	0.30110 (7)
O6	0.01725 (10)	-0.10957(19)	0.05986 (7)
H61	0.0397 (17)	-0.162 (3)	0.0354 (11)
H62	-0.0380 (12)	-0.108 (3)	0.0510 (12)
N1	0.5925 (2)	-0.3371 (4)	-0.06545(14)
N2A	-0.4017 (6)	0.7313 (12)	0.1822 (4)
N2B	-0.4394 (6)	0.6248 (14)	0.1870 (5)
N3	0.16793 (10)	0.2791 (2)	0.12940 (7)
N4	0.43627 (11)	0.2351 (2)	0.25951 (7)
C1	0.21593 (13)	0.0157 (3)	0.02560 (10)
C2	0.29915 (14)	-0.0606 (3)	0.00607 (10)

C3	0.35893 (15)	-0.1668 (3)	0.04427 (11)
H3	0.3480	-0.1906	0.0830
C4	0.43431 (16)	-0.2378 (3)	0.02588 (12)
H4	0.4739	-0.3092	0.0520
C5	0.45085 (16)	-0.2027 (3)	-0.03156(12)
C6	0.39130 (18)	-0.0968 (3)	-0.07040(12)
H6	0.4022	-0.0733	-0.1092
C7	0.31624 (16)	-0.0267 (3)	-0.05161(11)
H7	0.2765	0.0443	-0.0778
C8	0.5301 (2)	-0.2783 (4)	-0.05100(13)
C9	-0.07600(14)	0.2734 (3)	0.07759 (11)
C10	-0.15334(13)	0.3569 (3)	0.10182 (10)
C11	-0.16399(15)	0.3308 (3)	0.16119 (11)
H11	-0.1239	0.2585	0.1866
C12	-0.23369(18)	0.4116 (4)	0.18294 (13)
H12	-0.2405	0.3949	0.2231
C13	-0.29347(19)	0.5176 (4)	0.14476 (13)
C14	-0.2838 (2)	0.5436 (4)	0.08554 (13)
H14	-0.3245	0.6149	0.0600
C15	-0.21392(17)	0.4638 (3)	0.06426 (11)
H15	-0.2070	0.4817	0.0242

C16A	-0.3521 (8)	0.6441 (15)	0.1651 (6)
C16B	-0.3782 (8)	0.5688 (14)	0.1706 (6)
C17	0.15321 (14)	0.4322 (3)	0.10551 (10)
H17	0.1037	0.4486	0.0725
C18	0.20800 (16)	0.5653 (3)	0.12768 (11)
H18	0.1959	0.6703	0.1101
C19	0.28183 (15)	0.5417 (3)	0.17672 (11)
H19	0.3193	0.6312	0.1930
C20	0.29939 (13)	0.3835 (2)	0.20134 (9)
C21	0.24061 (12)	0.2563 (2)	0.17641 (9)
H21	0.2516	0.1497	0.1928
C22	0.37445 (13)	0.3587 (3)	0.25778 (9)
C23	0.50883 (16)	0.2147 (3)	0.31541 (11)
H23A	0.5285	0.0990	0.3190
H23B	0.4825	0.2417	0.3508
C24	0.59187 (19)	0.3226 (5)	0.31558 (17)
H24A	0.6363	0.3072	0.3533
H24B	0.5727	0.4373	0.3118
H24C	0.6201	0.2927	0.2818
C25	0.44567 (16)	0.1255 (3)	0.20873 (11)
H25A	0.5103	0.1255	0.2042

H25B	0.4079	0.1690	0.1711
C26	0.4156 (2)	-0.0535 (3)	0.21815 (15)
H26A	0.4343	-0.1249	0.1882
H26B	0.3490	-0.0578	0.2137
H26C	0.4447	-0.0905	0.2585

Çizelge 12. I kompleksinde bağ uzunlukları (Å) [44]

Cu1—O1	2.8500 (15)	C11—C12	1.376 (3)
Cu1—O2	1.9595 (14)	C11—H11	0.9300
Cu1—O4	1.9400 (14)	C12—H12	0.9300
Cu1—O5 ⁱ	2.4303 (15)	C13—C14	1.372 (4)
Cu1—N3	1.9999 (16)	C13—C12	1.381 (4)
O1—C1	1.244 (3)	C14—C15	1.370 (4)
O2—C1	1.272 (3)	C14—H14	0.9300
O3—C9	1.232 (3)	C15—H15	0.9300
O4—C9	1.273 (3)	C16A—N2A	1.128 (14)
O5—Cu1 ⁱⁱ	2.4303 (15)	C16A—N2B	1.464 (13)
O5—C22	1.229 (2)	C16A—C13	1.458 (13)
O6—Cu1	1.9503 (15)	C16A—C16B	0.737 (13)
O6—H61	0.810 (17)	C16B—N2A	1.385 (15)
O6—H62	0.791 (17)	C16B—N2B	1.126 (13)
N2A—N2B	1.034 (11)	C16B—C13	1.525 (11)
N3—C17	1.338 (2)	C17—C18	1.365 (3)
N3—C21	1.345 (2)	C17—H17	0.9300
N4—C22	1.336 (2)	C18—C19	1.384 (3)
N4—C23	1.472 (3)	C18—H18	0.9300
N4—C25	1.461 (3)	C19—H19	0.9300
C1—C2	1.503 (3)	C20—C19	1.385 (3)
C2—C3	1.383 (3)	C21—C20	1.376 (3)

C2—C7	1.386 (3)	C21—H21	0.9300
C3—H3	0.9300	C22—C20	1.505 (3)
C4—C3	1.375 (3)	C23—C24	1.490 (4)
C4—C5	1.379 (3)	C23—H23A	0.9700
C4—H4	0.9300	C23—H23B	0.9700
C5—C6	1.387 (3)	C24—H24A	0.9600
C5—C8	1.449 (3)	C24—H24B	0.9600
C6—H6	0.9300	C24—H24C	0.9600
C7—C6	1.372 (3)	C25—C26	1.528 (4)
C7—H7	0.9300	C25—H25A	0.9700
C8—N1	1.130 (3)	C25—H25B	0.9700
C9—C10	1.506 (3)	C26—H26A	0.9600
C10—C11	1.379 (3)	C26—H26B	0.9600
C10—C15	1.385 (3)	C26—H26C	0.9600

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

Çizelge 13. I kompleksinde bağ açıları (°) [44]

O1—Cu1—O2	51.12 (6)	C14—C13—C12	120.7 (2)
O2—Cu1—O5 ⁱ	90.12 (6)	C14—C13—C16A	112.0 (5)
O2—Cu1—N3	89.16 (6)	C14—C13—C16B	124.9 (6)
O4—Cu1—O2	179.33 (7)	C13—C14—H14	120.3
O4—Cu1—O5 ⁱ	90.54 (6)	C15—C14—C13	119.5 (2)
O4—Cu1—O6	91.40 (7)	C15—C14—H14	120.3
O4—Cu1—N3	90.73 (6)	C10—C15—H15	119.7
O6—Cu1—O2	88.67 (6)	C14—C15—C10	120.7 (2)
O6—Cu1—O5 ⁱ	93.94 (6)	C14—C15—H15	119.7
O6—Cu1—N3	175.09 (7)	N2A—C16A—C13	174.3 (11)
N3—Cu1—O5 ⁱ	90.47 (6)	C13—C16A—N2B	129.6 (10)
C1—O2—Cu1	113.07 (13)	C16B—C16A—N2A	93.5 (18)
C9—O4—Cu1	123.16 (14)	C16B—C16A—N2B	48.9 (14)

C22—O5—Cu1 ⁱⁱ	162.66 (14)	C16B—C16A—C13	80.8 (18)
Cu1—O6—H61	116 (2)	N2A—C16B—C13	125.1 (9)
Cu1—O6—H62	123 (2)	N2B—C16B—N2A	47.3 (7)
H61—O6—H62	112 (3)	N2B—C16B—C13	171.9 (12)
N2B—N2A—C16A	85.2 (11)	C16A—C16B—N2A	54.4 (16)
N2B—N2A—C16B	53.1 (8)	C16A—C16B—N2B	102 (2)
N2A—N2B—C16A	50.1 (8)	C16A—C16B—C13	70.7 (16)
N2A—N2B—C16B	79.6 (10)	N3—C17—C18	122.52 (19)
C17—N3—Cu1	123.86 (13)	N3—C17—H17	118.7
C17—N3—C21	118.21 (17)	C18—C17—H17	118.7
C21—N3—Cu1	117.90 (13)	C17—C18—C19	119.05 (19)
C22—N4—C23	118.27 (17)	C17—C18—H18	120.5
C22—N4—C25	126.36 (17)	C19—C18—H18	120.5
C25—N4—C23	115.08 (17)	C18—C19—C20	119.32 (19)
O1—C1—O2	124.4 (2)	C18—C19—H19	120.3
O1—C1—C2	118.6 (2)	C20—C19—H19	120.3
O2—C1—C2	117.02 (18)	C19—C20—C22	119.78 (18)
C3—C2—C7	118.8 (2)	C21—C20—C19	117.93 (18)
C3—C2—C1	121.3 (2)	C21—C20—C22	121.97 (17)
C7—C2—C1	119.89 (19)	N3—C21—C20	122.95 (18)
C2—C3—H3	119.5	N3—C21—H21	118.5
C4—C3—C2	121.1 (2)	C20—C21—H21	118.5
C4—C3—H3	119.5	O5—C22—N4	122.77 (18)
C3—C4—C5	119.6 (2)	O5—C22—C20	117.50 (17)
C3—C4—H4	120.2	N4—C22—C20	119.73 (17)
C5—C4—H4	120.2	N4—C23—C24	112.6 (2)
C4—C5—C6	119.9 (2)	N4—C23—H23A	109.1
C4—C5—C8	119.6 (2)	N4—C23—H23B	109.1
C6—C5—C8	120.5 (2)	C24—C23—H23A	109.1
C5—C6—H6	120.0	C24—C23—H23B	109.1
C7—C6—C5	120.0 (2)	H23A—C23—H23B	107.8
C7—C6—H6	120.0	C23—C24—H24A	109.5

