

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

**METAL(II) 3- VE 4-NİTROBENZOATLARIN 3-PRİDİNKARBONİTRİL İLE
KARIŞIK LİGAND KOMPLEKSLERİNİN SENTEZ VE ÖZELLİKLERİ**

**Azer ÖZEN
Yüksek Lisans TEZİ**

**DANIŞMAN
Prof. Dr. Hacali NECEFOĞLU**

**HAZİRAN-2017
KARS**



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



**METAL(II) 3- VE 4-NİTROBENZOATLARIN 3-PRİDİNKARBONİTRİL İLE
KARIŞIK LİGAND KOMPLEKSLERİNİN SENTEZ VE ÖZELLİKLERİ**

Azer ÖZEN
Yüksek Lisans TEZİ

DANIŞMAN
Prof. Dr. Hacı NECEFOĞLU

HAZİRAN-2017
KARS

T.C. Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Öğrencisi Azer ÖZEN 'in Prof. Dr. Hacali NECEFOĞLU 'nun danışmanlığında yüksek lisans tezi olarak hazırladığı “**Metal(II) 3- ve 4- Nitrobenzoatların 3-bridinkarbonitril ile karışık ligand komplekslerinin sentez ve özellikleri**” adlı bu çalışma yapılan tez savunması sınavı sonunda jüri tarafından lisans üstü eğitim öğretim yönetmeliği uyarınca değerlendirilerek oy **birliği** ile kabul edilmiştir.

19 /06 / 2017

	Adı-Soyadı	İmza
Başkan	: Prof. Dr. Hacali NECEFOĞLU (Tez danışmanı)	
Üye	: Yrd.Doç.Dr. Mustafa SERTÇELİK	
Üye:	: Yrd.Doç.Dr . Ümit YILDIKO	

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.

Azer ÖZEN

16.07.2017

ÖZET

(Yüksek Lisans Tezi)

METAL(II) 3- VE 4-NİTROBENZOATLARIN 3-PRİDİNKARBONİTRİL İLE KARIŞIK LİGAND KOMPLEKSLERİNİN SENTEZ VE ÖZELLİKLERİ

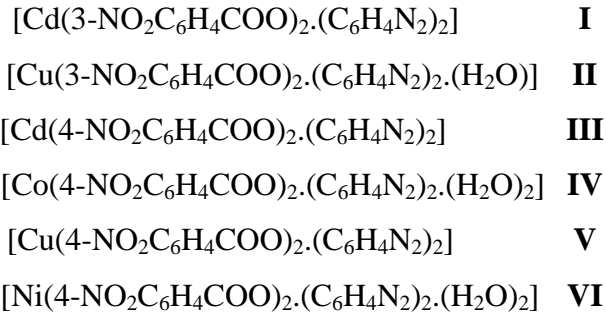
Azer ÖZEN

Kafkas Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Hacali NECEFOĞLU

Bu çalışmada kadmiyum(II), bakır(II), kobalt(II), nikel(II), 3- ve 4- nitrobenzoatların 3-piridinkarbonitril ile altı adet yeni kompleksleri ilk defa sentezlenmiştir. Komplekslerin yapılarını aydınlatmak için elementel analiz, FT-IR spektroskopisi ve X-ray yöntemleri kullanılmış ve komplekslerin termal kararlılıkları incelenmiştir.

İlk defa sentezlenen komplekslerin genel formülleri aşağıdaki gibidir:



Anahtar Kelimeler: Nitrobenzoik asit, 3-piridinkarbonitril siyanopiridin supramoleküler kompleksleri, X ışını kırınım metodu

2017, 96 Sayfa

ABSTRAT

(M. Sc. Thesis)

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF METAL(II) 3- AND 4-NITROBENZOATES WITH MIXED LIGAND COMPLEXES WITH 3-PRIDIN CARBONITRIL

Azer ÖZEN

Kafkas University

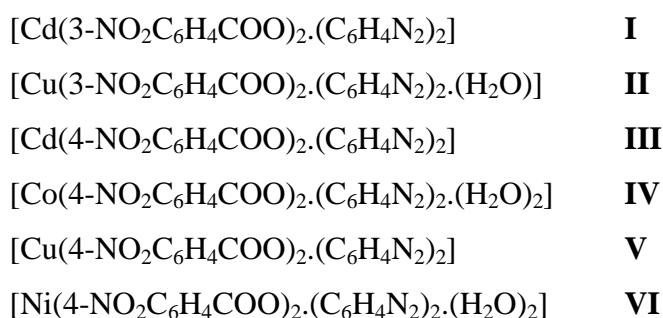
Graduate School of Applied and Natural Sciences

Department of chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Hacali NECEFOĞLU

In this study, six new complexes were first synthesized cadmium(II), copper(II), cobalt(II), nickel(II) 3- and 4-nitrobenzoate 3-pyridinecarbonitrile complexes of elemental analysis and FT-IR spectroscopy, X-ray methods were used to elucidate the structures of the complexes and the thermal stability of the complexes were investigated.

The general formulas of the complexes synthesized for the first time are as follows:



Keywords: Nitrobenzoic acid, cyanopyridine supramolecular complexes, X-ray diffraction

2017, 96 pages

ÖNSÖZ

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

Kafkas Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde yüksek lisans tezimin araştırmalarını yapabilmem için gerekli imkânları sağlayan ve çalışmalarımın bütün aşamalarında bana yol gösteren tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Hacı 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 ÖZTÜRKKAN'a, Yrd. Doç. Dr. Mustafa SERTÇELİK'e, Uzman Erbay KALAY'a

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

Haziran 2017

Azer ÖZEN

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	IV
ABSTRAT.....	V
ÖNSÖZ.....	VI
İÇİNDEKİLER	VII
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	VIII
ÇİZELGELER LİSTESİ.....	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ	X
1.GİRİŞ	1
1.1. Nitrobenzoik Asitler Hakkında Genel Bilgiler.....	1
1.2. 3- ve 4-nitrobenzoatların metal kompleksleri	1
1.3. 3-Piridinkarbonitril ve metal kompleksleri	24
2. MATERYAL VE METOT	25
2.1. Sentez	25
2.2. Metot	26
3. BULGULAR	27
3.1. Elementel Analiz	27
3.2. Infrared Spektrum.....	27
3.3. Komplekslerin Farklı Çözücülerdeki Çözünürlükleri	34
3.4. Termik Analiz.....	35
3.5. X-Ray Yapı Analizi.....	48
4. SONUÇ VE TARTIŞMA.....	67
KAYNAKLAR	77
ÖZGEÇMİŞ.....	84

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

3-nba	: 3-Nitrobenzoik asit
4-nba	: 4-Nitrobenzoik asit
3-nbz	: 3-Nitrobenzoat anyonu
4-nbz	: 4-Nitrobenzoat anyonu
3-pkn	: 3-piridinkarbonitril
Ac	: Asetat
fen	: fenantrolin
Tu	: tiyoüre
En	: etilendiamin
TG	: Termogravimetri
TGA	: Termogravimetrik Analiz
DMF	: Dimetil Formamid
DMSO	: Dimetilsülfoksit
Me	: Metal
DENA	: N,N'- Dietilnikotinamid
a, b, c, α , β , γ , θ	: Birim Hücre Parametreleri
D_x	: Kristalin Yoğunluğu
Å	: Angström
NA	: Nikotinamid
K	: Kelvin
°C	: Santigrad Derece
nm	: Nanometre
bipy	: bipyridin
Z	: Birim Hücredeki Asimetrik Birim Sayısı

ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge 1. Sentezlenen komplekslerin elementel analiz verileri.....	27
Çizelge 2. Sentezlenen komplekslerin IR verileri.....	34
Çizelge 3. Sentezlenen komplekslerin farklı çözücülerdeki çözünürlükleri.....	35
Çizelge 4. [Cu(3-NO ₂ C ₆ H ₄ COO) ₂ .(C ₆ H ₄ N ₂) ₂ .(H ₂ O)] kompleksinin termal analiz verileri	37
Çizelge 5. [Cu(4-NO ₂ C ₆ H ₄ COO) ₂ .(C ₆ H ₄ N ₂) ₂] kompleksinin termal analiz verileri	39
Çizelge 6. [Cd(3-NO ₂ C ₆ H ₄ COO) ₂ .(C ₆ H ₄ N ₂) ₂] kompleksinin termal analiz verileri	41
Çizelge 7. [Co(4-NO ₂ C ₆ H ₄ COO) ₂ .(C ₆ H ₄ N ₂) ₂ .(H ₂ O) ₂] kompleksinin termal analiz verileri	43
Çizelge 8. [Cd(4-NO ₂ C ₆ H ₄ COO) ₂ .(C ₆ H ₄ N ₂) ₂] kompleksinin termal analiz verileri	45
Çizelge 9. [Ni(4-NO ₂ C ₆ H ₄ COO) ₂ .(C ₆ H ₄ N ₂) ₂ .(H ₂ O) ₂] kompleksinin termal analiz verileri	47
Çizelge 10. I, II ve V komplekslerinin kristal verileri	48
Çizelge 11 . I kompleksinin atom koordinatları.....	49
Çizelge 12 . I kompleksinde bağ uzunlukları (Å)	51
Çizelge 13 . I kompleksinde bağ açıları (°).....	53
Çizelge 14 . I kompleksinde hydrogen bağ geometrisi (Å, °).....	55
Çizelge 15. II kompleksinin atom koordinatları	56
Çizelge 16 . II kompleksinde bağ uzunlukları (Å).....	58
Çizelge 17. II kompleksinde bağ açıları (°)	59
Çizelge 18 . II kompleksinde hidrojen bağ geometrisi (Å, °)	61
Çizelge 19 . V kompleksinin atom koordinatları	61
Çizelge 20 . V kompleksinde bağ uzunlukları (Å).....	63
Çizelge 21 . V kompleksinde bağ açıları (°)	64
Çizelge 22 . V kompleksinde hidrojen bağ geometrisi (Å, °)	66

ŞEKİLLER DİZİNİ

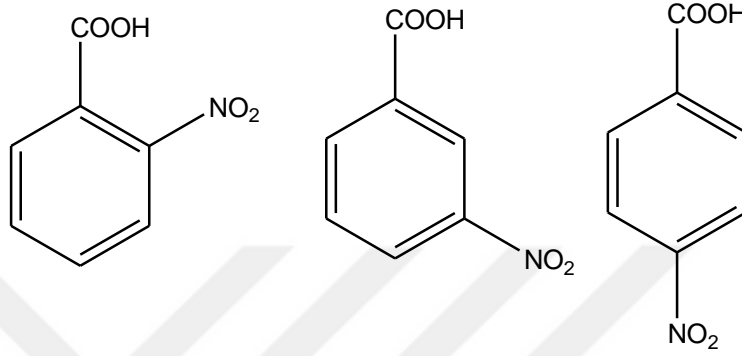
Şekil 1. 2-3-4-Nitrobenzoik asitlerin yapısal formülleri	1
Şekil 2. $[\text{Mn}(\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2)(3\text{-nbz})(\text{H}_2\text{O})]$ kompleksinde Hidrojen-bağların oluşturduğu zincirler	1
Şekil 3. $[\text{Mn}(\mu\text{-}3\text{-nbz})_2(\text{bipy})]_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin molekül yapısı	2
Şekil 4. $[\text{Mn}(\mu\text{-}4\text{-nbz})(4\text{-nbz})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]_4$ bileşiğini molekül yapısı.....	2
Şekil 5. $[\text{Co}(3\text{-nbz})_2(\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_2]2\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin moleküler diyagramı.....	3
Şekil 6. $[\text{Co}(3\text{-nbz})_2(\text{bipy})_2]_n$ kristalinde <i>ab</i> düzlemine paralel katmanlar.....	4
Şekil 7. a) Kobalt iyonları ve triazol ligandlarının oluşturduğu <i>ab</i> düzlemi üzerindeki iki boyutlu ağın görünüşü, b) Üç bağlantılı triazol ve kobalt düğümleri üzerine kurulmuş iki boyutlu ağın görünümü	4
Şekil 8. $[\text{Ni}(3\text{-nbz})_2 \cdot (\text{bipy})_2]_n$ bileşiğinin iki boyutlu katmanları gösteren kristal yapısı. Netlik için H atomları atlanmıştır	5
Şekil 9. $[\text{Zn}(3\text{-nbz})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ bileşiğin moleküler yapısı.....	6
Şekil 10. Piridin halkaları arasında $\pi\text{-}\pi$ istiflenmesini gösteren $[\text{Zn}(3\text{-nbz})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ bileşiğinin birim hücre paketleme diyagramı. Kesikli ve noktalı çizgiler sırasıyla hidrojen bağı ve $\pi\text{-}\pi$ istiflemeyi göstermektedir	7
Şekil 11. $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{C}_8\text{H}_6\text{NO}_4)(\text{CH}_3\text{OH})]$ kompleksini molekül yapısı.....	8
Şekil 12. $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})(\text{N-MeIm})_2(4\text{-nbz})_2]$ kompleksinin kristal yapısı.....	9
Şekil 13. $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6](4\text{-nba})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ kompleksinin kristal yapısı	9
Şekil 14. $[\text{Co}(4\text{-nbz})_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin molekül yapısı	10
Şekil 15. $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(4\text{-nbz})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kristal yapısı	11
Şekil 16. $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(4\text{-nbz})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinde hidrojen bağları.....	11
Şekil 17. $\text{trans-}[\text{Co}(\text{en})_2\text{NO}_2(4\text{-nbz})]^+$ katyonunun yapısı	12
Şekil 18. $[4\text{-nbz} \cdot 4\text{-nba}]^-$ anyonunun yapısı	13
Şekil 19. $[\text{Ni}(\text{Im})_6](4\text{-nba})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalinin yapı birimleri	13
Şekil 20. $[\text{Ni}(\text{Im})_6](4\text{-nba})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalinde hidrojen bağları.....	14
Şekil 21. $[\text{Cu}(4\text{-nbz})_2(\text{DENA})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin molekül yapısı	15
Şekil 22. $[\text{Cu}_2(4\text{-nbz})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ bileşiğinin molekül yapısı.....	15
Şekil 23. $[\text{Cu}(4\text{-nbz})(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğinin molekül yapısı	16
Şekil 24. $[\text{Cu}(4\text{-nbz})(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğinin kristal yapısı.....	17

Şekil 25. $[\text{Cu}_2(4\text{-nbz})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ moleküllerinin kristalde yerleşimi.....	18
Şekil 26. $[\text{Zn}(4\text{-nbz})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin molekül yapısı.....	19
Şekil 27. $[\text{Ag}_2(4\text{-nbz})_2\text{H}_2\text{O}]_n$ kristalinde gümüş atomlarının koordinasyon çevreleri S.-H.	20
Şekil 28. $[\text{Ag}(\text{en})\text{Ag}(4\text{-nbz})_2]$ kompleksinin kristal yapı fragmanı	21
Şekil 29. $[\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_2)(4\text{-nbz})_2(\text{H}_2\text{O})]$ kompleksinin molekül yapısı.....	22
Şekil 30. $[\text{Sn}(4\text{-nbz})_2(\text{C}_4\text{H}_{11}\text{Si})_2]$ bileşiğinin molekül diyagramı	22
Şekil 31. $[\text{Ca}(\text{N-MeIm})(4\text{-nbz})_2]$ bileşiğinde Ca atomunun koordinasyon çevresi (üstte) ve 4-nbz anyonunu Ca atomları ile etkileşimi (altta).....	23
Şekil 32. $[\text{Cd}(3\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_2.(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2)_2]$ Kompleksinin IR Spektrumu	28
Şekil 33. $[\text{Cu}(3\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_2.(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2)_2.(\text{H}_2\text{O})]$ Kompleksinin IR spektrumu.....	29
Şekil 34. $[\text{Cd}(4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_2.(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2)_2]$ Kompleksinin IR spektrumu	30
Şekil 35. $[\text{Co}(4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_2.(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2)_2.(\text{H}_2\text{O})_2]$ Kompleksinin IR spektrumu	31
Şekil 36. $[\text{Cu}(4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_2.(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2)_2]$ Kompleksinin IR spektrumu	32
Şekil 37. $[\text{Ni}(4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_2.(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2)_2.(\text{H}_2\text{O})_2]$ Kompleksinin IR spektrumu.....	33
Şekil 38. $[\text{Cu}(3\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_2.(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2)_2.(\text{H}_2\text{O})]$ kompleksinin TG-DSC eğrileri	36
Şekil 39. $[\text{Cu}(4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_2.(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2)_2]$ kompleksinin TG-DSC eğrileri.....	38
Şekil 40. $[\text{Cd}(3\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_2.(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2)_2]$ kompleksinin TG-DSC eğrileri.....	40
Şekil 41. $[\text{Co}(4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_2.(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2)_2.(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin TG-DSC eğrileri...	42
Şekil 42. $[\text{Cd}(4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_2.(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2)_2]$ kompleksinin TG-DSC eğrileri.....	44
Şekil 43. $[\text{Ni}(4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_2.(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2)_2.(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin TG-DSC eğrileri ...	46
Şekil 44. I kompleksinin asimetric birimi.....	69
Şekil 45. I kompleksinin molekül yapısı.....	70
Şekil 46. I kompleksinde hidrojen bağları	71
Şekil 47. II kompleksinin asimetric birimi	72
Şekil 48. II kompleksinin molekül yapısı	73
Şekil 49. II kompleksinde hidrojen bağlar	73
Şekil 50. V kompleksinin asimetric birimi	74
Şekil 51. V kompleksinin molekül yapısı	74
Şekil 52. V kompleksinin kristal yapısı	75
Şekil 53. III kompleksinin molekül diyagramı	76
Şekil 54. IV ve VI komplekslerinin molekül diyagramı (Me = Co, Ni)	76

1.GİRİŞ

1.1. Nitrobenzoik Asitler Hakkında Genel Bilgiler

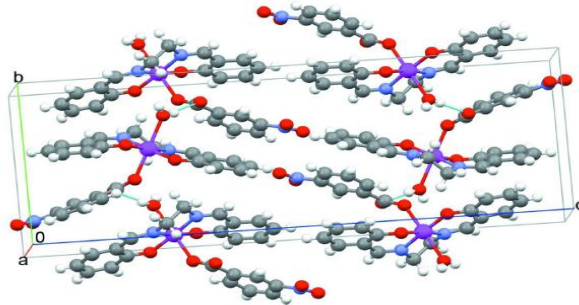
Nitrobenzoik asidin *orto*-, *meta*- ve *para*-izomerlerinin (Şekil 1) genel formülü $C_7H_5NO_4$ olup, her üç izomer bileşik sarı-beyaz kristal halindedirler. Molekül ağırlıkları 167.13 g/mol, erime noktaları $146^\circ C$ dir. Alkol ve suda çözünüyorlar.



Şekil 1. 2-3-4-Nitrobenzoik asitlerin yapısal formülleri

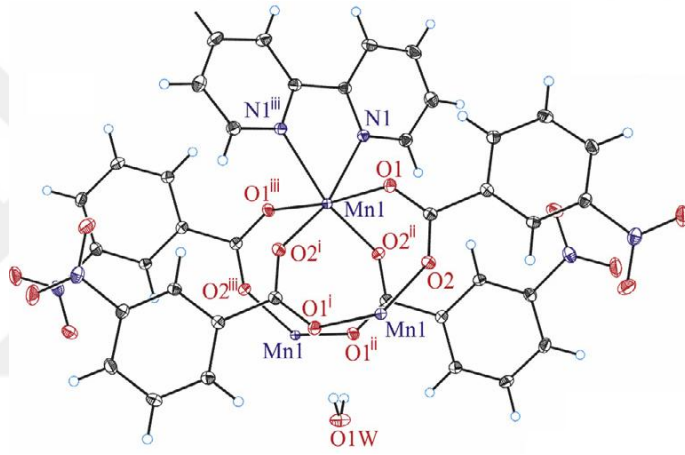
1.2. 3- ve 4-nitrobenzoatların metal kompleksleri

V. S. Thampidas ve arkadaşlarının [1] sentezledikleri genel formülü $[Mn(C_{16}H_{14}N_2O_2)(3-nbz)(H_2O)]$ olan bileşik oktahedrik geometriye sahip Jahn Teller bozulmalı monomer mangan(III) kompleksidir. Tetradentat Schiff baz, Mn(III) iyonunu kare-düzlemsel olarak çevrelemektedir. Bu düzleme dikey pozisyonlar karşılıklı olarak monodentat karboksil gazı bir oksijen atomu ile su molekülleri tutmaktadırlar. Komşu monomer molekülleri koordinasyona girmeyen C=O grupları ile koordinasyondaki su molekülleri arasında oluşan H-bağları vasıtasıyla *b* eksenine paralel zincir oluşturuyorlar (Şekil 2).

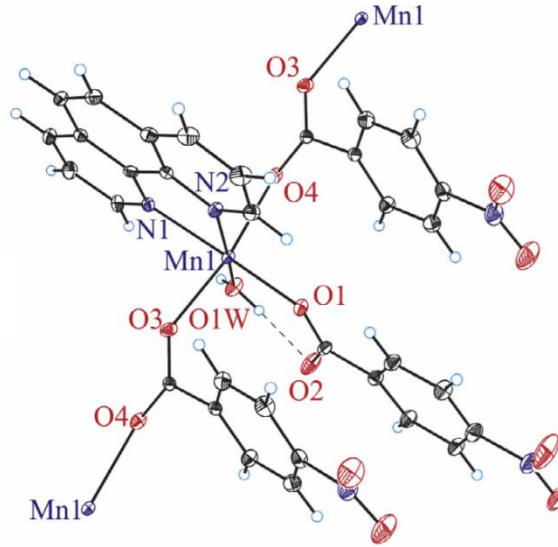


Şekil 2. $[Mn(C_{16}H_{14}N_2O_2)(3-nbz)(H_2O)]$ kompleksinde Hidrojen-bağların oluşturduğu zincirler [1]

D. Čechová ve arkadaşları [2] karboksilat köprülerine sahip $[\text{Mn}(\mu\text{-3-nbz})_2(\text{bipy})]_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{Mn}(\mu\text{-4-nbz})(4\text{-nbz})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]_4$ formüllü kompleksleri hazırlamış ve yapısal olarak karakterize etmişlerdir. 3-nbz komplekslerinde Mn(II) atomu karboksilat ligandlarının dört oksijen atomları ve bidentat bipy molekülünün iki piridin azot atomu ile bozuk oktahedrik koordinasyonlarına sahiptir. $[\text{Mn}(\mu\text{-4-nbz})(4\text{-nbz})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]_n$, koordinasyon polimerindeki Mn(II) atomu bir monodentat 4-nbz ligandının bir karboksilat oksijen atomu, şelat phen ligandının iki piridin azot atomları bir koordine su molekülünün oksijen atomu ve iki köprü 4-nbz ligandının iki karboksilik oksijen atomlarıyla koordine olunarak bozulmuş oktahedrik geometri oluşturuyor.

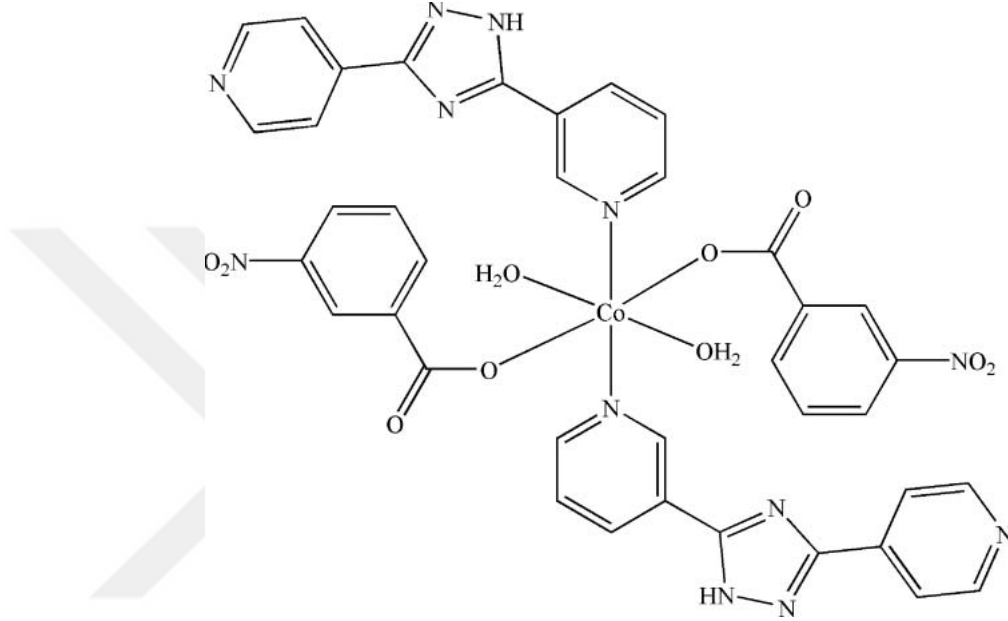


Şekil 3. $[\text{Mn}(\mu\text{-3-nbz})_2(\text{bipy})]_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin molekül yapısı [2]



Şekil 4. $[\text{Mn}(\mu\text{-4-nbz})(4\text{-nbz})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]_4$ bileşiğinin molekül yapısı [2]

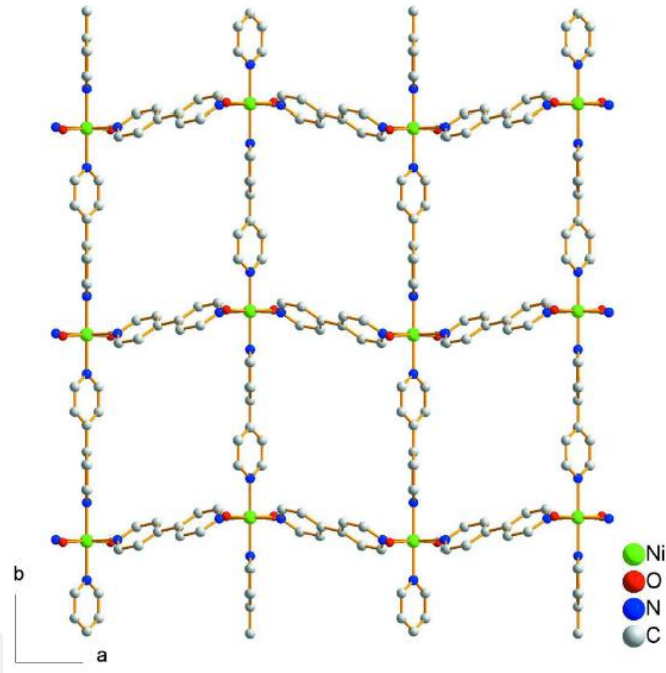
Y.L. Zhang ve arkadaşları [3] genel formülü $[\text{Co}(\text{3-nbz})_2(\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_2]2\text{H}_2\text{O}$ olan bileşiği sentezlemişlerdir. Simetri merkez üzerine yerleşik Co(II) atomu iki 3-nbz ligandının iki karboksil oksijen atomu, iki su molekülünün iki oksijen atomu ve iki triazolü ligandın iki azot atomu tarafından koordine edilerek oktaedrik çevreye sahiptir (Şekil 5). Monomer moleküller moleküllerarası hidrojen bağları sayesinde üç boyutlu supramoleküler ağ oluşturuyorlar.