C2—C7—H7	119.7	C23—C24—H24B	109.5
C6—C7—C2	120.6 (2)	C23—C24—H24C	109.5
C6—C7—H7	119.7	H24A—C24—H24B	109.5
N1—C8—C5	179.2 (4)	H24A—C24—H24C	109.5
O3—C9—O4	125.9 (2)	H24B—C24—H24C	109.5
O3—C9—C10	118.58 (19)	N4—C25—C26	112.5 (2)
O4—C9—C10	115.5 (2)	N4—C25—H25A	109.1
C11—C10—C9	121.09 (19)	N4—C25—H25B	109.1
C11—C10—C15	119.4 (2)	C26—C25—H25A	109.1
C15—C10—C9	119.5 (2)	C26—C25—H25B	109.1
C10—C11—H11	119.9	H25A—C25—H25B	107.8
C12—C11—C10	120.2 (2)	C25—C26—H26A	109.5
C12—C11—H11	119.9	C25—C26—H26B	109.5
C11—C12—C13	119.6 (2)	C25—C26—H26C	109.5
C11—C12—H12	120.2	H26A—C26—H26B	109.5
C13—C12—H12	120.2	H26A—C26—H26C	109.5
C12—C13—C16A	125.1 (5)	H26B—C26—H26C	109.5
C12—C13—C16B	113.2 (5)		

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

Çizelge 14. I kompleksinin hidrojen bağı geometrisi [44]

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
O6—H61 ... O3 ⁱⁱ	0.81 (2)	1.83 (2)	2.630 (2)	171 (3)
O6—H62 ... O1 ⁱⁱ	0.79 (2)	1.90 (2)	2.673 (2)	166 (3)
C18—H18 ... O2 ⁱⁱⁱ	0.93	2.55	3.460 (3)	166
C21—H21 ... O5 ⁱ	0.93	2.45	3.054 (3)	123
C23—H23B ... O6 ^{iv}	0.97	2.32	3.208 (3)	152

Çizelge 15. V kompleksinin atomik koordinatları [45]

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Cd1	0.0000	0.0000	0.0000
O1	0.1214 (2)	0.0630 (2)	0.22948 (11)
O2	0.25363(17)	0.01600(17)	-0.11090 (8)
O3	-0.5079 (2)	0.6289 (2)	0.12687 (10)
O4	0.1904 (2)	-0.1246 (2)	0.09660 (10)
H41	0.281 (4)	-0.194 (3)	0.0977 (17)
H42	0.106 (4)	-0.123 (3)	0.147 (2)
N1	0.01528(19)	0.24366(16)	0.06156 (9)
N2	-0.4728 (2)	0.58766(18)	0.27019 (10)
N3	1.1521 (3)	-0.2028 (3)	-0.46792(15)
C1	0.2592 (2)	0.0188 (2)	0.19381 (12)
C2	0.4546 (2)	0.03711(19)	0.25493 (11)
C3	0.6144 (2)	-0.0663 (2)	0.21992 (12)
H3	0.6008	-0.0560	-0.1584
C4	-0.7941 (3)	0.1105 (2)	0.27535 (13)
H4	0.9008	-0.1289	-0.2515
C5	0.8134 (3)	-0.1272 (2)	0.36706 (12)
C6	0.6546 (3)	-0.1021 (3)	0.40264 (13)
H6	0.6684	-0.1152	-0.4639

C7	0.4760 (3)	-0.0575 (3)	-0.34684 (13)
H7	0.3694	-0.0409	-0.3706
C8	1.0022 (3)	-0.1694 (3)	0.42433 (14)
C9	-0.1852 (2)	0.33349(19)	0.10302 (11)
H9	-0.2919	0.2972	0.1045
C10	-0.2092 (2)	0.47761(19)	0.14372 (11)
C11	-0.0502 (3)	0.5326 (2)	0.13986 (13)
H11	-0.0611	0.6289	0.1666
C12	0.1253 (3)	0.4418 (2)	0.09551 (13)
H12	0.2339	0.4768	0.0916
C13	0.1368 (2)	0.2986 (2)	0.05715 (11)
H13	0.2549	0.2382	0.0272
C14	-0.4097 (2)	0.57261(19)	0.18114 (11)
C15	-0.3659 (3)	0.5045 (3)	0.33602 (13)
H15A	-0.2440	0.4405	0.3041
H15B	-0.4343	0.4325	0.3716
C16	-0.3345 (4)	0.6172 (4)	0.39795 (18)
H16A	-0.2536	0.5578	0.4353
H16B	-0.4540	0.6715	0.4351
H16C	-0.2757	0.6942	0.3630
C17	-0.6711 (3)	0.6737 (3)	0.30629 (14)

H17A	-0.7148	0.7492	0.2615
H17B	-0.6784	0.7340	0.3588
C18	-0.7992 (4)	0.5630 (5)	0.3320 (3)
H18A	-0.9278	0.6245	0.3520
H18B	-0.7624	0.4932	0.3796
H18C	-0.7892	0.5003	0.2808

Çizelge 16. V kompleksinde bağ uzunlukları (Å) [45]

Cd1—O2	2.2588 (12)	C6—H6	0.9300
Cd1—O2i	2.2588 (12)	C7—H7	0.9300
Cd1—O4	2.3192 (14)	C8—N3	1.138 (3)
Cd1—O4i	2.3192 (14)	C9—C10	1.383 (2)
Cd1—N1	2.3336 (13)	C9—H9	0.9300
Cd1—N1i	2.3336 (13)	C10—C11	1.386 (3)
O2—C1	1.259 (2)	C10—C14	1.508 (2)
O3—C14	1.233 (2)	C11—C12	1.384 (3)
O4—H41	0.78 (3)	C11—H11	0.9300
O4—H42	0.87 (3)	C12—H12	0.9300
N1—C9	1.340 (2)	C13—C12	1.382 (3)
N1—C13	1.335 (2)	C13—H13	0.9300
N2—C15	1.471 (2)	C14—N2	1.336 (2)
N2—C17	1.469 (2)	C15—C16	1.503 (3)
C1—O1	1.244 (2)	C15—H15A	0.9700
C2—C1	1.516 (2)	C15—H15B	0.9700
C2—C3	1.386 (2)	C16—H16A	0.9600
C2—C7	1.395 (2)	C16—H16B	0.9600
C3—C4	1.384 (2)	C16—H16C	0.9600
C3—H3	0.9300	C17—C18	1.503 (4)

C4—H4	0.9300	C17—H17A	0.9700
C5—C4	1.390 (3)	C17—H17B	0.9700
C5—C6	1.387 (3)	C18—H18A	0.9600
C5—C8	1.446 (3)	C18—H18B	0.9600
C6—C7	1.380 (3)	C18—H18C	0.9600

Simetri kodları : (i) $-x, -y, -z$.

Çizelge 17. V kompleksinde bağ açıları (°) [45]

O2i—Cd1—O2	180.00 (6)	C6—C7—H7	119.9
O2—Cd1—O4	92.15 (5)	N3—C8—C5	178.6 (3)
O2i—Cd1—O4	87.85 (5)	N1—C9—C10	123.03 (15)
O2—Cd1—O4i	87.85 (5)	N1—C9—H9	118.5
O2i—Cd1—O4i	92.15 (5)	C10—C9—H9	118.5
O2—Cd1—N1	92.46 (5)	C9—C10—C11	118.26 (15)
O2i—Cd1—N1	87.54 (5)	C9—C10—C14	117.30 (15)
O2—Cd1—N1i	87.54 (5)	C11—C10—C14	124.12 (15)
O2i—Cd1—N1i	92.46 (5)	C10—C11—H11	120.5
O4—Cd1—O4i	180.00 (5)	C12—C11—C10	118.93 (16)
O4—Cd1—N1	87.91 (6)	C12—C11—H11	120.5
O4i—Cd1—N1	92.09 (6)	C11—C12—H12	120.5
O4—Cd1—N1i	92.09 (6)	C13—C12—C11	119.07 (16)
O4i—Cd1—N1i	87.91 (6)	C13—C12—H12	120.5
N1i—Cd1—N1	180.00 (11)	N1—C13—C12	122.42 (16)
C1—O2—Cd1	125.35 (11)	N1—C13—H13	118.8
Cd1—O4—H41	141.0 (19)	C12—C13—H13	118.8
Cd1—O4—H42	101.5 (18)	O3—C14—N2	123.71 (16)
H41—O4—H42	110 (3)	O3—C14—C10	117.33 (15)
C9—N1—Cd1	118.45 (11)	N2—C14—C10	118.94 (14)
C13—N1—Cd1	123.28 (11)	N2—C15—C16	112.93 (19)
C13—N1—C9	118.27 (14)	N2—C15—H15A	109.0

C14—N2—C15	124.30 (15)	N2—C15—H15B	109.0
C14—N2—C17	118.61 (15)	C16—C15—H15A	109.0
C17—N2—C15	116.50 (16)	C16—C15—H15B	109.0
O1—C1—O2	126.45 (16)	H15A—C15—H15B	107.8
O1—C1—C2	117.84 (16)	C15—C16—H16A	109.5
O2—C1—C2	115.71 (15)	C15—C16—H16B	109.5
C3—C2—C1	120.04 (15)	C15—C16—H16C	109.5
C3—C2—C7	119.33 (16)	H16A—C16—H16B	109.5
C7—C2—C1	120.63 (16)	H16A—C16—H16C	109.5
C2—C3—H3	119.6	H16B—C16—H16C	109.5
C4—C3—C2	120.80 (16)	N2—C17—C18	112.4 (2)
C4—C3—H3	119.6	N2—C17—H17A	109.1
C3—C4—C5	119.28 (17)	N2—C17—H17B	109.1
C3—C4—H4	120.4	C18—C17—H17A	109.1
C5—C4—H4	120.4	C18—C17—H17B	109.1
C4—C5—C8	118.55 (19)	H17A—C17—H17B	107.9
C6—C5—C4	120.48 (17)	C17—C18—H18A	109.5
C6—C5—C8	120.97 (18)	C17—C18—H18B	109.5
C5—C6—H6	120.1	C17—C18—H18C	109.5
C7—C6—C5	119.80 (17)	H18A—C18—H18B	109.5
C7—C6—H6	120.1	H18A—C18—H18C	109.5
C2—C7—H7	119.9	H18B—C18—H18C	109.5
C6—C7—C2	120.28 (17)		

Simetri kodları : (i) $-x, -y, -z$.