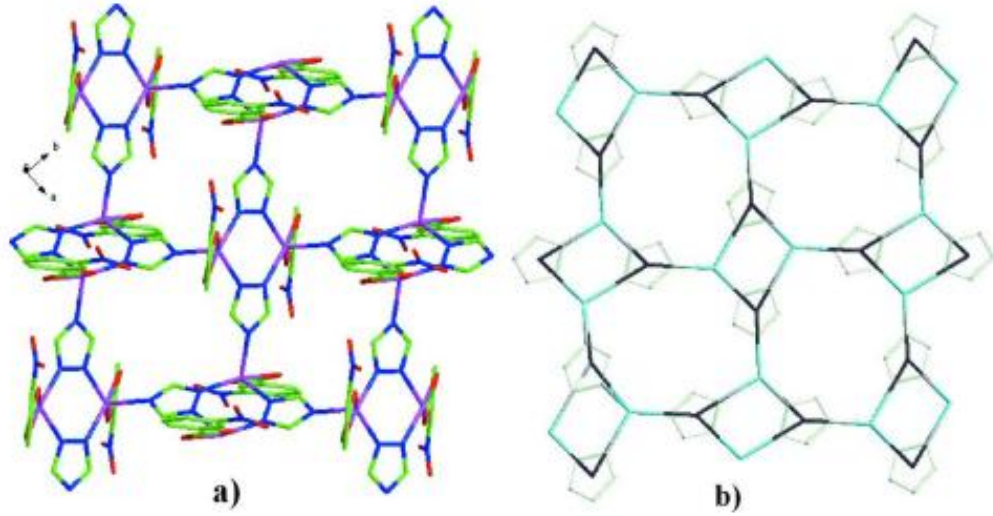
Şekil 5. $[\text{Co}(\text{3-nbz})_2(\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_2]2\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin moleküler diyagramı [3]

P.H. Chiang ve arkadaşlarının [4] sentezledikleri $[\text{Co}(\text{3-nbz})_2(\text{bipy})_2]_n$ formüllü kompleks bileşiğin kristal yapısında Co(II) atomları hafifçe bozulmuş oktahedron içinde iki 3-nbz anyonu ve dört 4,4'-bipridin ligandları tarafından koordine edilmiştir. Bidentat modunda olan bipy ligandları sayesinde *ab* düzlemine paralel katman oluşuyor (Şekil 6).

X.L. Qi, [5] Co(II) 3-nitrobenzoatın 1,2,4-triazol kompleksini $[\text{Co}(\text{3-nbz})(\mu\text{-1,2,4-triazol})]_4$ sentezleyerek yapılarını aydınlatmışlar. Triazol ligandları Co(II) atomları arasında köprü rolünü oynayarak *ab* düzlemine paralel iki boyutlu bir ağ oluşturmuştur. 3-nbz ligandının karboksilat grubu bidentat modunda olup Co(II) atomu ile şelat oluşturuyor. Her bir Co(II) atomunun üç köprü triazol ligandı ile koordine olunması neticesinde *ab* düzlemine paralel iki boyutlu bir ağ oluşmuştur (şekil 7).



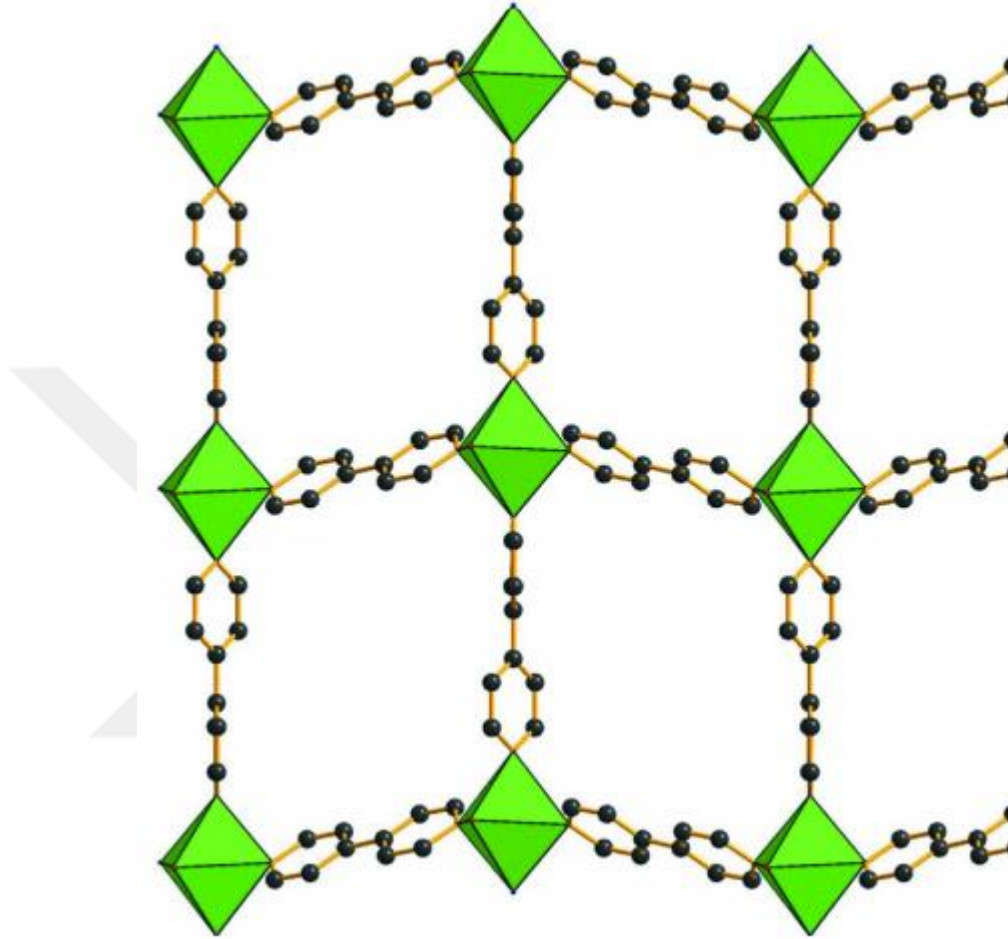
Şekil 6. $[\text{Co}(3\text{-nbz})_2(\text{bipy})_2]_n$ kristalinde ab düzlemine paralel katmanlar [4]



Şekil 7. a) Kobalt iyonları ve triazol ligandlarının oluşturduğu ab düzlemi üzerindeki iki boyutlu ağı görünüşü, b) Üç bağlantılı triazol ve kobalt düğümleri üzerine kurulmuş iki boyutlu ağı görünümü [5]

Shih-Chen Hsu ve arkadaşlarının [6] sentezledikleri $[\text{Ni}(3\text{-nbz})_2(\text{bipy})_2]_n$ komplekste oktahedral çevreye sahip metal iyonları dört bipyridin ligantlarına ait olan azot ve iki 3-nbz ligandının iki karboksilat oksijen atomları tarafından koordine edilmiştir. Her bir

metal merkezinin dört bipyridin ligandı tarafından komşu metal merkezlerine bağlanması neticesinde *bc* düzlemine paralel iki boyutlu bir ağ (Şekil 8) oluşmuştur.



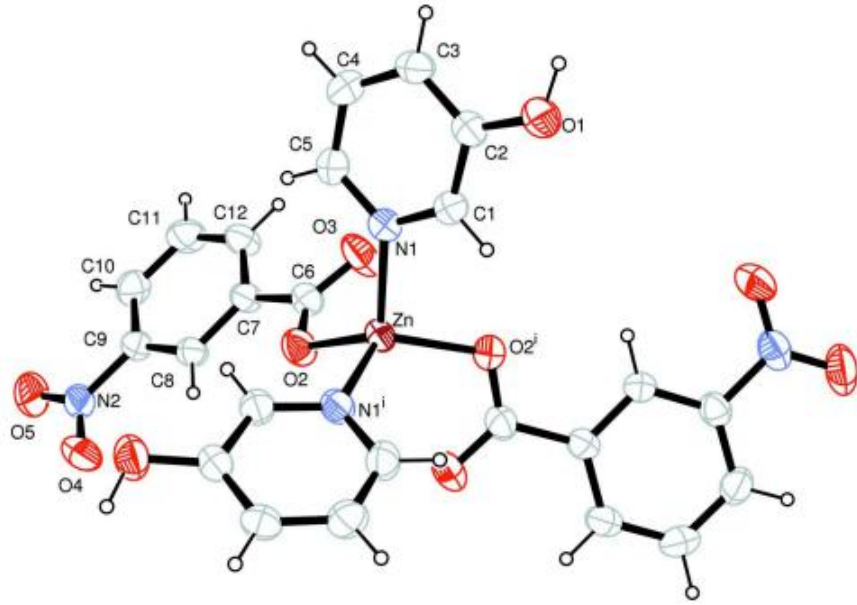
Şekil 8. $[\text{Ni}(\text{3-nbz})_2.(\text{bipy})_2]_n$ bileşiğinin iki boyutlu katmanları gösteren kristal yapısı.

Netlik için H atomları atlanmıştır [6]

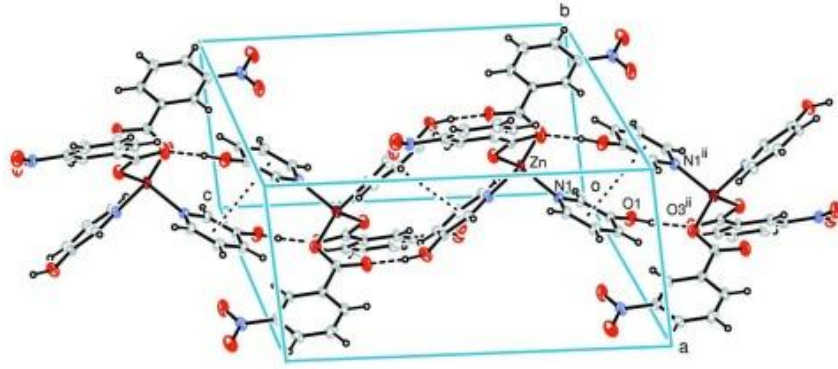
L. Tang ve arkadaşları [7] hidrotermal koşullar altında $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2.2\text{H}_2\text{O}$ ile 3-nitrobenzoik asit ve 4,4'-bipiridin tepkimesi sonucu $[\text{Zn}(\text{3-nbz})_2(\text{bipy})]_4$ formüllü iki boyutlu çinko(II) süpamoleküler yapı elde etmişler. Kristalde Zn(II) iyonları 4,4'-bipridin ligandları ile bağlanarak bir boyutlu zikzaklı zincir oluşturuyorlar. Bu zincirlere koşulan 3-nbz ligandları aromatik π - π istifleme etkileşimleri yoluyla yapıyı üç boyutlu süpamoleküler düzeye çıkarıyorlar.

Ying-Bing Lu ve arkadaşları [8] $[Zn(3-nbz)_2(\mu-4,4'-bipiridin)]_n$ ve $Zn(3-nbz)_2(2,2'-bipiridin)$ formüllü iki yeni Zn(II) koordinasyon polimeri elde etmiş ve yapılarını tek kristal X-ray kırınım teknikleriyle karakterize etmişlerdir. İlk kompleks 3-nbz ve köprü 4,4-bipy ligandlarından ibaret 1-D zincir oluşturuyor. Bu zincirler kendi aralarında birleşerek iki boyutlu süpramoleküler katman meydana getiriyorlar. Diğer kompleksde 3-nbz anyonları şelat bidentat modundadırlar.

Jun-Hua Li ve arkadaşları [9] sentezledikleri Zn(II) 3-nitrobenzoatın 3-hidroksipiridin kompleksi $[Zn(3-nbz)_2(C_5H_5N)_2]$ monomer olup, ikili eksen üzerinde yerleşen çinko atomu iki hidroksipiridin ligandı ve iki nitrobenzoat anyonları tarafından koordine edilmiştir (Şekil 9). Metalin koordinasyon çevresinde $120.90 (9)^\circ$ olan O-Zn-O bağ açısı, $101.72 (6)^\circ$ olan N-Zn-N bağ açısından çok daha büyüktür. Paralel piridin halkalarının kısmen çakışan sırası kristal yapıda gözlemlenmiştir (Şekil 10).



Şekil 9. $[Zn(3-nbz)_2(C_5H_5N)_2]$ bileşiğin moleküler yapısı [9]



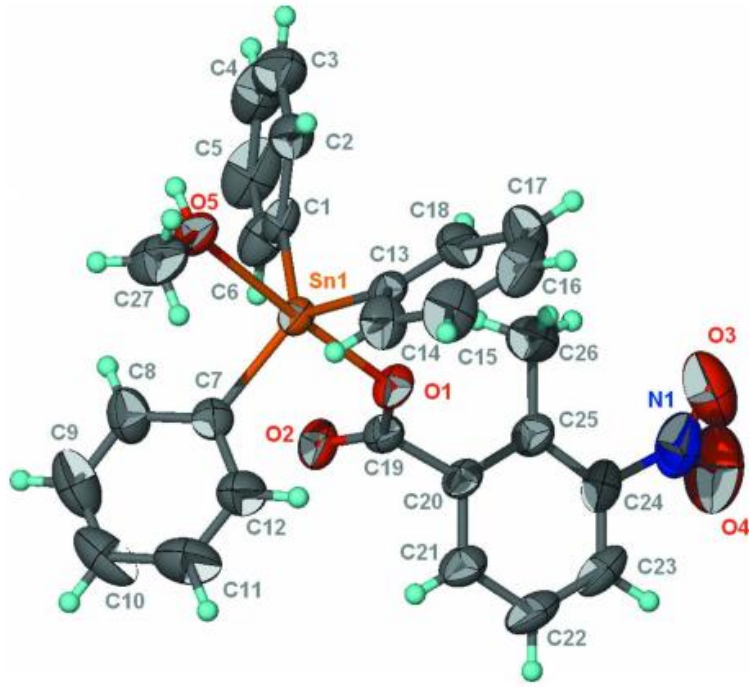
Şekil 10. Piridin halkaları arasında π - π istiflenmesini gösteren $[Zn(3-nbz)_2(C_5H_5N)_2]$ bileşiğinin birim hücre paketlenme diyagramı. Kesikli ve noktalı çizgiler sırasıyla hidrojen bağı ve π - π istiflemeyi göstermektedir [9]

Han-Dong Yin ve arkadaşları [10] Zn 3-nitrobenzoatın piridin kompleksini $[Zn(3-nbz)_2(\text{piridin})_2]$ sentezlemişlerdir. 2'li simetri ekseninde bulunan çinko atomu iki 3-nbz anyonunun iki karboksil oksijen atomu ve iki piridin molekülünün iki azot atomu ile koordine olarak bozulmuş tetrahedral çevre oluşturuyor.