Çizelge 18. V kompleksinin hidrojen bağı geometrisi [45]

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
O4—H41...O3 ⁱ	0.78 (3)	2.01 (3)	2.781 (2)	169 (3)
O4—H42...O1 ⁱⁱ	0.87 (3)	1.84 (3)	2.670 (2)	159 (3)

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

Çizelge 19. VI kompleksinin atomik koordinatları [46]

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Zn1	0.0000	0.0000	0.0000
O1	0.10666 (18)	0.0679 (2)	-0.22778 (9)
O2	0.23197 (15)	0.01976 (13)	-0.10544 (7)
O3	0.51295 (19)	0.62718 (18)	-0.11834 (9)
O4	0.19075 (17)	-0.10842(16)	0.08623 (9)
H41	0.115 (3)	-0.110 (3)	0.1366 (17)
H42	0.277 (3)	-0.191 (3)	0.0848 (16)
N1	1.1465 (3)	-0.2028 (3)	0.46622 (14)
N2	0.02013 (16)	0.22996 (14)	-0.05596 (8)
N3	0.4843 (2)	0.58488 (17)	-0.26504 (9)
C1	0.2428 (2)	0.02304 (18)	0.19037 (10)
C2	0.4408 (2)	0.03327 (17)	0.25173 (10)
C3	0.4653 (2)	-0.0552 (2)	0.34513 (11)
H3	0.3593	-0.0388	-0.3698
C4	0.6461 (3)	-0.1012 (2)	0.40159 (11)
H4	0.6621	-0.1157	-0.4641
C5	0.8044 (2)	-0.12572(19)	0.36423 (11)
C6	0.7815 (2)	-0.1071 (2)	0.27117 (12)
H6	0.8876	-0.1252	-0.2463

C7	0.5995 (2)	-0.0614(2)	0.21525 (11)
H7	0.5836	-0.0493	-0.1525
C8	0.9951 (3)	-0.1689 (2)	0.42235 (13)
C9	-0.1333 (2)	0.28196 (18)	0.05414 (10)
H9	-0.2528	-0.2183	-0.0253
C10	-0.1218 (2)	-0.4269 (2)	0.09346 (12)
H10	-0.2314	-0.4600	-0.0909
C11	0.0555 (2)	-0.52178(18)	0.13656 (11)
H11	0.0669	-0.6187	-0.1644
C12	0.2158 (2)	0.47000 (17)	0.13758 (10)
C13	0.1916 (2)	0.32445 (17)	0.09573 (10)
H13	0.2994	-0.2907	-0.0952
C14	0.4178 (2)	0.56899 (17)	0.17441 (11)
C15	0.3800 (3)	-0.5002 (2)	0.33283 (12)
H15A	0.4514	-0.4299	-0.3693
H15B	0.2577	-0.4329	-0.3008
C16	0.3474 (3)	-0.6144 (3)	-0.39581(16)
H16A	0.2720	-0.5537	-0.4359
H16B	0.2815	-0.6874	-0.3600
H16C	0.4680	-0.6748	-0.4317
C17	0.6830(3)	-0.6752 (2)	0.30132 (13)

H17A	0.6893	-0.7410	-0.3527
H17B	0.7267	-0.7473	-0.2542
C18	0.8137 (4)	-0.5660 (4)	-0.3324 (2)
H18A	0.9426	-0.6304	-0.3527
H18B	0.8053	-0.4984	-0.2823
H18C	0.7766	-0.4997	-0.3821

Çizelge 20. VI kompleksinde bağ uzunlukları (Å) [46]

Zn1—O2	2.0842 (10)	C6—H6	0.9300
Zn1—O2 ⁱ	2.0842 (10)	C7—C6	1.384 (2)
Zn1—O4	2.1503 (11)	C7—H7	0.9300
Zn1—O4 ⁱ	2.1503 (11)	C8—N1	1.135 (3)
Zn1—N2	2.1501 (11)	C9—C10	1.385 (2)
Zn1—N2 ⁱ	2.1501 (11)	C9—H9	0.9300
O1—C1	1.2436 (19)	C10—H10	0.9300
O2—C1	1.2584 (18)	C11—C10	1.383 (2)
O3—C14	1.231 (2)	C11—H11	0.9300
O4—H41	0.83 (2)	C12—C11	1.385 (2)
O4—H42	0.82 (2)	C12—C14	1.509 (2)
N2—C9	1.3348 (19)	C13—C12	1.384 (2)
N2—C13	1.3389 (17)	C13—H13	0.9300
N3—C14	1.334 (2)	C15—C16	1.510 (3)
N3—C15	1.472 (2)	C15—H15A	0.9700
N3—C17	1.467 (2)	C15—H15B	0.9700
C1—C2	1.513 (2)	C16—H16A	0.9600
C2—C3	1.389 (2)	C16—H16B	0.9600
C2—C7	1.386 (2)	C16—H16C	0.9600
C3—C4	1.380 (2)	C17—C18	1.508 (3)

C3—H3	0.9300	C17—H17A	0.9700
C4—H4	0.9300	C17—H17B	0.9700
C5—C4	1.393 (2)	C18—H18A	0.9600
C5—C6	1.382 (2)	C18—H18B	0.9600
C5—C8	1.446 (2)	C18—H18C	0.9600

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

Çizelge 21. VI kompleksinde bağ açıları (°) [46]

O2—Zn1—O2 ⁱ	180.00 (7)	C6—C7—H7	119.7
O2—Zn1—O4	89.94 (5)	N1—C8—C5	178.4 (2)
O2 ⁱ —Zn1—O4	90.06 (5)	N2—C9—C10	122.61 (14)
O2—Zn1—O4 ⁱ	90.06 (5)	N2—C9—H9	118.7
O2 ⁱ —Zn1—O4 ⁱ	89.94 (5)	C10—C9—H9	118.7
O2—Zn1—N2	88.48 (4)	C9—C10—H10	120.6
O2 ⁱ —Zn1—N2	91.52 (4)	C11—C10—C9	118.88 (14)
O2—Zn1—N2 ⁱ	91.52 (4)	C11—C10—H10	120.6
O2 ⁱ —Zn1—N2 ⁱ	88.48 (4)	C10—C11—C12	118.92 (14)
O4 ⁱ —Zn1—O4	180.00 (10)	C10—C11—H11	120.5
N2—Zn1—O4	92.36 (5)	C12—C11—H11	120.5
N2 ⁱ —Zn1—O4	87.64 (5)	C11—C12—C14	124.06 (13)
N2—Zn1—O4 ⁱ	87.64 (5)	C13—C12—C11	118.44 (13)
N2 ⁱ —Zn1—O4 ⁱ	92.36 (5)	C13—C12—C14	117.28 (13)
N2 ⁱ —Zn1—N2	180.00 (6)	N2—C13—C12	122.99 (13)
C1—O2—Zn1	127.55 (9)	N2—C13—H13	118.5
Zn1—O4—H41	101.6 (16)	C12—C13—H13	118.5
Zn1—O4—H42	135.9 (16)	O3—C14—N3	123.94 (14)
H41—O4—H42	106 (2)	O3—C14—C12	117.46 (14)
C9—N2—Zn1	122.37 (9)	N3—C14—C12	118.58 (13)
C9—N2—C13	118.12 (12)	N3—C15—C16	112.80 (17)
C13—N2—Zn1	119.50 (9)	N3—C15—H15A	109.0

C14—N3—C15	124.36 (14)	N3—C15—H15B	109.0
C14—N3—C17	118.81 (14)	C16—C15—H15A	109.0
C17—N3—C15	116.34 (14)	C16—C15—H15B	109.0
O1—C1—O2	126.05 (14)	H15A—C15—H15B	107.8
O1—C1—C2	117.65 (14)	C15—C16—H16A	109.5
O2—C1—C2	116.30 (13)	C15—C16—H16B	109.5
C3—C2—C1	120.47 (14)	C15—C16—H16C	109.5
C7—C2—C3	119.42 (14)	H16A—C16—H16B	109.5
C7—C2—C1	120.10 (13)	H16A—C16—H16C	109.5
C2—C3—H3	119.8	H16B—C16—H16C	109.5
C4—C3—C2	120.43 (15)	N3—C17—C18	112.50 (18)
C4—C3—H3	119.8	N3—C17—H17A	109.1
C3—C4—C5	119.49 (15)	N3—C17—H17B	109.1
C3—C4—H4	120.3	C18—C17—H17A	109.1
C5—C4—H4	120.3	C18—C17—H17B	109.1
C4—C5—C8	120.56 (16)	H17A—C17—H17B	107.8
C6—C5—C4	120.54 (15)	C17—C18—H18A	109.5
C6—C5—C8	118.90 (16)	C17—C18—H18B	109.5
C5—C6—C7	119.41 (15)	C17—C18—H18C	109.5
C5—C6—H6	120.3	H18A—C18—H18B	109.5
C7—C6—H6	120.3	H18A—C18—H18C	109.5
C2—C7—H7	119.7	H18B—C18—H18C	109.5
C6—C7—C2	120.68 (15)		

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

Çizelge 22. VI kompleksinin hidrojen bağı geometrisi [46]

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
O4—H41...O1 ⁱ	0.83 (2)	1.84 (2)	2.6419 (19)	161 (2)
O4—H42...O3 ⁱⁱ	0.82 (2)	2.03 (2)	2.827 (2)	163 (2)

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



4. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bakır(II), Nikel(II), Mangan(II), Kobalt(II), Kadmiyum(II), Çinko(II), 4-Siyanobenzoatların DENA ile 6 adet yeni kompleks ilk sentezlendi.

İlk kez sentezlenen bu komplekslerin yapılan elementel analiz sonuçlarına göre (Çizelge 1) sentezlenen komplekslerin formülleri aşağıdaki verilmiştir.

$[\text{Cu}(4\text{-CNC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})\cdot\text{H}_2\text{O}]$	I
$[\text{Ni}(4\text{-CNC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2\cdot(\text{H}_2\text{O})_2]$	II
$[\text{Mn}(4\text{-CNC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2\cdot(\text{H}_2\text{O})_2]$	III
$[\text{Co}(4\text{-CNC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2\cdot(\text{H}_2\text{O})_2]$	IV
$[\text{Cd}(4\text{-CNC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2\cdot(\text{H}_2\text{O})_2]$	V
$[\text{Zn}(4\text{-CNC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2\cdot(\text{H}_2\text{O})_2]$	VI

Sentezlenen komplekslerin IR spektrumları Şekil 37-42’de görülmektedir.

Komplekslerde sudaki (OH) gerilme bantları 3116.12 cm^{-1} (I), 3380.92 cm^{-1} (II), 3410.62 cm^{-1} (III), 3422.24 cm^{-1} (IV), 3371.11 cm^{-1} , 3371.11 cm^{-1} (V), 3433.32 (VI) titreşimler verdiği görülmektedir.

Komplekslerde DENA etil gruplarının (C-H) gerilme bantları 2965.19 cm^{-1} (I), 2998.64 cm^{-1} (II), 2975.43 cm^{-1} (III), 2977.76 cm^{-1} (IV), 2971.20 cm^{-1} (V), 2975.69 (VI) titreşimler verdiği görülmektedir.

Komplekslerin (C≡N) için absorpsiyon bantları 2224.55 cm^{-1} (I), 2224.09 cm^{-1} (II), 2227.32 cm^{-1} (III), 2228.09 cm^{-1} (IV), 2226.13 cm^{-1} (V) , 2227.92 (VI) titreşimler verdiği görülmektedir.

Komplekslerde DENA karbonil grubunun (C=O) absorpsiyon bantları 1599.82 cm^{-1} (I), 1598.47 cm^{-1} (II), 1598.51 cm^{-1} (III), 1600.85 cm^{-1} (IV), 1635.51 cm^{-1} (V), 1601.68 (VI) titreşimler verdiği görülmektedir.

$\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$ absorpsiyon bantları 1560.02 cm^{-1} (I), 1548.65 cm^{-1} (II), 1543.86 cm^{-1} (III), 1540.31 cm^{-1} (IV), 1537.91 cm^{-1} (V), 1543.97 cm^{-1} (VI) titreşimler verdiği görülmektedir.

$\nu_s\text{COO}^-$ absorpsiyon bantları 1375.78 cm^{-1} (**I**), 1379.76 cm^{-1} (**II**), 1374.61 cm^{-1} (**III**), 1375.90 cm^{-1} (**IV**), 1376.35 cm^{-1} (**V**), 1374.83 cm^{-1} (**VI**) titreşimleri görülmektedir.

$\Delta\nu$ farkı 184.24 cm^{-1} (**I**), 169.65 cm^{-1} (**II**), 169.25 cm^{-1} (**III**), 164.41 cm^{-1} (**IV**), 161.56 cm^{-1} (**V**), 169.14 cm^{-1} (**VI**) olur.

Komplekslerin ayrı ayrı çözücüler içersindeki çözünmeleri incelendi ve (**I**) dışındaki komplekslerin suda iyi çözüldüğü, DMSO, DMF ve metanol gibi çözücülerde az ve iyi çözüldüğü görülmüştür. Ayrıca sentezlenmiş olan komplekslerden (**I**), (**II**) ve (**IV**)'ün metanolde az çözüldüğü, fakat (**III**), (**V**) ve (**VI**)'ın iyi çözüldüğü görülmüştür. Kloroform'da ise sentezlenmiş olan bütün komplekslerin çözünmediği belirlenmiştir (Çizelge 3).

I kompleksinin TGA eğrileri incelendiğinde 150°C, 180°C, 220°C ve 265°C maksimum sıcaklıklarda bozunma olduğu belirlenmiştir (Çizelge 4). 130-165°C sıcaklıklar arasında ilk ayrılan molekülün su olduğu belirlenmiştir (deneysel kütle kaybı % 3- teorik kütle kaybı % 3.25). Su moleküllerinin ayrılmasından sonra kompleksin yapısından DENA molekülünün ayrılması 165-230°C sıcaklığında meydana gelir (deneysel kütle kaybı % 33 – teorik kütle kaybı % 32.15). Termik bozunma işleminden sonra CuO katı bozunma ürünü kalmıştır.

II kompleksinin TGA eğrileri incelendiğinde 130°C, 165°C, 310°C ve 350°C maksimum sıcaklıklarda bozunma olduğu belirlenmiştir (Çizelge 5). Kompleksin yapısında bulunan iki su molekülünün ayrılması 100-180°C aralığında meydana gelir. Su moleküllerinin ayrılmasından sonra kompleksin yapısındaki DENA moleküllerin ayrılması 180-330°C sıcaklık aralığında meydana gelir (deneysel kütle kaybı % 48 – teorik kütle kaybı % 47.80). Termik bozunmanın son ürünü NiO'tir.

III kompleksinin TGA eğrileri incelendiğinde 110°C, 210°C, 240°C, 390°C ve 500°C maksimum sıcaklıklarda bozunma olduğu belirlenmiştir (Çizelge 6). Kompleksin yapısında bulunan iki su molekülünün ayrılması 100-140°C aralığında meydana gelir. Su moleküllerinin ayrılmasından sonra kompleksin yapısındaki DENA moleküllerin ayrılması 140-350°C sıcaklıklar arasında meydana gelir (deneysel kütle kaybı % 48 –

teorik kütle kaybı % 48.04). Termik bozunma işleminden sonra MnO katı bozunma ürünü oluşmuştur.

IV kompleksinin TGA eğrileri incelendiğinde 125°C, 155°C, 240°C, 275°C, 340°C, 355°C ve 495°C de maksimum sıcaklıklarda bozunma olduğu belirlenmiştir (Çizelge 7). Kompleksin yapısında bulunan iki su molekülünün ayrılması 90-160°C arasında meydana gelir. Su moleküllerinin ayrılmasından sonra kompleksin yapısındaki DENA moleküllerin ayrılması 160-325°C sıcaklığı arasında meydana gelir (deneysel kütle kaybı % 47 – teorik kütle kaybı % 47.78). Termik bozunmanın son katı bozunma ürünü CoO'tir.

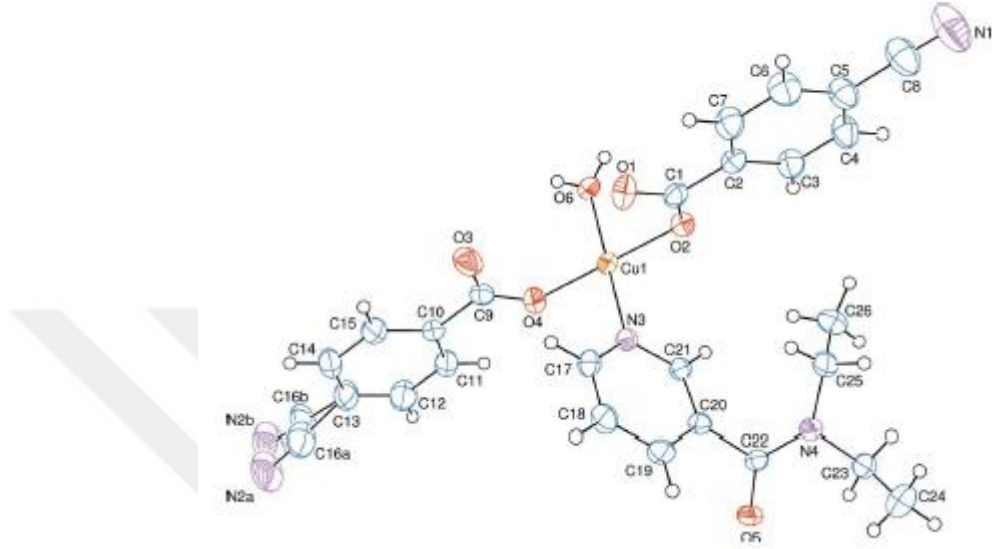
V kompleksinin TGA eğrileri incelendiğinde 100°C, 115°C, 230°C, 250°C, 350°C, 380°C ve 350°C de maksimum sıcaklıklarda bozunma olduğu belirlenmiştir (Çizelge 8). Kompleksin yapısında bulunan iki su molekülünün ayrılması 75-150°C arasında meydana gelir. Su moleküllerinin ayrılmasından sonra kompleksin yapısındaki DENA moleküllerin ayrılması 150-310°C sıcaklığı arasında meydana gelir (deneysel kütle kaybı % 45 – teorik kütle kaybı % 44.60). Termik bozunma işleminden sonra CdO katı bozunma ürünü oluşmuştur.