Y.-G.Li ve arkadaşları [11] molekül formülü $[Ag_2(3-nbz)_2(C_4H_{10}N_2)].H_2O$ olan iki çekirdekli gümüş(I) kompleksini sentezlemişlerdir. Bileşikteki her Ag atomu bir 3-nbz anyonundan bir O atomu ve bir piperidin köprüsünden bir N atomuyla çizgisel geometride koordine edilmişlerdir.

S.-L. Zheng ve arkadaşları [12] etanol ve su çözeltilerinden $Cd(NO_3)_2.4H_2O$, 3-nbz ve tiyoürenin tepkimeleri sonucunda bis(3-nitrobenzoat)bis(tiyoüre) kadmiyum(II) kompleksinin iki kristal formunu elde etmişlerdir. Bunlardan biri küp biçimindedir ve Pbcu ortorombik uzay grubunda kristalleşir ve tek çekirdekli moleküllerinden oluşur. Diğer formu ise iğne biçiminde olup ve triklinik (uzay grubu P1) singonide kristalleşir.

Foo Win Yip ve arkadaşları [13] molekül formülü $[Sn(C_6H_5)_3(C_8H_6NO_4)(CH_3OH)]$ olan bileşiği sentezlemişlerdir. Kristalde beş koordineli kalay atomu trans- C_3SnO_2 trigonal-bipiramit koordinasyon polihedronunda yerleşmektedir. Metanol molekülünün ve karboksilat anyonunu oksijen atomları koordinasyondaki karbon atomları düzlemine dikey konumda bulunuyorlar (Şekil 11).

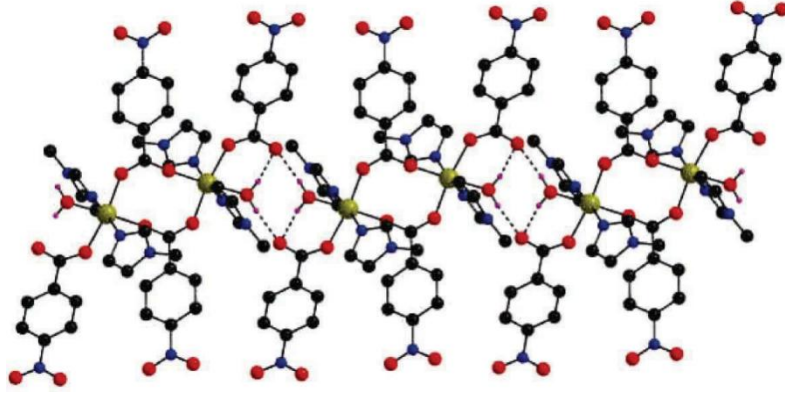


Şekil 11. $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{C}_8\text{H}_6\text{NO}_4)(\text{CH}_3\text{OH})]$ kompleksini molekül yapısı [13]

L.-Q.Xiong ve arkadaşları [14] molekül formülü $[\text{La}_2(\text{C}_8\text{H}_3\text{NO}_6)_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{NO}_6)_2(\text{H}_2\text{O})_6].2\text{H}_2\text{O}$ olan bir simetri merkezli iki çekirdekli kompleks sentezleyerek kristal yapısını aydınlatmışlar. Komplekte iki La(III) atomu köprülü bidentat iki karboksilat grupları ve iki monodentat karboksilat grupları ile bağlantılıdır. 9 koordineli her La(III) atomu beş farklı karboksilat grubundan altı oksijen atomu ve üç so molekülü ile koordine olmaktadır. Yapıda koordine olunmuş su molekülleri ile hidrat su molekülleri ve bir karboksilat oksijen atomu arasındahidrojen bağları gözlemlenir.

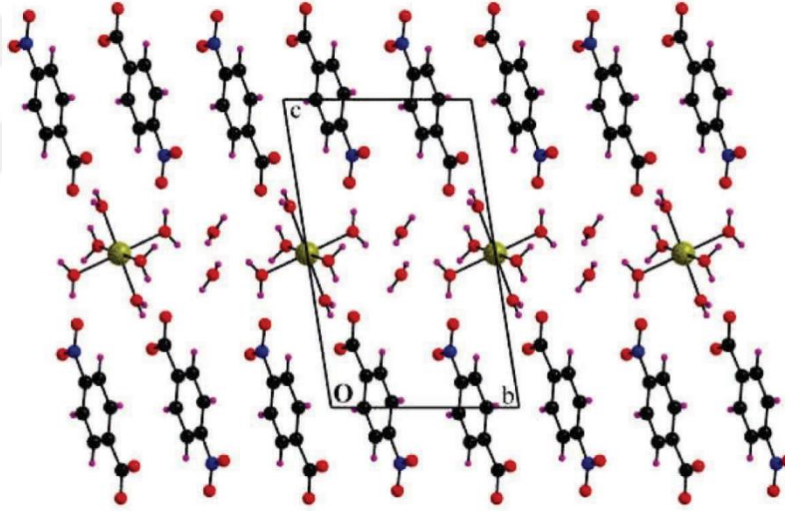
Georges Morgant ve arkadaşları [15] 3-hidroksi-4-nitrobenzoik asitin iki Mg(II) kompleksinin kristal yapısını sentezlemişlerdir. Sentezlenen ilk molekül bir hekzaaquamagnezyum katyonu ve iki organik karboksilat anyonu içeren iyonik yapılardan oluşmuş $(\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_{16}\text{Mg})$ 'dır. Sentezlenen ikinci molekül $(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NO}_{11}\text{Mg})$ dir. Mg atomu başına bir organik ligand içeren zwitter iyonik yapılardan oluşmuştur.

Bikshandarkoil R. Srinivasan ve arkadaşları [16] 4-Nitrobenzoik asitin sodyum tuzu ve N-metilmidazol ile $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ nin sulu reaksiyonunu sonucu iki çekirdekli $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})(\text{N-MeIm})_2(4\text{-nbz})_2]_2$ kompleksini sentezlemişler (Şekil 12).



Şekil 12. $[Mg(H_2O)(N-MeIm)_2(4-nbz)_2]_2$ kompleksinin kristal yapısı [16]

Reaksiyonu N-metilmidazolsüz yaptıklarında ise monomerik $[Mg(H_2O)_6](4-nba)_2 \cdot 2H_2O_2$ kompleksini elde etmişlerdir (Şekil 13).

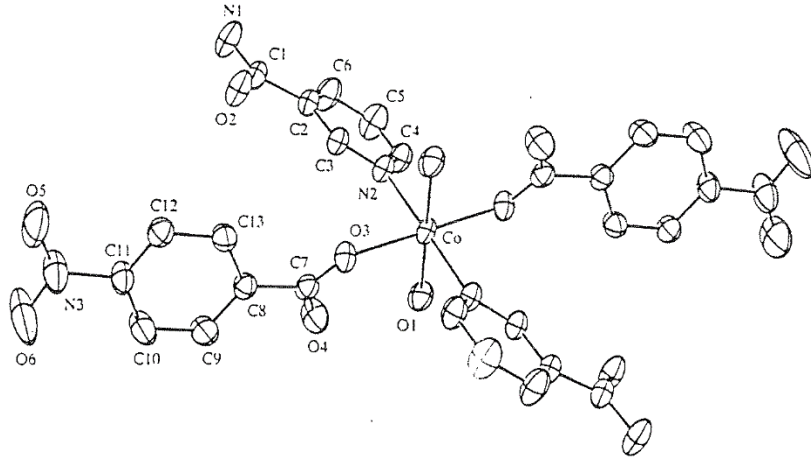


Şekil 13. $[Mg(H_2O)_6](4-nba)_2 \cdot 2H_2O_2$ kompleksinin kristal yapısı [16]

Srinivasan, BR ve arkadaşları [17] 4-nitrobenzoik asitin $CaCO_3$ ile tepkimesinden yedi koordinasyonlu kalsiyum kompleksini $[Ca(H_2O)_4(4-nba)_2]$ sentezlemişlerdir. Bileşiğin elementel analiz IR ve UV-Vis spektrumları ile yapısı belirlenmiştir.

Ali Arslantas ve arkadaşları [18] koyun genom DNA'sı ile $[Co(H_2O)_4(p-NO_2C_6H_4COO)_2] \cdot 2H_2O$ bileşiğinin etkileşimini spektroskopik çalışmalar ve elektroforez ölçümler yoluyla araştırmışlardır. Bu çalışmada $[Co(H_2O)_4(p-NO_2C_6H_4COO)_2] \cdot 2H_2O$ kompleksin DNA jel-elektroforele takip edilmiştir.

T.Hökelek ve H.Necefoglu [19] oktahedrik geometriye sahip kobalt(II) atomuna bağlı iki su molekülü, iki adet 4-nitrobenzoat ve iki nikotinamid ligandı içeren monomerik, simetri merkezli molekül formülü $[\text{Co}(4\text{-nbz})_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ olan bileşiği sentezlemişlerdir. Kobalta bağlı lagantlar monodentat modunda olup merkez atoma göre trans pozisyonadırlar (Şekil 14).



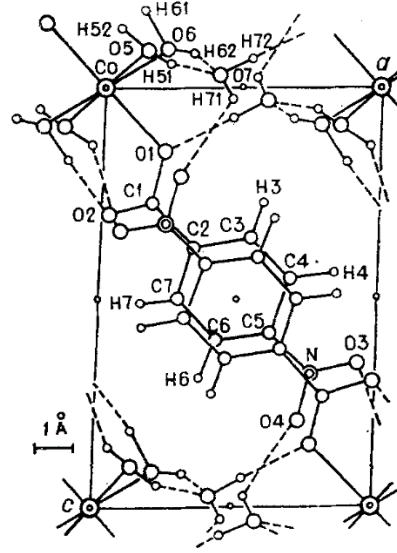
Şekil 14. $[\text{Co}(4\text{-nbz})_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin molekül yapısı [19]

Jean D'Angelo ve arkadaşları [20] 3-hidroksi-4-nitrobenzoik asitin monosodyum tuzları ile Co(II) ve Ni(II) tuzlarının sulu çözeltilerde reaksiyonları sonucu simetri merkezli izomorf kovalent kompleksler elde etmişlerdir.

T.-G.Xu ve D.JJ.Xu [21] Co(II) 4-nitrobenzoatın imidazol kompleksini $[\text{Co}(4\text{-nbz})_2(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ sentezlemişlerdir. Ters bir merkezinde bulunan Co atomuyla oktahedral bir koordinasyon geometrisi varsayılmıştır. Komşu kompleks moleküllerin paralel imidazol ligandlarının örtüşen düzeni ile 3.555(14) Å'luk düzlemlerarası mesafe imidazol halkaları arasında π - π yığınının varlığını göstermiştir.

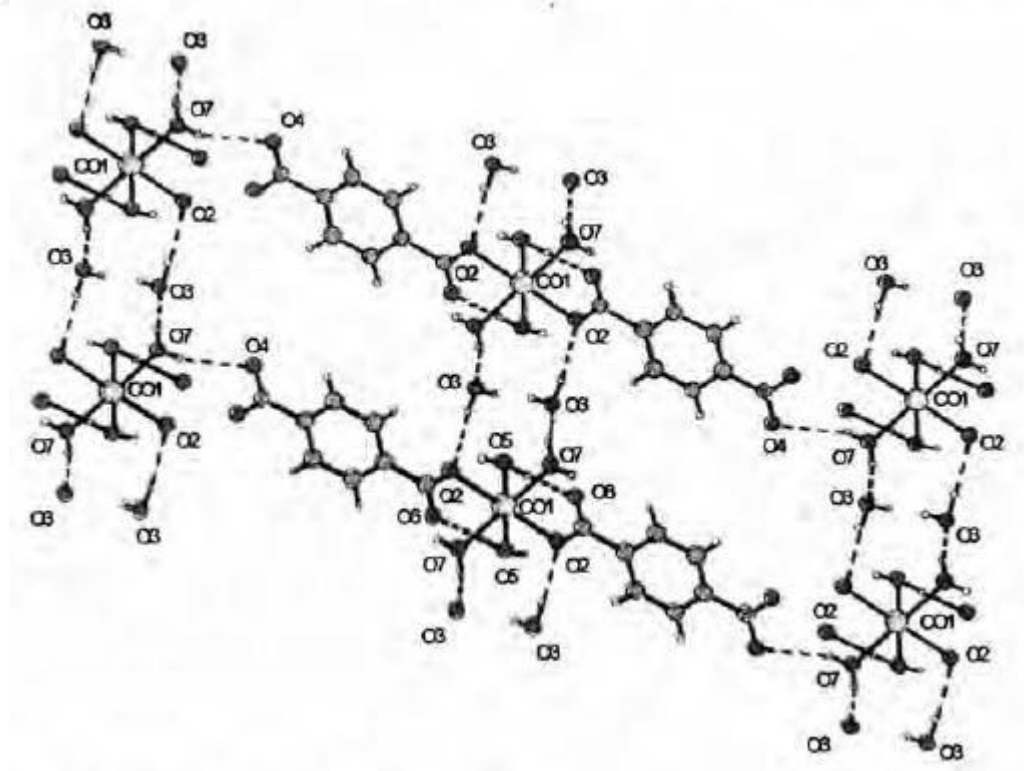
G.N. Nadzhafov ve arkadaşları [22] $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(4\text{-nbz})_2].2\text{H}_2\text{O}$ bileşiği sentezleyerek, kristal yapısını X-ışınları analizi yöntemiyle araştırmışlardır. Simetri merkezinde yerleşik Co atomları hafif bozulmuş oktahedral koordinasyon çevresine sahiptir ve altı oksijen atomu tarafından koordine edilmiştir. Dört pozisyonları su molekülleri tarafından diğer ikisi ise *p*-nitrobenzoik asit anyonlarının karboksil gruplarının oksijen atomları tarafından doldurulmuştur (Şekil 15). Moleküller koordine olunmuş su molekülleri, koordinasyona dâhil olmayan su molekülleri ve 4-nbz anyonunun karboksil

ve nitro gruplarının oksijen atomlarının iştiraki ile yapılan hidrojen bağları sayesinde üç boyutlu bağ oluşturuyorlar.