VI kompleksinin TGA eğrileri incelendiğinde 120°C, 230°C, 330°C, 420°C ve 470°C de maksimum sıcaklıklarda bozunma olduğu belirlenmiştir (Çizelge 9). Kompleksin yapısında bulunan iki su molekülünün ayrılması 75-150°C arasında meydana gelir. Su moleküllerinin ayrılmasından sonra kompleksin yapısındaki DENA moleküllerin ayrılması 150-300 °C sıcaklığında meydana gelir (deneysel kütle kaybı % 48 – teorik kütle kaybı % 47.36). Termik bozunmanın son katı bozunma ürünü ZnO'tir.

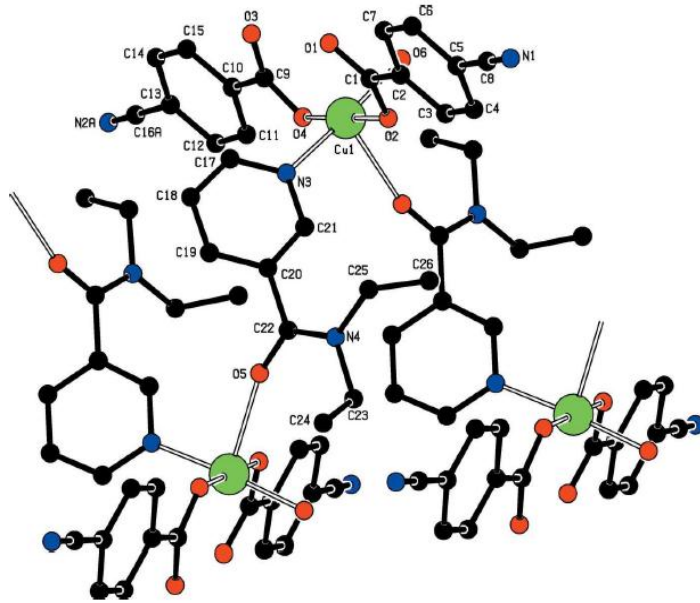
Polimerik yapıya sahip **I** kompleksinin asimetrik birimi bir Cu(II) atomu, bir koordine olunmuş su molekülü, iki 4-CNB anyonu ve bir DENA ligandı içermektedir (Şekil 47). 4-CNB anyonu monodentat modunda olduğu halde, DENA molekülü bidentat modunda olup, komşu bakır atomları arasında köprü rolünü oynayarak b eksenini boyunca uzanan polimerik zincir oluşturuyor (Şekil 48).

4-CNB anyonlarının iki karboksilat oksijen atomları (O2 ve O4), koordine olunmuş su molekülünün oksijen atomu (O6), DENA molekülünün azot atomu (N3) Cu(II)

atomunun çevresinde bozulmuş kare düzlemsel yapı oluşturuyor. Bakır(II) atomunun koordinasyon geometrisi DENA molekülünün koordinasyona dahil olan O5 atomu ile (Cu-O5 2.4303(15) Å) kare piramide tamamlanıyor (Çizelge 12, Şekil 50).



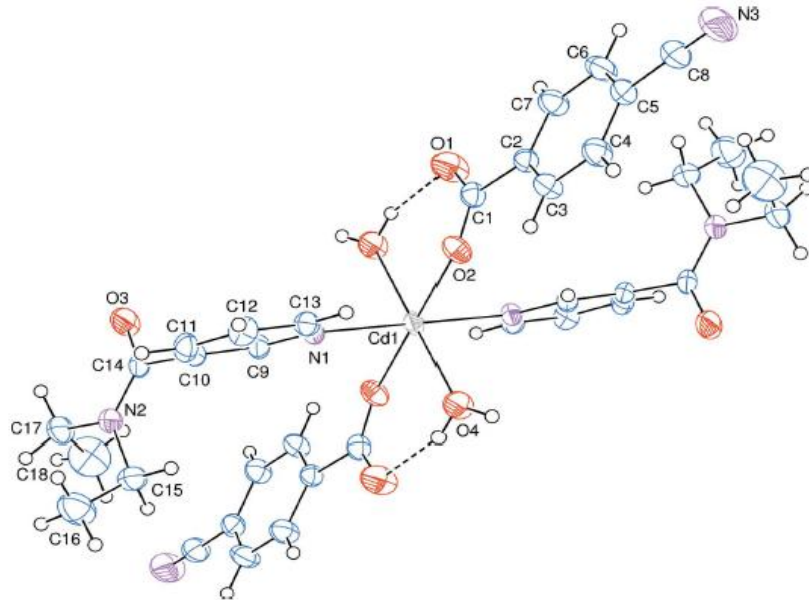
Şekil 49. I molekülünün asimetric birimi [44]



Şekil 50. I molekülünde polimerik zincirin bir kısmı [44]

Karboksilat gruplarında koordinasyona dâhil olan oksijenler için C – O bağ uzunlukları koordinasyonda olmayan oksijen atomlarına nazaran 0.028(3) Å (C1 – O1 1.244(3) Å ve C1 – O2 1.272(3) Å) ve 0.041(3) Å (C9 – O3 1.232(3)Å ve C9 – O4 1.273(3) Å) uzundur. Cu1 atomu O1/O2/C1 ve O3/O4/C9 düzlemlerinden uygun olarak -0.0054(2) ve 0.1184(2) Å uzaklıktadır. Çizelge 14’den görüldüğü gibi kristalde, güçlü O – H_{Su} ... O_{COO} hidrojen bağları komşu zincirleri (101)’e paralel olan katmanlara bağlar. Zayıf moleküller arası C – H_{DENA} ... O_{COO}, C – H_{DENA} ... O_{DENA} ve C – H_{DENA} ... O_{Su} hidrojen bağları kristal yapısını daha da kararlı hale getirir [44].

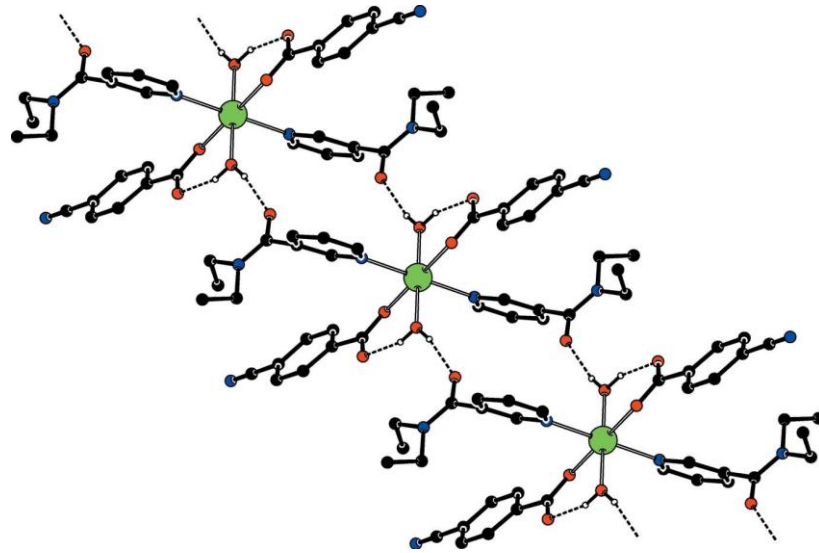
Mononükleer **V** kompleksinin asimetric birimi, simetri merkezi üzerinde bulunan bir Cd^{II} atomu, bir adet 4-CNB ligandı, bir DENA ligandı ve bir su molekülü içerir. Tüm ligandlar Cd(II) atomuna monodentat modunda koordine olunuyorlar (Şekil 51). İki simetri olarak eşdeğer monodentat 4-CNB anyonundan iki karboksilat oksijen atomu (O2 ve O2ⁱ) [simetri kodu: (i) –x, –y, –z] ve iki su molekülünün oksijen atomları (O4 ve O4ⁱ) Cd1 atomu etrafında hafif bozulmuş kare düzlemsel bir yapı oluşturmaktadırlar. Kadmiyum atomunun koordinasyon geometrisi iki DENA molekülünün koordine olunan iki piridin azot atomları (N1 ve N1ⁱ) vasıtasıyla hafif bozulmuş oktahedrona tamamlanıyor.



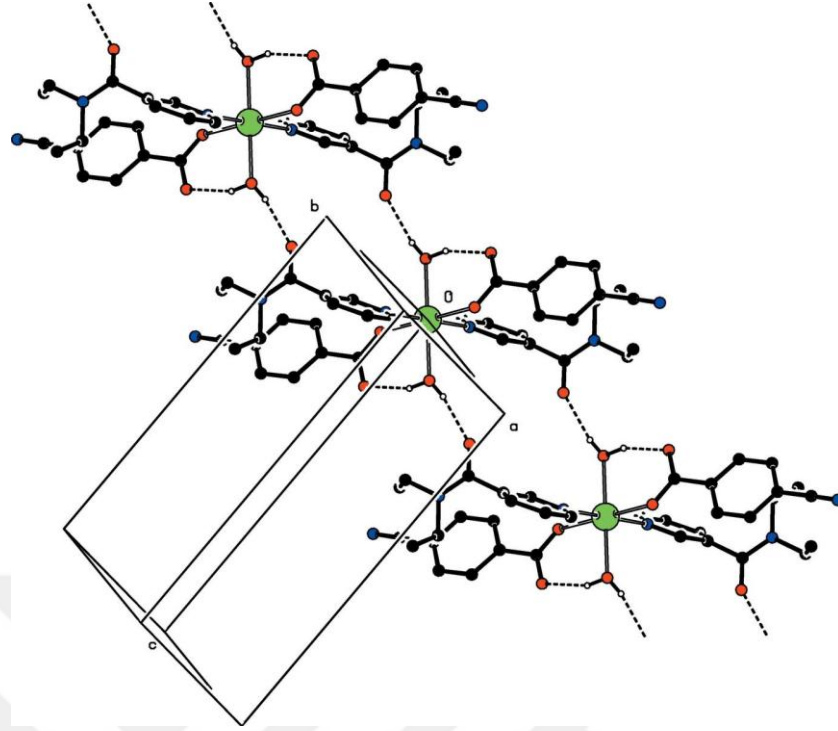
Şekil 51. V kompleksinin moleküler yapısı [45]

Koordinasyona dahil olan su moleküllerinin oluşturdukları Cd – O bağ uzunlukları [2.3192(14) Å], 4-CNB karboksilat oksijenlerinin oluşturdukları uygun bağ uzunluklarından [2.2588(12) Å] 0.06 Å uzundur. CdO₄N₂ oktahedronunda Cd – N bağı diğer bağlara nazaran en uzun bağıdır (2.3336(13) Å). Cd1 atomu O1/O2/C1 karboksilat grubu düzleminin 0.7558(1) Å altındadır. OCdO ve OCdN bağ açıları 87.54(5)° ve 92.46(5)° derece aralığındadırlar. Karboksilat gruplarında koordinasyona dâhil olan oksijenlerle koordinasyonda olmayan oksijen atomlarının oluşturdukları C – O bağ uzunlukları arasındaki fark 0.015(2) Å (C1 – O1 1.244(2) Å ve C1 – O2 1.259(2) Å) olup, bu da C – O bağlarında delokalizasyona işaret ediyor. O1/O2/C1 karboksilat grubu ile (C2_C7) benzen halkaları düzlemleri arasındaki dihedral açı 8.75(16)° iken, benzen ve piridin halkası (N1/C9-C13) arasındaki dihedral açı 57.83(5)°'dir.

Molekül dahili O – H_{su} ... O_c (c=koordinasyona girmeyen karboksilat oksijen atomu) hidrojen bağları suyunun bir H atomu vasıtasıyla 4-CNB ligandına bağlayarak S(6) hidrojen bağlı motif oluşturuyorlar (Şekil 49). Su molekülünün diğer H atomu O – H_{su} ... O_{DENA} (O_{DENA} = DENA molekülünün karbonil oksijen atomu) hidrojen bağları sonucu R²₂(16) halka motifleri meydana getirerek (Şekil 52) [110] yönünde ilerleyen sonsuz zincirleri oluşturur (Şekil 53, Çizelge 18).



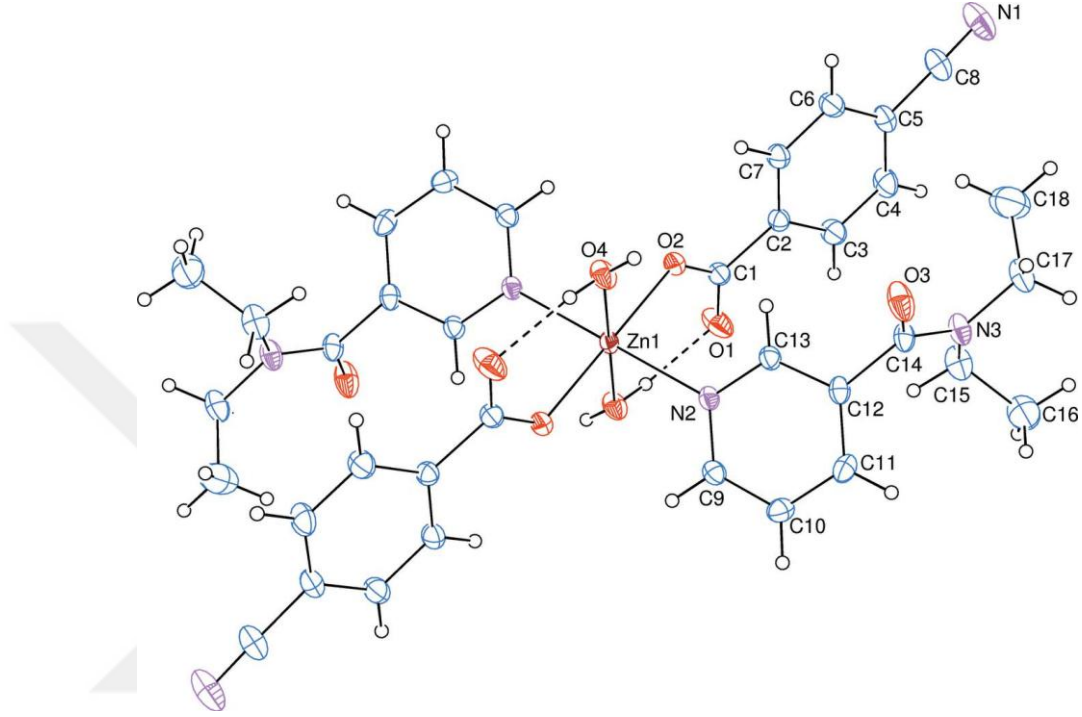
Şekil 52. V kompleksinin supramoleküler zincirinin bir kısmı. R²₂(16) halka motiflerini içine alan moleküller arası O—H_{su}...O_{DENA} hidrojen bağları kesik çizgilerle gösterilir[45]



Şekil 53. V kompleksinde kristal yapının bir parçası. Hidrojen bağları kesik çizgilerle gösterilmiştir [45]

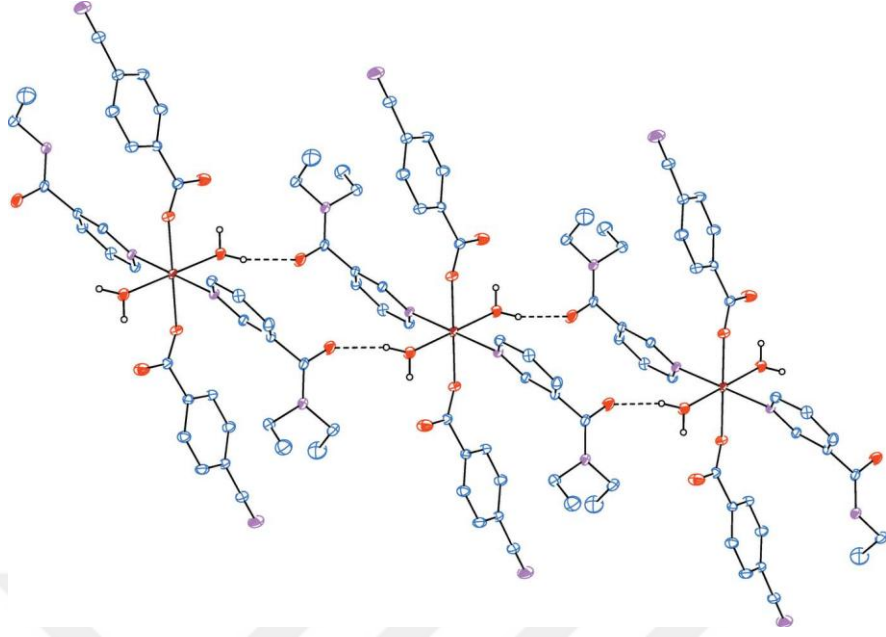
VI kompleksi V kompleksi ile eş yapılı olup, simetri merkezinde yerleşen Zn(II) atomu bir biri ile *trans* vaziyette olan iki 4-CNB anyonunu iki karboksilat oksijen atomu (Zn – O 2.0842(10) Å), iki DENA molekülünün iki azot atomu (Zn – N 2.1501(11) Å) ve iki su molekülünün iki oksijen atomu (Zn – O 2.1503(11) Å) ile koordine olunur. Tüm ligandlar monodentat modundadırlar (Şekil 54). Simetri eşdeğer olan iki 4-CNB anyonunun iki karboksilat oksijen atomu (O2 ve O2ⁱ) ve iki simetri ile ilişkili su molekülünün oksijen atomları (O4 ve O4ⁱ) Zn1 atomu etrafındaki hafif bozulmuş kare düzlem geometri oluşturur. Simetri eşdeğer olan iki DENA ligandının iki piridin azot atomu (N2 ve N2ⁱ) aksiyal pozisyonlara yerleşerek çinko atomunun koordinasyon geometrisini oktahedrona tamamlar [simetri kodu: (i) –x, –y, –z] (Şekil 54). Karboksilat gruplarında koordinasyona dâhil olan oksijenler için C – O bağ uzunluğu (C1 – O1 1.2436(19) Å) ile koordinasyonda olmayan oksijen atomları için C – O bağ uzunluğu (C1 – O2 1.2584(18) Å) arasındaki fark 0.0148(19) Å'dür. Bu da C – O bağlarında delokalizasyon olduğunu gösterir. Su ile oluşan Zn – O bağı 4-CNB anyonunu karboksilat oksijen atomunun iştirak ettiği Zn – O bağından 0.07 Å uzundur. Zn1 atomu O1/O2/C1 karboksilat grubunun düzleminin 0.7093(1) Å altındadır. OZnO ve OZnN

bağ açıları $87.64(5)^\circ$ ve $92.36(5)^\circ$ aralığındadır. Karboksilat grubunun düzlemi ile benzol halkası (C2 – C7) arasındaki dihedral açı $9.50(14)^\circ$ iken, benzol halkası ile DENA molekülünün piridin halkası (N2/C9 – C14) arasındaki dihedral açı ise $56.99(5)^\circ$ 'dir.