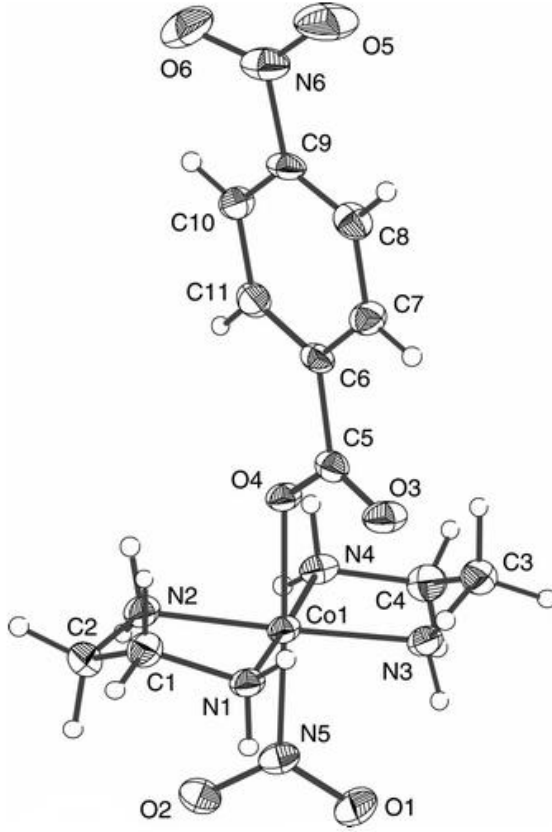
Şekil 15. $[Co(H_2O)_4(4-nbz)_2].2H_2O$ kompleksinin kristal yapısı [22]

B R Srinivasan ve arkadaşları [23] $[Co(H_2O)_4(4-nba)_2].2H_2O$ bileşimini daha ayrıntılı olarak incelemişlerdir (Şekil 16).

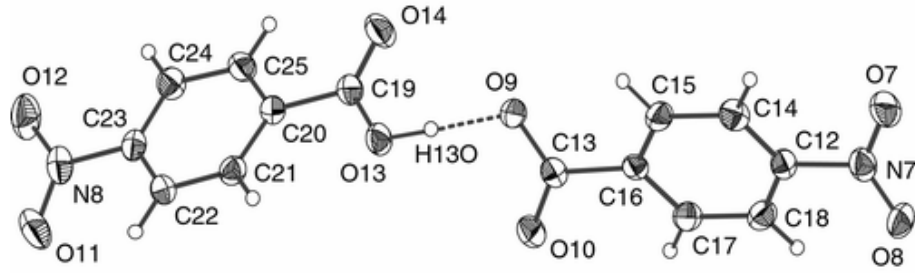


Şekil 16. $[Co(H_2O)_4(4-nbz)_2].2H_2O$ kompleksinde hidrojen bağları [23]

Raj Pal Sharma ve arkadaşları [24] trans-bis(etilendiamin) dinitro kobalt(III) nitrati su ve etanol karışımında *p*-nitrobenzoik asit ile tepkimeye sokarak molekül formülü $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)(4\text{-nbz})][4\text{-nbz}.4\text{-nba}]$ olan turuncu kristallere sahip bileşiği sentezlemişlerdir. Oluşan bileşik elementel analiz, spektroskopik teknikler ile karakterize edilerek, yapısı tek kristal X ışını difraksiyon yöntemleriyle belirlenmiştir. Kompleks trans- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{NO}_2(4\text{-nbz})]^+$ kationları (Şekil 17) ve hidrojen bağlı $[4\text{-nbz}.4\text{-nba}]^-$ anyonlarından (Şekil 18) oluşmaktadır. Kompleksin yapısı kation ve anyonlar arasında oluşan ek hidrojen bağlarıyla stabilize olunuyor.



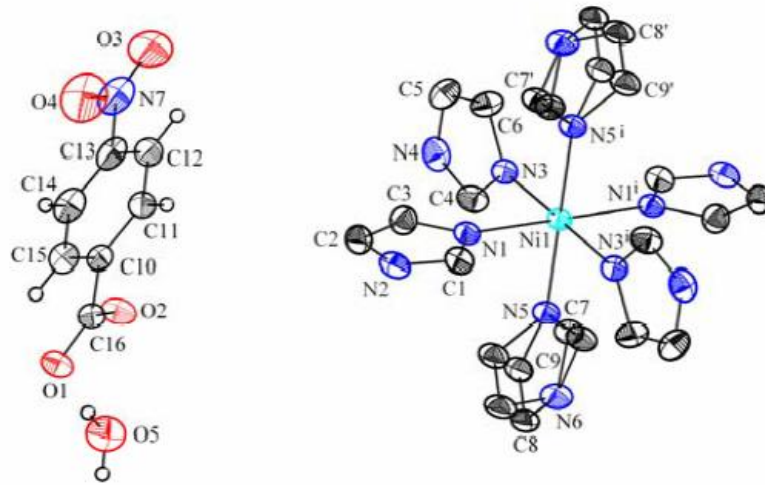
Şekil 17. trans- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{NO}_2(4\text{-nbz})]^+$ kationunun yapısı [24]



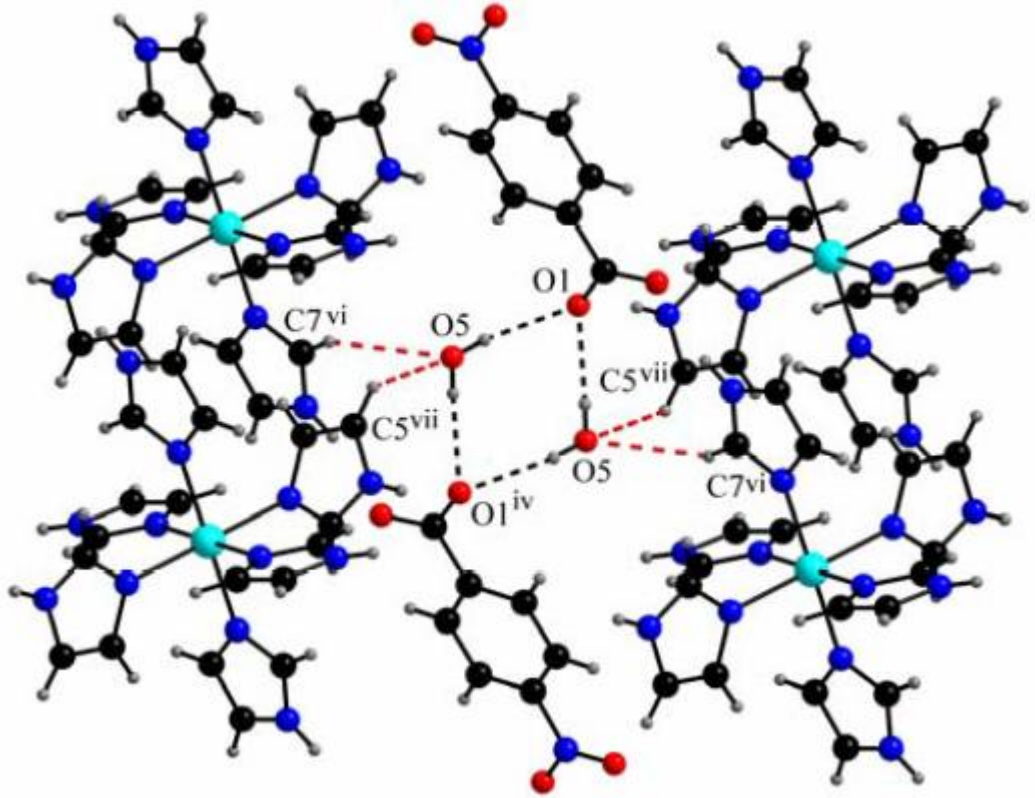
Şekil 18. [4-nbz: 4-nba]⁻ anyonunun yapısı [24]

Y. Qu, Z.-D. Liu ve arkadaşları [25] molekül formülü $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](4\text{-nbz})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ olan bileşiği sentezleyerek yapısını aydınlatmışlar. Kristal yapısında her bir Ni^{+2} katyonu simetri merkezinde bulunarak su molekülü tarafından oktahedral geometride koordine edilmiştir. 4-nbz anyonları nikel koordine olmayıp karşı anyonlar olarak davranırlar. $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ katyonları, su molekülleri ve 4-nbz anyonları arasında bulunan komplike hidrojen bağları sayesinde üç boyutlu kristal oluşmuştur.

Bikshandarkoil R Srinivasana ve arkadaşları [26] 100°C 'da $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ tuzunun imidazol varlığında sodyum 4-nitrobenzoat ile reaksiyonunu sonucu $[\text{Ni}(\text{Im})_6](4\text{-nba})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ formüllü kompleks bileşik sentezleyerek elementel analiz, IR spektrum, X ışınları ve termal çalışmalar yoluyla karakterize etmişler. Bileşiğin kristal yapısı tahrif olunmuş oktahedral geometriye sahip heksakis(imidazol)Ni(II) katyonu, koordinasyona girmeyen serbest 4-nbz anyonları ve kafes su moleküllerinden oluşuyor (Şekil 19).

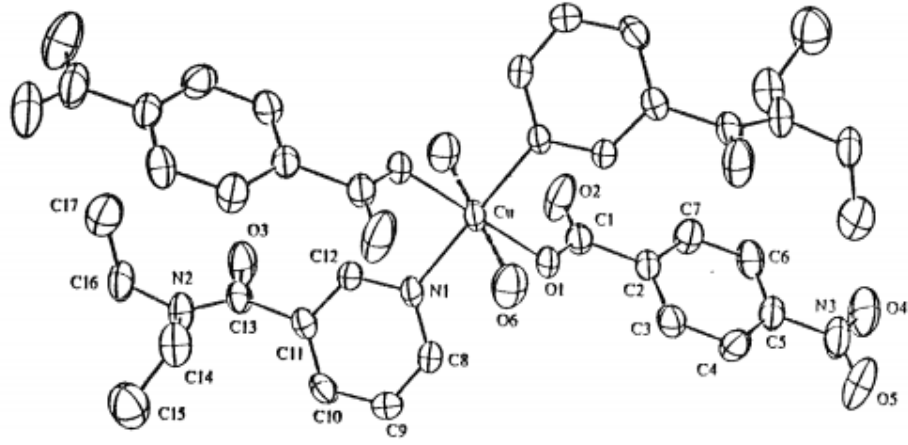


Bu birimler arasında üç tip hidrojen bağı görülmektedir: iki adet O – H ... O, üç adet N – H ... O ve üç adet C – H ... O. Komplekste merkez atomunun kationu altı adet nötr imidazol molekülü ile koordine olunmuştur. Her 4-nbz anyonu dört kompleks kation ve iki simetri bağımlı kafes su molekülü ile hidrojen bağı oluşturuyor. $[\text{Ni}(\text{Im})_6]^{2+}$ kation çiftleri ve 4-nbz anyonları kafes su moleküllerine O – H ... O ve C – H ... O hidrojen bağı vasıtasıyla bağlanıyorlar (Şekil 20).



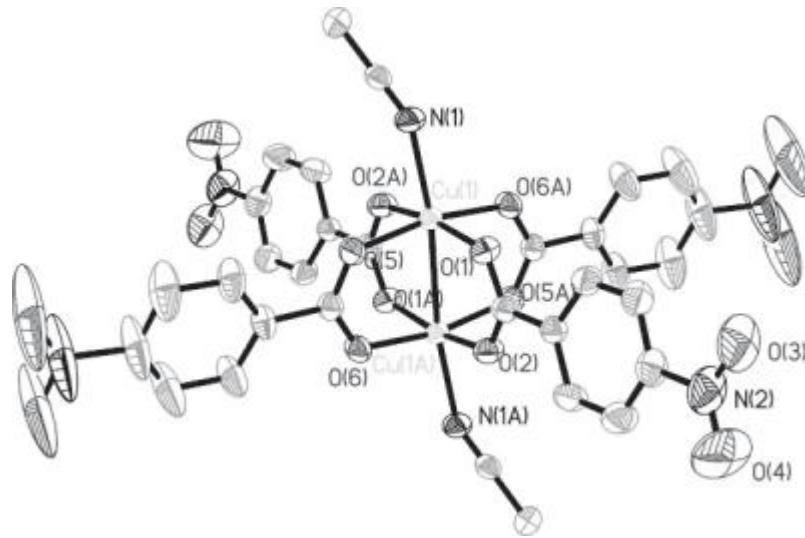
Şekil 20. $[\text{Ni}(\text{Im})_6](4\text{-nbz})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalinde hidrojen bağı

T. Hökelek ve arkadaşları [27] molekül formülü $[\text{Cu}(4\text{-nbz})_2(\text{DNA})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ olan kompleks bileşiği elde ederek kristal yapısını aydınlatmışlar. Kristal yapısında simetri merkezinde yerleşen ve oktaedrik koordinasyon çevresine sahip bakır(II) atomu biri diğerine göre *trans* vaziyette bulunan iki su molekülü, iki DNA ve iki 4-nbz ligandı ile koordine olunmuşlar (Şekil 21).



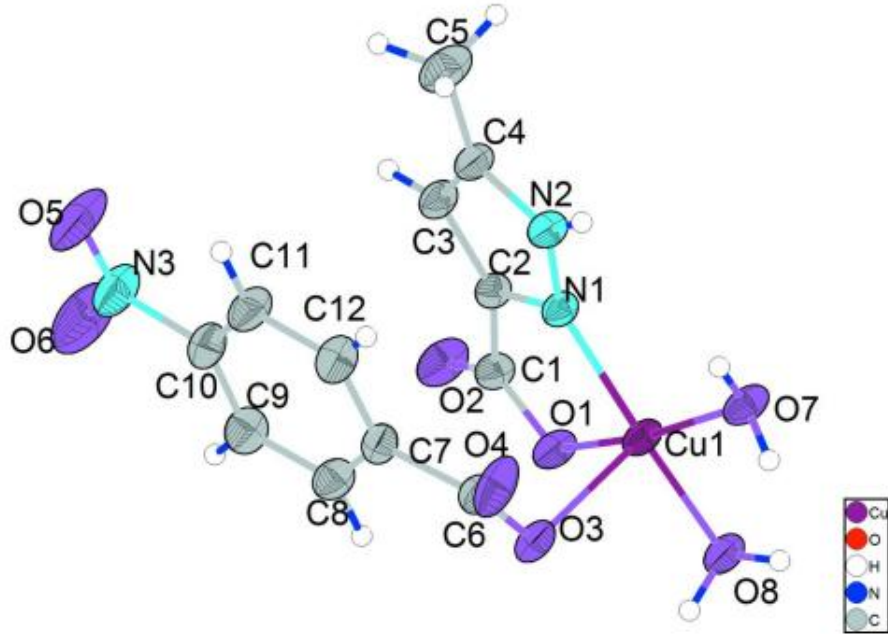
Şekil 21. $[\text{Cu}(4\text{-nbz})_2(\text{DENA})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin molekül yapısı [27]

Shu-Tao Song ve arkadaşları [28] $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ile sodyum 4-nitrobenzoatı asetonitril ortamında etkileterek dört karboksilat köprüsüne sahip simetri merkezli iki çekirdekli $[\text{Cu}_2(4\text{-nbz})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ bileşiğini sentezlemişlerdir. X ışınları yöntemiyle yapısı aydınlatılan kristalde kare-piramidal koordinasyon geometrisine sahip her bakır(II) atomu dört karboksilat oksijen atomu ve bir asetonitril molekülünün azor atomu ile koordine edilmiştir (Şekil 22). Dimer molekülde Cu ... Cu arasındaki uzaklık $2,6238(6) \text{ \AA}$ olup, iki bakır atomu arasındaki van der Waals uzaklıklarından ($2,86 \text{ \AA}$) kısa, Cu – Cu bağ uzunluğundan ($2,55 \text{ \AA}$) ise uzundur.

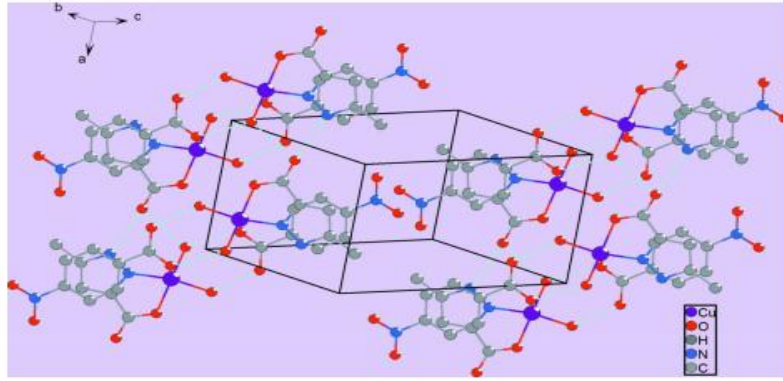


Şekil 22. $[\text{Cu}_2(4\text{-nbz})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ bileşiğinin molekül yapısı [28]

Fei-long Hu ve arkadaşları [29] Cu(II) 4-nitrobenzoatın 5-metil-1H-pirazol-3-karboksilat ile karışık ligand kompleksini $[\text{Cu}(4\text{-nbz})(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_2]$ sentezleyerek kristal yapısını çözmüşler. Dört oksijen ve bir azot atomu ile koordine olunan Cu(II) atomunun koordinasyon sayısı 5 olup kare-piramidel geometriye sahiptir. Piramitin bazal düzlemi 5-methyl-1H-pirazol-3-karboksilat ligandının bir azot ve bir oksijen atomu ile iki koordine olunmuş su molekülünün iki oksijen atomundan oluşuyor. Bu geometri apikal pozisyona 4-nbz anyonunun karboksilat grubunun bir oksijen atomunun yerleşmesiyle kare-piramite tamamlanıyor (Şekil 23). Kristalde moleküllerarası O – H ...O ve N – H ... O hidrojen bağları vasıtasıyla *a* eksenine paralel zincirler oluşuyor (Şekil 24).



Şekil 23. $[\text{Cu}(4\text{-nbz})(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğinin molekül yapısı [29]



Şekil 24. $[\text{Cu}(4\text{-nbz})(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğinin kristal yapısı [29]

Y. Qu ve arkadaşlarının [30] sentezledikleri Cu(II) 4-nitrobenzoatın ammin kompleksinde $[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_4\text{NO}_4)_2(\text{NH}_3)_4]$ Cu atomu dört amonyak molekülünün dört azot atomu ve iki 4-nbz anyonunun karboksilat grubunun iki oksijen atomu ile koordine ediliyor. İki 4-nbz ligandından biri merkezi atomla daha zayıf bağ oluşturuyor. Moleküllerarası hidrojen bağları sonucu üç boyutlu kristal ağı meydana geliyor.

Z.-D. Lin ve arkadaşları [31] *a* eksenini boyunca uzanan tek boyutlu bir polimerik zincir içeren $[\text{Cu}(4\text{-nbz})_2(\text{dabco})(\text{H}_2\text{O})]_n$ bileşiğinin kristal yapısını aydınlatmışlar. Her iki 4-nbz anyonu monodentat modunda olup dabco (1,4-diazabisiklo[2.2.2]oktan) uçtan uca köprü oluşturan bir ligand görevi görür. Cu atomu, dabco ligandının iki azot atomunu, 4-nbz anyonlarının karboksilat grubundan iki oksijen atomunu ve bir su ligandını kapsayan biraz bozulmuş bir kare-piramidal koordinasyonuna sahiptir.

Olof Kristiansson ve arkadaşları [32] molekül formülü $[\text{Cu}_2(4\text{-nbz})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ olan bileşiği elde ederek X-ışınları difraksiyon yöntemiyle kristal yapısını çözmüşler. Cu-Cu mesafesi 2.608(1) Å olup, dört adet 4-nbz ligandı bidentat köprü halinde koordine edilmişler (Şekil 25). Böylece bakır atomları kare-piramidal koordinasyona sahip olmuştur. Karkas yapıları kristalde *c* eksenine paralel kanallar var ki, bu kanallarda yerleşen aseton uzaklaştırıldıktan sonra yapının bozulmadığı toz X-ray yöntemiyle belirlenmiştir. Benzol ve su moleküllerinin de bu kanallara dönüşümlü olarak yerleştiği görülmüştür. Ayrıca $[\text{Cu}_2(4\text{-nbz})_4(\text{EtOH})_2]$ elde edilerek yapısı tek kristal analizi yöntemiyle aydınlatılmıştır.

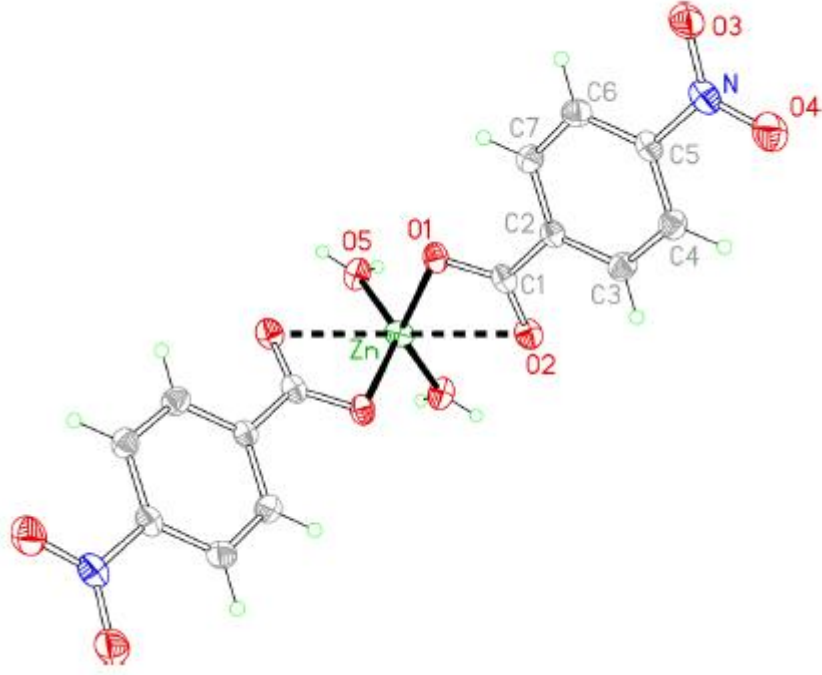


Şekil 25. $[\text{Cu}_2(4\text{-nbz})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ moleküllerinin kristalde yerleşimi [32]

B.T. Usabaliev ve arkadaşları [33] molekül formülü $\text{Cu}_2(4\text{-nbz})_4 \cdot 2(\text{Py}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ olan bileşiği sentezlemişlerdir. Cu atomunun koordinasyon polihedronu tahrif olunmuş oktahedrondur. Bu oktahedron bir piridin molekülünün azot atomu, ü. Su molekülünün üç oksijen atomu ve iki 4-nbz anyonlarının iki köprü karboksil grubu oksijen atomundan oluşuyor. Kompleks dimer olup, Cu – Cu etkileşimleri bulunmamaktadır (Cu ... Cu mesafesi 3,04 Å). Karboksil gruplarının koordinasyona girmeyen oksijen atomları koordinasyondaki su molekülleri ile hidrojen bağları oluşturuyorlar.

Arslantas A ve arkadaşları [34] Zn(II) salisilat ve Zn(II) 4-nitrobenzoatların DENA komplekslerinin (uygun olarak $[\text{Zn}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{DNA})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ve $[\text{Zn}(4\text{-nbz})_2(\text{DNA})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kedi DNA'sı ile etkileşimlerini sulu ortamda (pH 7,0) UV soğurma spektroskopisi, viskozite ölçümleri ve elektroforez yönlemleri ile incelemişlerdir.

H. Necefoglu ve arkadaşlarının [35] sentezledikleri $[\text{Zn}(4\text{-nbz})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinde tetrahedral ve oktahedral arasındaki koordinasyon geometrisine sahip çinko iki su molekülü ve iki 4-nbz anyonu ile koordine olunmuştur (şekil 26). 4-nbz anyonu kaboksil gruplarının oksijen atomlarının çinko ile oluşturdukları bağ uzunlukları arasındaki fark 0,5 Å'dan fazladır. Molekül 2'li dönme simetrisine sahiptir. Su molekülleri ile 4-nbz anyonlarının karboksil oksijenleri moleküllerarası hidrojen bağları oluşturuyorlar.



Şekil 26. $[Zn(4-nbz)_2(H_2O)_2]$ kompleksinin molekül yapısı

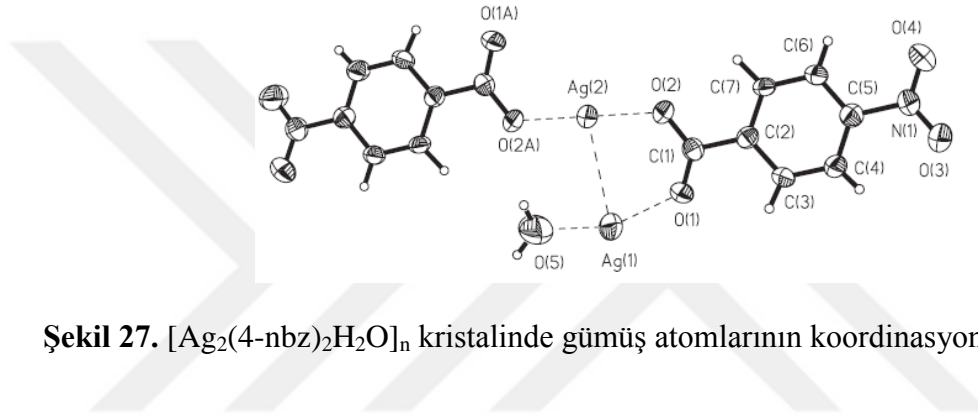
Yin HD ve arkadaşlarının [36] sentezledikleri Zn(II) 4-nitrobenzoarın piridin kompleksinin kristal yapısında iki monodentat 4-nbz anyonları ile iki monodentat piridin molekülü çinko atomu etrafında bozulmuş bir N_2O_2 tetrahedral geometri oluşturuyorlar.

M. Odoko ve arkadaşları [37] Ag(I) 4-nitrobenzoatın 2-piridilamin kompleksinin $[Ag_2(4-nbz)_2(C_{10}H_9N_3)]_n$ yapısını X ışınları analiz yöntemi ile aydınlatmışlar. Kristalin iki çekirdekli $[Ag_2(4-nbz)_2(C_{10}H_9N_3)]$ biriminde iki gümüş(I) atomları iki tip tahrif olunmuş kare-piramidal geometriye sahiptirler. Komşu dimer birimler Ag – Ag ve Ag – O bağları vasıtasıyla sonsuz polimer zincir oluşturuyorlar. Kristal yapısı C – H ... O hidrojen bağları ve zayıf $\pi - \pi$ etkileşimleri sayesinde stabilleşiyor.

Z.-L. You ve arkadaşları [38] Ag(I) 4-nitrobenzoatın 1,3-diaminopropan (dap) kompleksini $[Ag(dap)][Ag(4-nbz)_2]_n$ olan bileşiği sentezlemiştir. Bileşiğin kristal yapısındaki üç adet bağımsız gümüş(I) atomlarından biri iki 4-nbz anyonunun iki karboksil oksijen atomu ile çizgisel geometride bağ yaparak tek çekirdekli kompleks oluşturuyor. Diğer iki gümüş(I) atomları simetri merkezinde bulunarak iki dap

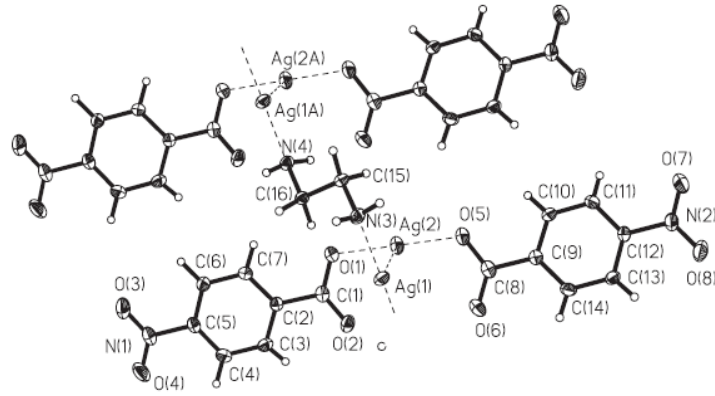
ligantlarının iki azot atomları ile koordine olunarak [011] istikametinde zigzag biçiminde [-Ag-NCCCN-]_n polimer zincirini meydana getiriyorlar.