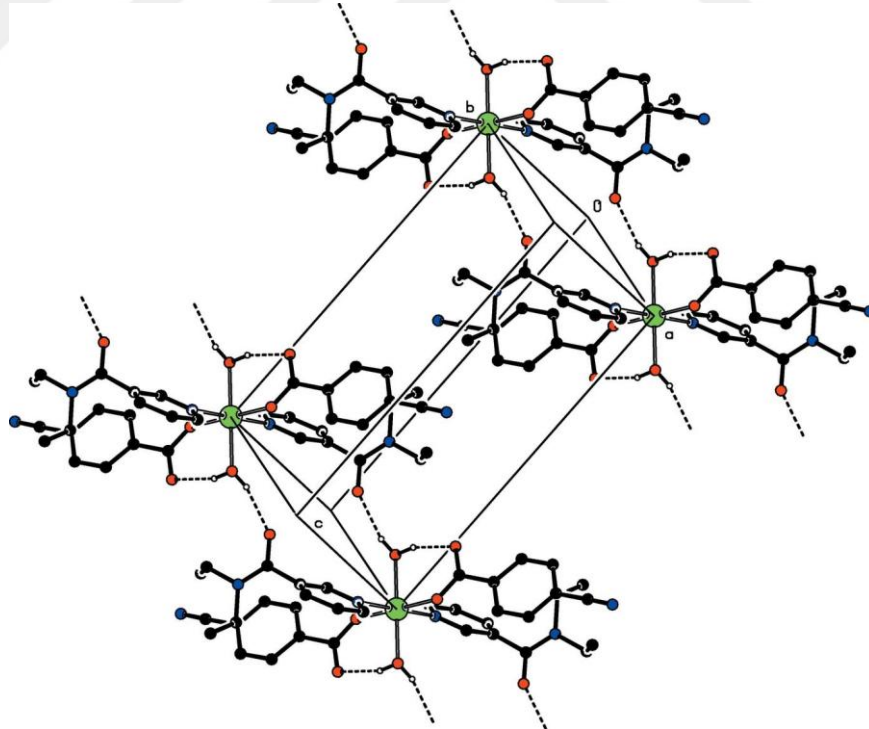


Şekil 54. VI kompleksinin molekül yapısı [46]

V kompleksinde olduğu gibi VI kompleksinde de molekül dahili O – H_{su} ... O_c (c=koordinasyona girmeyen karboksilat oksijen atomu) hidrojen bağları suyu onun bir H atomu vasıtasıyla 4-CNB ligandına bağlayarak *S*(6) hidrojen bağlı motif oluşturuyorlar (Şekil 54, Çizelge 22) . Koordinasyondaki su molekülünün diğer H atomu ile komşu kompleks molekülünün DENA karbonil O atomu arasındaki hidrojen bağları sayesinde $R_2^2(16)$ halka motifi meydana gelir (Şekil 55, Çizelge 22) ve [110] yönünde sonsuz zincirler oluşur (Şekil 56, Çizelge 22).

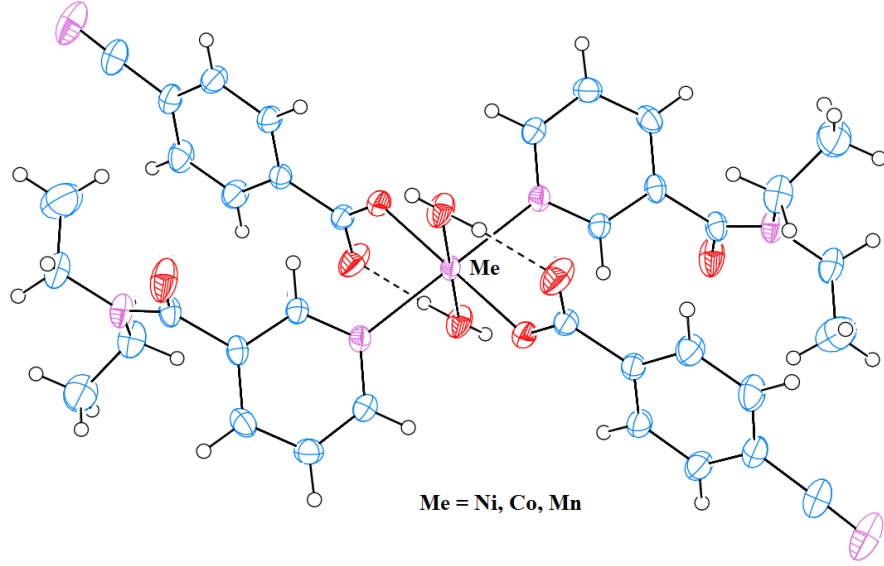


Şekil 55. VI kompleksinin supramoleküler zincirinin bir kısmı. $R^2_2(16)$ halka motiflerini içine alan moleküller arası O—H_{su} ...O_{DENA} hidrojen bağları kesik çizgilerle gösterilir [46]



Şekil 56. VI kompleksinde kristal yapının bir parçası. Hidrojen bağları kesik çizgilerle gösterilmiştir [46]

Elementel analiz, IR ve Termik analiz sonuçları esasında II, III ve IV komplekslerinin V ve VI kompleksleri ile eş yapılı olduğu kanaatine varılmıştır (Şekil 57).



Şekil 57. II, III ve IV komplekslerinin muhtemel molekül yapıları

KAYNAKLAR

- [1]. https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/4-cyanobenzoic_acid#section=Related-Compounds. (10.06.2017).
- [2]. Arjunan, V., Rani, T., Varalakshmy, L., Mohan, S. and Tedlamelekot, F. (2011). DFT and ab initio quantum chemical studies on p-cyanobenzoic acid. *Spectrochimica Acta Part A* 78, 1449–1454.
- [3]. Li, Y., Li, G.Q., Zheng F.K., Zou, J.P., Zou, W.Q., Guo, G.C., Lu, C.Z. and Huang, J-S. (2007). Synthesis, crystal structures and magnetic properties of three new 4-cyanobenzoate complexes. *Journal of Molecular Structure* 842, 38–45.
- [4]. He, H-Y., Ma, A.Q. and Zhu, L.G. (2003). Diaqua(4,4'-bipyridine)bis(4-cyanobenzoato)cobalt(II). *Acta Cryst. E*59, 333-335.
- [5]. Xie, L.M., He, H.Y., Zhou, Y.L. and Zhu, L.G. (2004). cis-Diaquabis(4-cyanobenzoato)-(1,10-phenanthroline)cobalt(II). *Acta Cryst E*60, 105-107.
- [6]. He, H.Y. and Zhu, L.G. (2003). trans-Bis(3-aminopyridine)diaquabis-(4-cyanobenzoato)cobalt(II) dihydrate. *Acta Cryst E*59, 1192-1193.
- [7]. He, H.Y., Chen, J., Wang, X.H. and Zhu, L.G. (2004). Poly[[diaquacobalt(II)]-di- μ -4-cyano-benzoato- κ^4 O:O']. *Acta Cryst C*60, 540-542 .
- [8]. He, H.Y., Zhu, L.G. and Ng, S.W. (2005). catena-Poly[[[bis(μ -4-cyanobenzoato- κ^2 O:O)-bis[(4-cyanobenzoato- κ^2 O,O')cobalt(II)]]-di- μ -4,4'-bipyridine- κ^4 N:N']dihydrate dimethyl-formamide tetrasolvate]. *Acta Cryst.E*61, 311-313.
- [9]. Zheng, F.K., Wu, A.Q., Li, Y., Guo, G.C., Wang, M.S., Li, Q. and Huang, J.S. (2005). Copper(II), nickel(II) and cobalt(II) complexes of 4-cyanobenzoic acid:syntheses, crystal structures and spectral properties." *Journal of Molecular Structure* 740, 147–151.
- [10]. Wang, M.S., Cai, L.Z., Zhou, G.W., Guo, G.C. and Huang, J.S. (2003). Synthesis and crystal structure of [Cu(4-OOCC₆H₄CN)₂(4-HOCC₆H₄CN)(H₂O)₂].2(4-HOCC₆H₄CN) a hydrogen bonded assembly of the first transition metal complex of 4-cyanobenzoic acid." *Inorganic Chemistry Communications* 6, 855–858.
- [11]. He, H.Y. and Zhu, L.G. (2006). catena-Poly[[bis(4-cyanobenzoato- κ O)copper(II)]-di- μ -3-aminopyridine- κ^2 N¹:N³; κ^2 N³:N¹]. *Acta Cryst. E*62, 198–200

- [12]. Zhai, X.S. and Zheng, Y.Q. (2014). *Chinese J. Struct. Chem.* Vol. 33, No. 3, 459–467
- [13]. Zhou, Y.L., He, H.Y., Zhang, Y. and Zhu, L.G. (2003). Aquachloro(4-cyanobenzoato- κ O)-(1,10-phenanthroline- κ^2 N,N')copper(II) monohydrate. *Acta Cryst E59*, 605-607.
- [14]. He, H.Y. and Zhu, L.G. (2003). catena-Poly[[bis(4-cyanobenzoato)-copper(II)]- μ -4,4'-bipyridine- κ^2 N:N']]. *Acta Cryst.. E59*, 174-176.
- [15]. Li, Y., Wu, A.Q., Zheng, F.K., Guo, G.C., Lu, C.Z. and Huang, J.S. (2005). Synthesis and crystal structure of a new copper(II) complex with 4-cyanobenzoic acid. *Chinese Journal Of Structural Chemistry*, 1281-1285.
- [16]. Li, Y., Zheng, F.K., Liu, X., Zou, W.Q., Guo, G.C., Lu, C.Z. and Huang J.S. (2006). Crystal Structures and Magnetic and Luminescent Properties of a Series of Homodinuclear Lanthanide Complexes with 4-Cyanobenzoic Ligand. *Inorganic Chemistry*, Vol. 45, No. 16, 6308-6316.
- [17]. Li G.Q., Li Y., Zou W.Q., Chen Q.Y., Zheng F.K., Guo G.C. (2007). Synthesis and Crystal Structure of a New Lanthanum(III) 4-Cyanobenzoate Complex. Vol. 26, No. 5 *Chinese J. Struct. Chem*, 575~579.
- [18]. Li G.Q., Li Y., Zou W.Q., Chen Q.Y., Zheng F.K., Guo G.C. (2007). One-dimensional Supramolecular Chain Based on a Dinuclear Terbium(III) 4-Cyanobenzoate Complex. Vol. 26, No. 7 *Chinese J. Struct. Chem*, p 805~810.
- [19]. Schiavo, S.L., Nicolo, F., Tresoldi, G. and Piraino P. (2003). New dirhodium(II,II) species as building corner connectors for square molecular boxes. *Inorganica Chimica Acta* 343 , 351-356.
- [20]. Yuan, R.X., Xiong, R.G., Chen, Z.F., You, X.Z., Peng, S.M. and Lee, G.H. (2001). Preparation, characterization, and X-ray crystal structure of a one-dimensional calcium-based coordination polymer with strong blue fluorescent emission." *Inorganic chemistry communications* 4, 430-433.
- [21]. Wang, M.S., Guo, S.P., Li, Y., Cai, L.Z., Zou, J.P., Xu, G., Zhou, W.W., Zheng, F.K. and Guo, G.C. (2009). A directwhite-light-emitting metal–organic

framework with tunable yellow-to-white photoluminescence by variation of excitation light, *J. Am. Chem. Soc.* 131, 13572–13573.