H.-L. Zhu ve arkadaşları [39] tarafından amonyak ortamında Ag₂O ve 4-nbz'nin etkileşmesinden elde edilen [Ag₂(4-nbz)₂H₂O]_n kristal yapısında iki kristalografik farklı gümüş atomları vardır. Ag1 atomu bir 4-nbz anyonunun bir oksijen atomu ve bir su molekülü ile koordine olunmuştur. Ag2 atomu ise 2'li dönme ekseninde yerleşerek iki 4-nbz anyonunun iki oksijen atomunun koordinasyonu sonucu çizgisel koordinasyon çevresine sahiptir (Şekil 27). Kristalde Ag ... Ag etkileşimi neticesinde [d(Ag-Ag) = 3.151(3) Å] zincire benzer yapı oluşuyor.



Şekil 27. [Ag₂(4-nbz)₂H₂O]_n kristalinde gümüş atomlarının koordinasyon çevreleri S.-H.

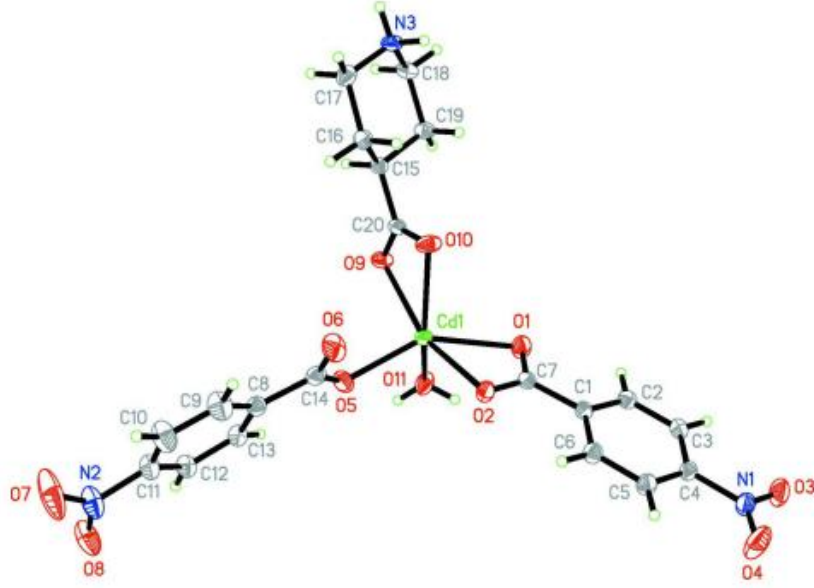
S.-H. Chen ve arkadaşları [40] Ag(I) 4-nitrobenzoatın 1,2-etilendiamin kompleksini [Ag(en)Ag(4-nbz)₂] sentezleyerek kristal yapısını çözmüşler. Kristalin asimetrik birimi iki Ag⁺ katyonu, iki 4-nbz anyonu ve bir 1,2-etilendiamin molekülü ihtiva etmektedir. Ag(1) iyonu iki en molekülünün iki azot atomu ile çizgisel geometride koordine olunmuştur. Ag(2) iyonu da iki 4-nbz anyonunun iki karboksil oksijen atomu ile çizgisel koordinasyon çevresine sahiptir (Şekil 28). Kristalde Ag ... Ag etkileşimi [d(Ag-Ag) = 3,267 Å] mevcuttur. Etilendiamin ligandları Ag(1) iyonlarına bağlanarak polimerik zincir oluşturuyorlar. Öte yandan N – H ... O ve C – H ... O hidrojen bağlarının oluşması üç boyutlu süpramoleküler yapı ile sonuçlanıyor.



Şekil 28. $[Ag(en)Ag(4-nbz)_2]$ kompleksinin kristal yapı fragmanı

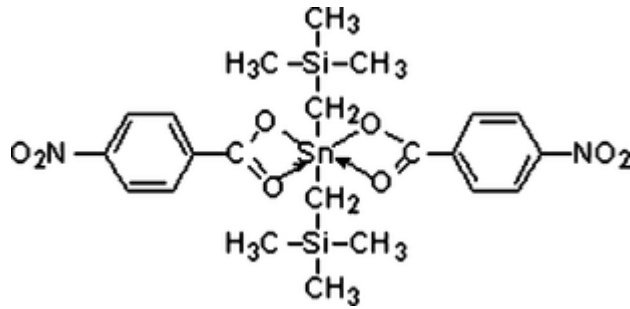
You ZL ve arkadaşları [41] asimetrik birimlerde iki kation ve iki anyona sahip mononükleer gümüş(I) kompleksi olan $[Ag(NH_3)_2](4-nbz)$ bileşiğini sentezlemiştirler. Kationlar iki amonyak ligandı ile çizgisel koordinasyon geometrisine sahip olup, zayıf Ag ... Ag bağları ile simetri merkezli çift oluşturuyorlar. Kristalik yapıda kationlar ve anyonlar N-H...O hidrojen bağlarıyla ilişkilidirler ve üç boyutlu bir yapı oluşturmuşlardır.

Run-Wen Zhang ve arkadaşları [42] Cd(II) 4-nitrobenzoatın piperidinium-4-karboksilik asit ile karışık kompleksini $[Cd(C_6H_{11}NO_2)(4-nbz)_2(H_2O)]$ sentezlemiştirler. Dördü 4-nbz anyonu ve biri piperidinium-4-karboksilik asit molekülüne ait beş karboksilat oksijen atomu ve bir koordine edilmiş su molekülü tarafından çevrelenen Cd^{II} atomu tahrif edilmiş bir oktahedral geometriye sahip olduğu görülmüştür. 4-nbz anyonunu karboksilar grupları iki farklı koordinasyon modundadırlar: monodentat ve asimetrik şelat bidentat. Piperidinium-4-karboksilik asidin karboksilik grubu ise asimetrik şelat bidentat modunda bulunuyor. Piperidin halkasını azot atomu metal atomu ile koordinasyona girmiyor ve protonlaşmış piperidin halkası koltuk konformasyonundadır (şekil 29).



Şekil 29. $[\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_2)(4\text{-nbz})_2(\text{H}_2\text{O})]$ kompleksinin molekül yapısı [42]

S. Lin ve arkadaşları [43] molekül formülü $[\text{Sn}(4\text{-nbz})_2(\text{C}_4\text{H}_{11}\text{Si})_2]$ olan bileşiği sentezlemişlerdir. Kalay atomunun dört karboksil oksijen atomu ve iki trimetilsililmetil grubunun iki karbon atomundan oluşan koordinasyon çevresi bozulmuş oktahedral geometriye sahiptir (Şekil 30).

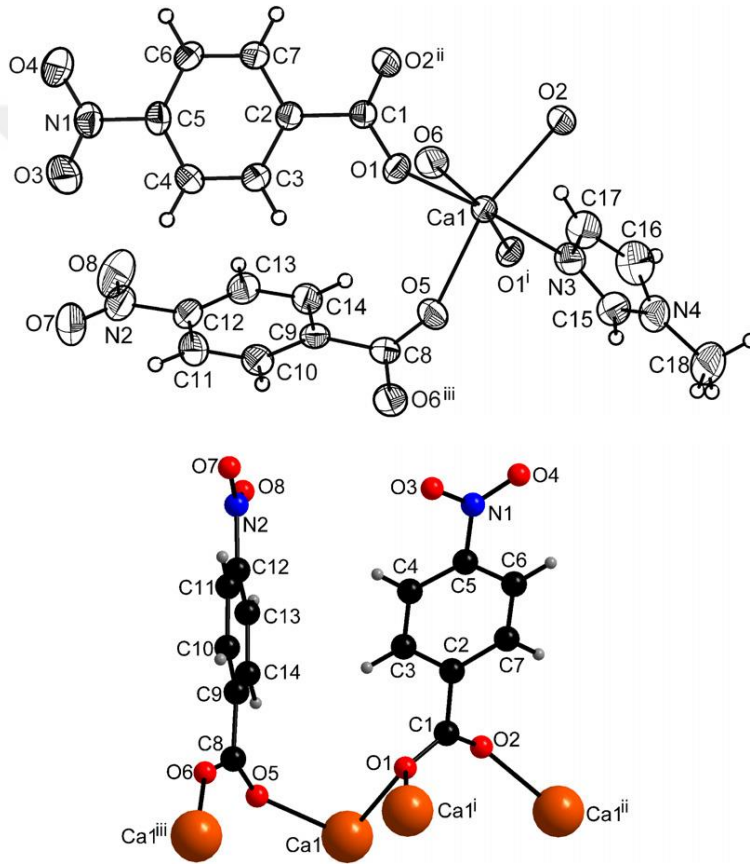


Şekil 30. $[\text{Sn}(4\text{-nbz})_2(\text{C}_4\text{H}_{11}\text{Si})_2]$ bileşiğinin molekül diyagramı [43]

R. A. Howie ve arkadaşları [44] molekül formülü $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3(4\text{-nbz})]$ olan bileşiği sentezlemiş ve 298 K'de kristal yapısını aydınlatmışlar. Bileşiğin kristal yapısında Sn atomu ile benzoat grubunun karboksil oksijen atomu arasındaki zayıf etkileşimler Sn

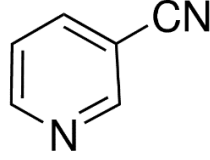
atomlarında bozulmuş bir trigonal-pramit yapıya sahip koordinasyon geometrisi oluşturmuştur.

Bikshandarkoil R. Srinivasan ve arkadaşları [45] $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_4(\eta^1\text{-4-nbz})(\eta^2\text{-4-nbz})]$ bileşiğinin 100°C 'da N-metilimidazol (N-MeIm) veya imidazol (Im) ile etkileşmesinden $[\text{Ca}(\text{L})(4\text{-nbz})_2]$ (L = N-MeIm; L = Im) terkipli susuz, monomerik karışık ligand kompleksleri elde etmişler. Bileşikler element analizi, IR, UV-Vis, ^1H NMR spektrumları, TG-DSC termogramları, kütle kaybı çalışmaları karakterize edilmiş ve yapıları tek kristal X-ışını kırınımı yöntemiyle ile belirlenmiştir (Şekil 31).



Şekil 31. $[\text{Ca}(\text{N-MeIm})(4\text{-nbz})_2]$ bileşiğinde Ca atomunun koordinasyon çevresi (üstte) ve 4-nbz anyonunu Ca atomları ile etkileşimi (altta) [45].

1.3. 3-Piridinkarbonitril ve metal kompleksleri



Yukarıdaki yapı formülüne sahip 3-piridinkarbonitrilin kimyasal formülü $C_6H_4N_2$ olup, molekül ağırlığı 104,11, erime noktası $48-52^{\circ}C$, kaynama noktası $206^{\circ}C$, $D=1,159$ g/cm^3 , suda (1.35×10^5 mg/l; $20^{\circ}C$), alkolde, eter ve benzolde çözünen katı kristal bileşiktir.

3-Siyanopiridin, nikotinonitril, piridin-3-karbonitril, 3-piridinnitril gibi sinonimlere sahip bu bileşiğin kristal yapısı R. Kubiak ve arkadaşları [46] tarafından aydınlatılmıştır.

K. Gotoh ve H. Ishida [47] 3-piridinkarbonitrilin kloranilik asit ve asetonitrille 2:1:2 oranında karışık moleküler kompleksini sentezleyerek kristal yapısını çözmüşler.

3-Piridinkarbonitrilin metal kompleksleri hakkında literatürde bilgi azdır. Kristal yapıları çözünen tüm metal komplekslerde 3-piridinkarbonitril molekülü metal atomlarıyla hetero-azot atomu vasıtasıyla koordine olduğu gözlemlenmektedir [48-59].

2. MATERYAL VE METOT

2.1. Sentez

Uygun büyüklükte bir beher magnetik karıştırıcı üzerine yerleştirilerek içine 100 ml saf su ve 0.4205 g (0.05 mol) NaHCO₃ eklendi. NaHCO₃ çözününceye kadar 60°C sıcaklığında karıştırıldı. Elde edilen çözelti üzerine (0.05 mol) nitrobenzoik asit eklendi ve karıştırılmaya devam edildi. CO₂ gaz çıkışı gözlemlendi. Karışım oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı.

Uygun büyüklükte bir beherde magnetik karıştırıcı üzerine yerleştirilerek içine 0.025 mol metalsülfat tartıldı ve üzerine 25 ml saf su eklendi. Metalsülfat çözününceye kadar oda sıcaklığında karıştırıldı. Başka bir behere ise 0,5205 g (0,05) siyanopiridin üzerine 25 ml saf su eklenerek ısıtılarak çözününceye kadar karıştırıldı. Elde edilen siyanopiridin çözeltisi soğuması için bekletildi. Sonra metal sülfat çözeltisi üzerine eklendi. Daha sonra metalsülfat-siyanopiridin çözeltisi üzerine ilk başta soğumaya bıraktığımız sodyum nitrobenzoik asit çözeltisi eklendi. Elde edilen çözelti oda sıcaklığında kristallenmeye bırakıldı.

Birkaç gün sonra,

Beyaz [Cd(3-NO₂C₆H₄COO)₂.(C₆H₄N₂)₂]

Mavi [Cu(3-NO₂C₆H₄COO)₂.(C₆H₄N₂)₂.(H₂O)]

Beyaz [Cd(4-NO₂C₆H₄COO)₂.(C₆H₄N₂)₂]

Mavi [Cu(4-NO₂C₆H₄COO)₂.(C₆H₄N₂)₂]

Pembe [Co(4-NO₂C₆H₄COO)₂.(C₆H₄N₂)₂.(H₂O)₂]

Yeşil [Ni(4-NO₂C₆H₄COO)₂.(C₆H₄N₂)₂.(H₂O)₂]

Kristalleri oluştu. Kristaller süzüldü ve saf su ile yıkandı daha sonra oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı.