- [22]. Han, H.S., Kim, C.H., Kim, K. (1998). Diffuse reflectance infrared spectra of 4-nitrobenzoic acid and 4-cyanobenzoic acid self-assembled on fine silver particles."View Journal Information, 1047-1052.
- [23]. Zhang, C.J., Wang, M.S. and Guo, G.C. (2013). Crystal structure and photoluminescent properties of a Ag(I)-carboxylate coordination compound: Luminescence modulation by a π -conjugated ancillary ligand."*inorganic Chemistry Communications* 35, 76–78.
- [24]. Brown-Xu, S.E., Chisholm, M.H., Durr, C.B. and Spilker, T.F. (2013). Concerning the Ground State and S1 and T1 Photoexcited States of the Homoleptic Quadruply Bonded Complexes $\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-X})_4$, where X = $\text{C}\equiv\text{C-H}$ or $\text{C}\equiv\text{N}$. *J. Phys. Chem.* 117, 13893-13898.
- [25]. Necefoğlu, H., Özbek, F.E., Öztürk, V., Adıgüzel, V. And Hökelek, T. (2011). Diaquabis(N,N'-diethylnicotinamide κN^1)bis(4-fluorobenzoato κO)copper(II). *Acta Cryst.* E67, 1164–1165
- [26]. Hökelek, T., Çaylak, N. and Necefoğlu H. (2007). Diaquabis(N,Ndiethylnicotinamide- κN)bis (4-fluorobenzoato- κO)zinc(II). *Acta Cryst.* E67, 2561-2562.
- [27]. Hökelek, T., Çaylak, N. and Necefoğlu H. (2008). Diaquabis(4-chlorobenzoato- κO)bis-(N,N-diethylnicotinamide- κN^1)-manganese(II). *Acta Cryst.* E64, 505–506.
- [28]. Sarı, M., Gökçe, G., Gökçe, S., Şahin, E. and Necefoğlu H. (2007). Diaquabis(4-chlorobenzoato- κO)bis-(N,N-diethylnicotinamide- κN^1)-Zinc(II). *Acta Cryst.* E, volume 63, part 8, 2191.
- [29]. Necefoğlu, H., Özbek, F.E., Öztürk, V., Adıgüzel, V. And Hökelek, T. (2011). Diaquabis(4-bromobenzoato- κO)bis-(N,N-diethylnicotinamide- κN^1)-manganese(II). *Acta Cryst.* E67, 1209-1210.
- [30]. Necefoğlu, H., Özbek, F.E., Öztürk, V., Adıgüzel, V. And Hökelek, T. (2011). Diaquabis(4-bromobenzoato- κO)bis-(N,N-diethylnicotinamide- κN^1)-cooper(II). *Acta Cryst.* E67, 1317-1318.

- [31]. Öztürk, A., Hökelek, T., Özbek, F.E. and Necefoğlu H. (2008). Diaquabis(4-bromobenzoato-κO)bis-(N,N-diethylnicotinamide-κN¹)-zinc(II). *Acta Cryst.* E64, 1218-1219.
- [32]. Necefoğlu, H., Maracı, A., Özbek F.E., Tercan, B. and Hökelek, T. (2011). Diaquabis(N,N-diethylnicotinamide-κN¹)bis-(4-ethylbenzoato-κO)cobalt(II). *Acta Cryst.* E67, 619-620.
- [33]. Necefoğlu, H., Maracı, A., Aktaş, V., Tercan, B. and Hökelek, T. (2011). Diaquabis(N,N'-diethylnicotinamide-κN¹)bis-(4-ethylbenzoato-κO)cooper(II). *Acta Cryst.* E67, 780-781.
- [34]. Hökelek, T., Dal, H., Tercan, B., Aybirdi, Ö. and Necefoğlu, H. (2009). Diaquabis(N,N'-diethylnicotinamide-κN¹)bis-(4-dimethylamino)benzoato-κO)cobalt(II). *Acta Cryst.* E65, 1051-1052.
- [35]. Hökelek, T., Süzen, Y., Tercan, B., Aybirdi, Ö. and Necefoğlu, H. (2009). Diaquabis(N,N'-diethylnicotinamide-κN¹)bis-(4-dimethylamino)benzoato-κO)nickel(II). *Acta Cryst.* E65, 1015-1016.
- [36]. Serçelik, M., Tercan, B., Şahin, E., Necefoğlu, H. and Hökelek, T. (2009). Diaquabis(N,N'-diethylnicotinamide-κN¹)bis-(4-formylbenzoato-κO¹)-mangenes(II). *Acta Cryst.* E65, 324-325.
- [37]. Serçelik, M., Tercan, B., Şahin, E., Necefoğlu, H. and Hökelek, T. (2009). Diaquabis(N,N'-diethylnicotinamide-κN¹)bis-(4-formylbenzoato-κO)-cobalt(II). *Acta Cryst.* E65, 389-390.
- [38]. Serçelik, M., Tercan, B., Şahin, E., Necefoğlu, H. and Hökelek, T. (2009). Diaquabis(N,N'-diethylnicotinamide-κN¹)bis-(4-formylbenzoato-κO)-nickel(II). *Acta Cryst.* E65, 326-327.
- [39]. Hökelek, T., Dal, H., Tercan, B., Çimen, E. and Necefoğlu, H. (2010). catena-Poly[[[(4-methylbenzoato-κO)-mangenes(II)]-μ-aqua-bis(μ-4-methylbenzoato-κ²O:O)](4-methylbenzoato-κO)mangenes(II)]-bis(μ-N,N'-Diethylnicotinamide)-κ²N³:O;O:N³]. *Acta Cryst.* E66, 734-735.
- [40]. Hökelek, T., Sağlam, E.G., Tercan, B., Aybirdi, Ö. and Necefoğlu, H. (2011). Tetrakis[(μ-4-(diethylamino)benzoato-κ²O:O')]bis[(N,N-diethylnicotinamide-κN¹)cobalt(II)]. *Acta Cryst.* E67, 28-29.

- [41]. Necefoğlu, H., Çimen, E., Tercan, B., Dal, H. and Hökelek, T. (2010). Tetrakis(μ -4-methylbenzoato- κ^2 O:O')bis[(N,N-diethylnicotinamide- κ N¹)zinc(II)]. Acta Cryst.. E66, 485-486.
- [42]. Hökelek, T., Yılmaz, F., Tercan, B., Aybirdi, Ö. and Necefoğlu, H. (2009). Tetrakis(μ -4-(methylamino)benzoato- κ^2 O:O')bis[(N,N-diethylnicotinamide-N¹)zinc(II)]dihydrate. Acta Cryst. E65, 1328-1329.
- [43]. Hökelek, T. and Necefoğlu, H. (1996). Bis(μ -4-hydroxybenzoato-O:O')bis[(N,N-diethylnicotinamide-N¹)(4-hydroxybenzoato-O)zinc(II)]dihydrate. Acta Cryst.. C52, 1128-1131.
- [44]. Akduran, N., Necefoğlu, H., Aydoğdu, Ö. and Hökelek T. (2016). Crystal structure of catena-poly[[aquabis(4-cyanobenzoato- κ O)copper(II)]- μ -N,N-diethylnicotinamide- κ^2 N¹:O]. Acta Cryst. E72, 1183-1186
- [45]. Akduran, N., Serçelik, M., Aydoğdu, Ö., Necefoğlu, H. and Hökelek, T. Crystal structure of trans-diaquabis(4-cyanobenzoato- κ O)bis(N,N-diethylnicotinamide- κ N)-cadmium. Acta Cryst. E72, 1827-1829.
- [46]. Akduran, N., Necefoğlu, H., Aydoğdu, Ö. and Hökelek T. (2016). Crystal structure of trans-diaquabis(4-cyanobenzoato- κ O)bis(N,N-diethylnicotinamide- κ N)-zinc(II). Acta Cryst. E72, 1374-1376.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Ömer AYDOĞDU

Doğum Yeri: ŞANLIURFA/Hilvan

Doğum Tarihi: 09.02.1990

Medeni Hali: Bekar

Yabancı Dili: İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise: Şanlıurfa Lisesi - 2007

Lisans: Kafkas Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü – 2013

Yüksek Lisans: Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı
Anorganik Kimya Anabilim Dalı – 2017

Yayımları

- [1]. Akduran, N., Necefoğlu, H., Aydoğdu, Ö. and Hökelek T. (2016). Crystal structure of catena-poly[[aquabis(4-cyanobenzoato- κ O)copper(II)]- μ -N,N-diethylnicotinamide- κ^2 N¹:O]. Acta Cryst. E72, 1183-1186.
- [2]. Akduran, N., Serçelik, M., Aydoğdu, Ö., Necefoğlu, H. and Hökelek, T. Crystal structure of trans-diaquabis(4-cyanobenzoato- κ O)bis(N,N-diethylnicotinamide- κ N)-cadmium. Acta Cryst. E72, 1827-1829.
- [3]. Akduran, N., Necefoğlu, H., Aydoğdu, Ö. and Hökelek T. (2016). Crystal structure of trans-diaquabis(4-cyanobenzoato- κ O)bis(N,N-diethylnicotinamide- κ N)-zinc(II). Acta Cryst. E72, 1374-1376.