2.2. Metot

Elementel analizler (C, H ve N Analizi) LECO ve CHNS-912 cihazlarıyla Giresun Üniversitesi Merkez Laboratuvarında aydınlatıldı.

İnfrared çalışmaları PerkinElmerFrontier™, TGS dedektör 11000Model IR spektrometresiyle yapıldı. Sentez edilen katı ürünlerin IR spektrumları ATR elmas kullanılarak 4000-600 cm⁻¹ aralığında kaydedildi.

Sentezlenen kompleksler farklı çözücülerde çözünürlük durumları incelendi ve kaydedildi.

Komplekslerin termal özellikleri (Atatürk Üniversitesi Erzurum-Türkiye) Shimadzu DTG 60 Termal Analiz yardımı ile belirlenmiştir.

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 tek kristal X ışını kırınım analizleri 296°K' de Bruker SMART BREEZE CCD difraktometresinde Mo K_α ($\lambda=0,71073$) ışınmasıyla aydınlatıldı.

3. BULGULAR

3.1. Elementel Analiz

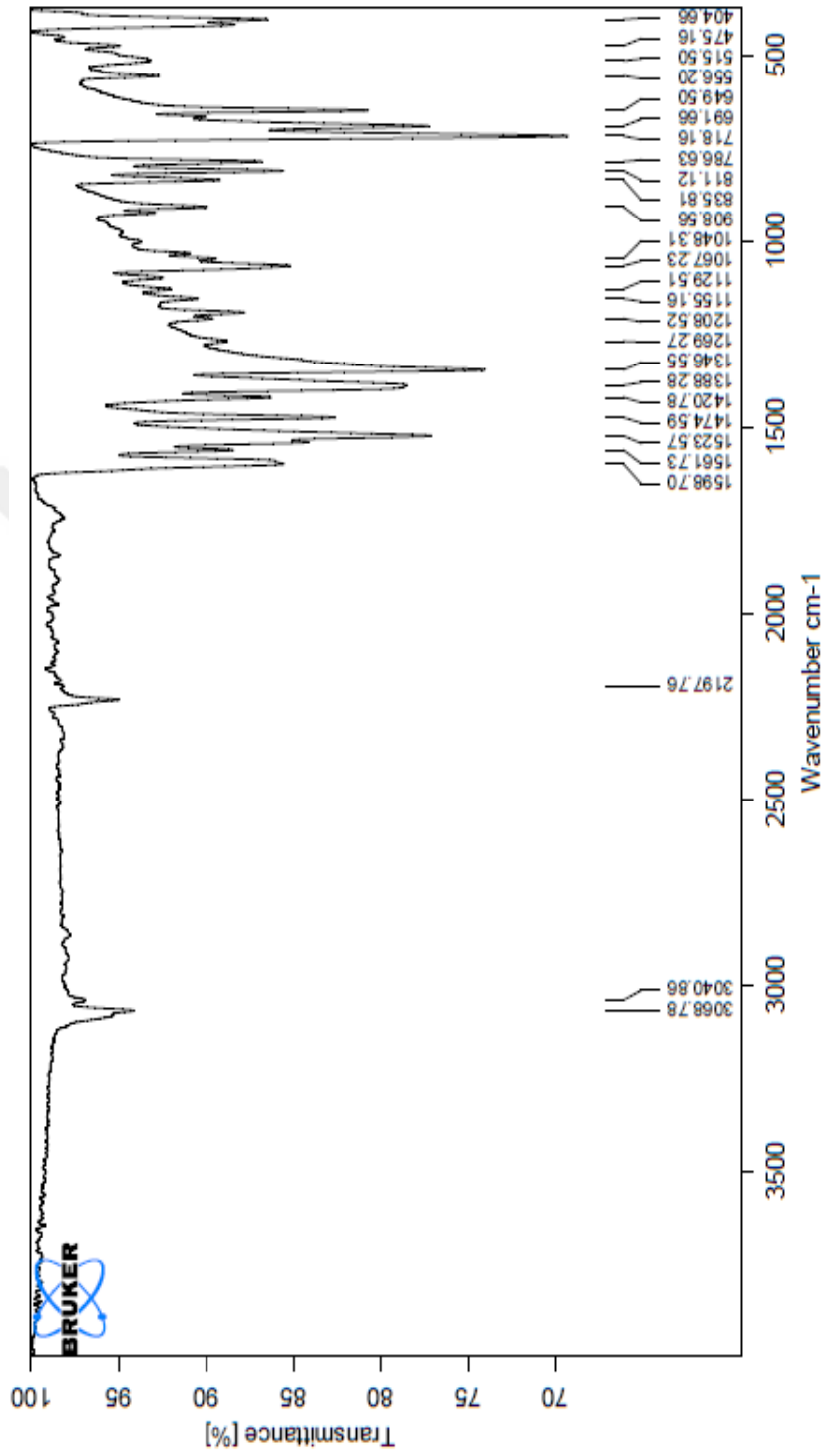
Sentezlenen komplekslerin elementel analiz sonuçları Çizelge 1’ de gösterilmiştir. Teorik ve deneysel verilerin yakın olduğu görüldü.

Çizelge 1. Sentezlenen komplekslerin elementel analiz verileri

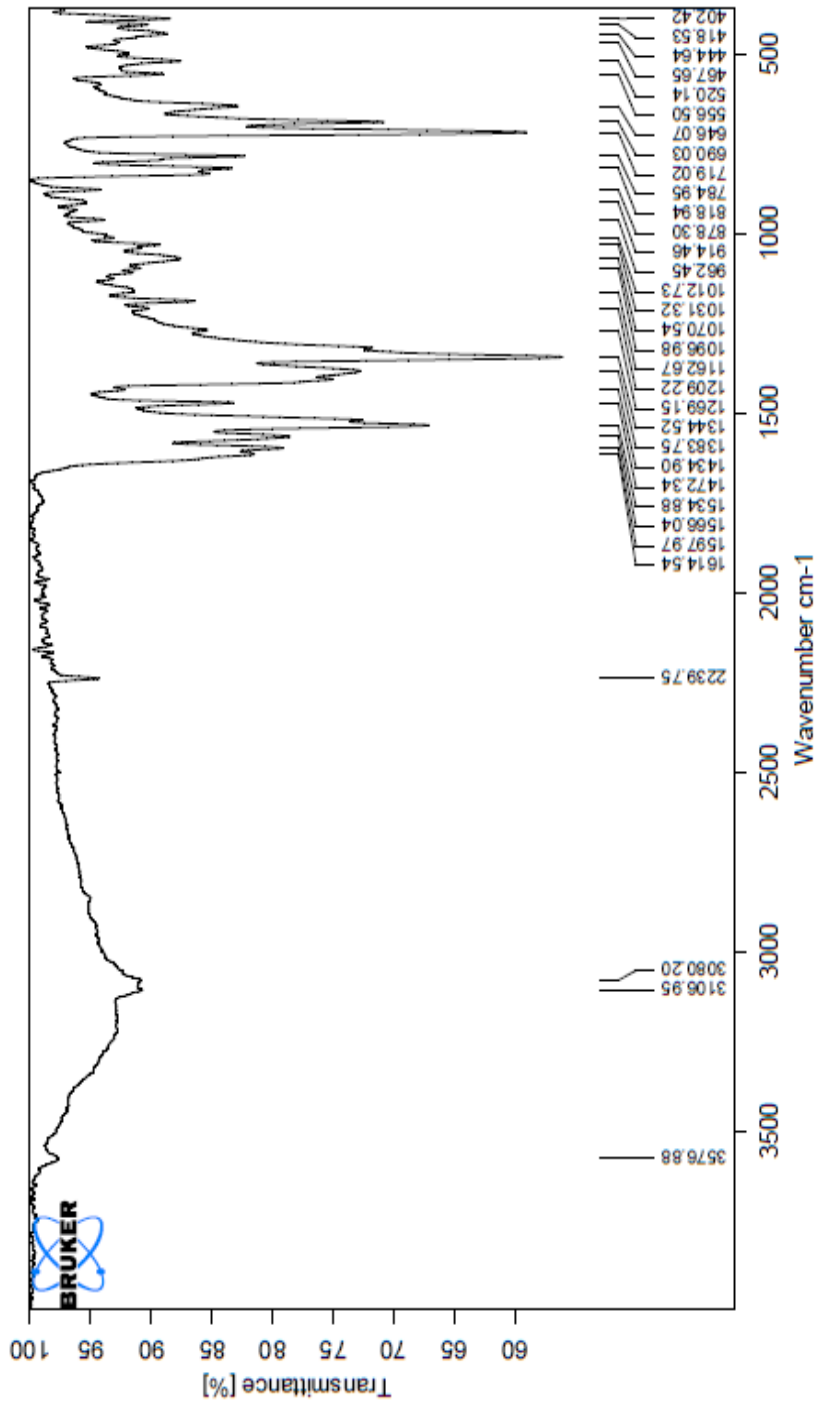
KOMPLEKSLER	% C	% H	% N
	Deney-Teorik	Deney-Teorik	Deney-Teorik
[Ni(4-NO ₂ C ₆ H ₄ COO) ₂ .(C ₆ H ₄ N ₂) ₂ .(H ₂ O) ₂]	58.38- 57.60	2.15- 2.93	13.90- 13.61
[Co(4-NO ₂ C ₆ H ₄ COO) ₂ .(C ₆ H ₄ N ₂) ₂ .(H ₂ O) ₂]	35.31- 36.11	2.72- 2.60	6.10- 7.10
[Cu(4-NO ₂ C ₆ H ₄ COO) ₂ .(C ₆ H ₄ N ₂) ₂]	51.80- 51.70	2.25- 2.66	13,91- 13.91
[Cu(3-NO ₂ C ₆ H ₄ COO) ₂ .(C ₆ H ₄ N ₂) ₂ .(H ₂ O)]	50.30- 50.20	2.02- 2.21	13.54 - 13.51
[Cd(4-NO ₂ C ₆ H ₄ COO) ₂ .(C ₆ H ₄ N ₂) ₂]	46.80- 46.54	3.38-2.40	15.25-12.52
[Cd(3-NO ₂ C ₆ H ₄ COO) ₂ .(C ₆ H ₄ N ₂) ₂]	46.93-46.54	2.31-2.40	13.89-12.52

3.2. Infrared Spektrum

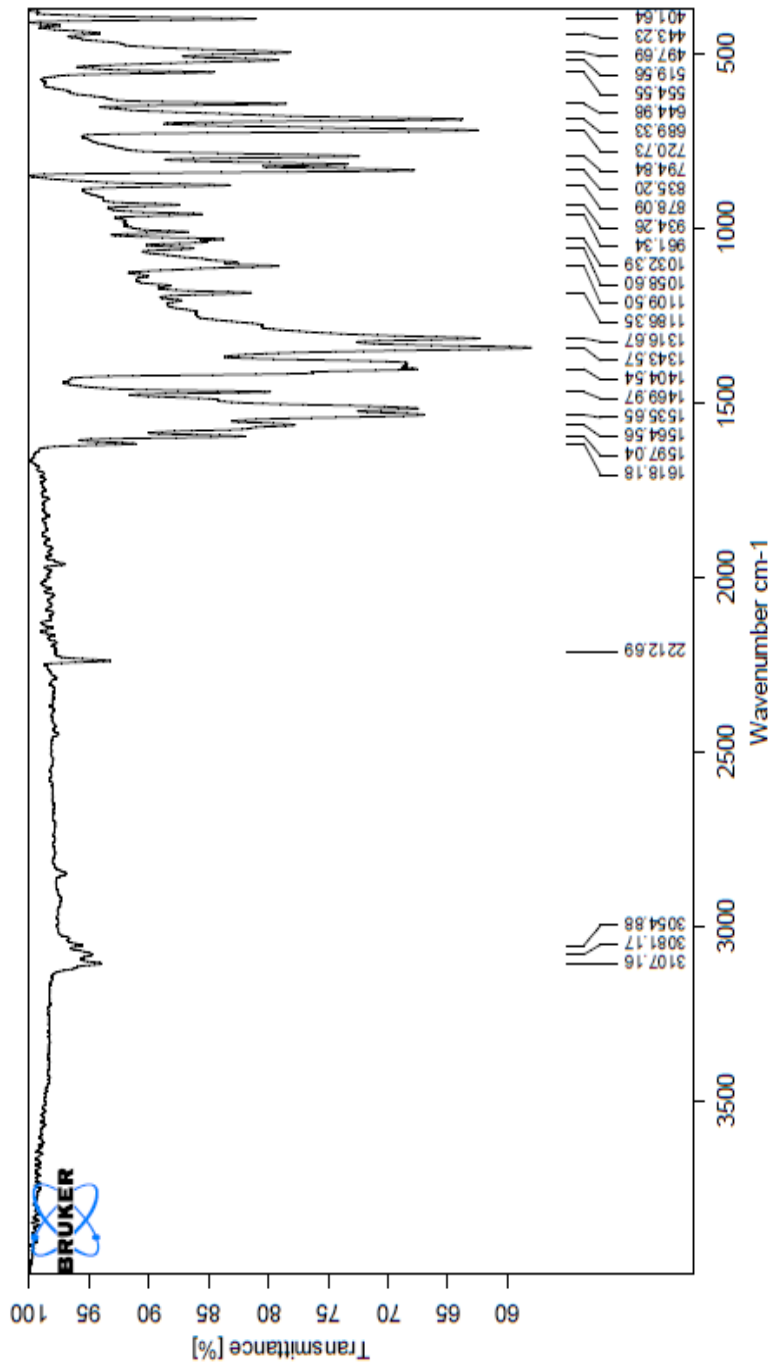
Sentezlenen komplekslerin İnfrared spektrumları Şekil 32-37’da gösterilirken, IR spektrum pikleri Çizelge 2’de gösterilmiştir.



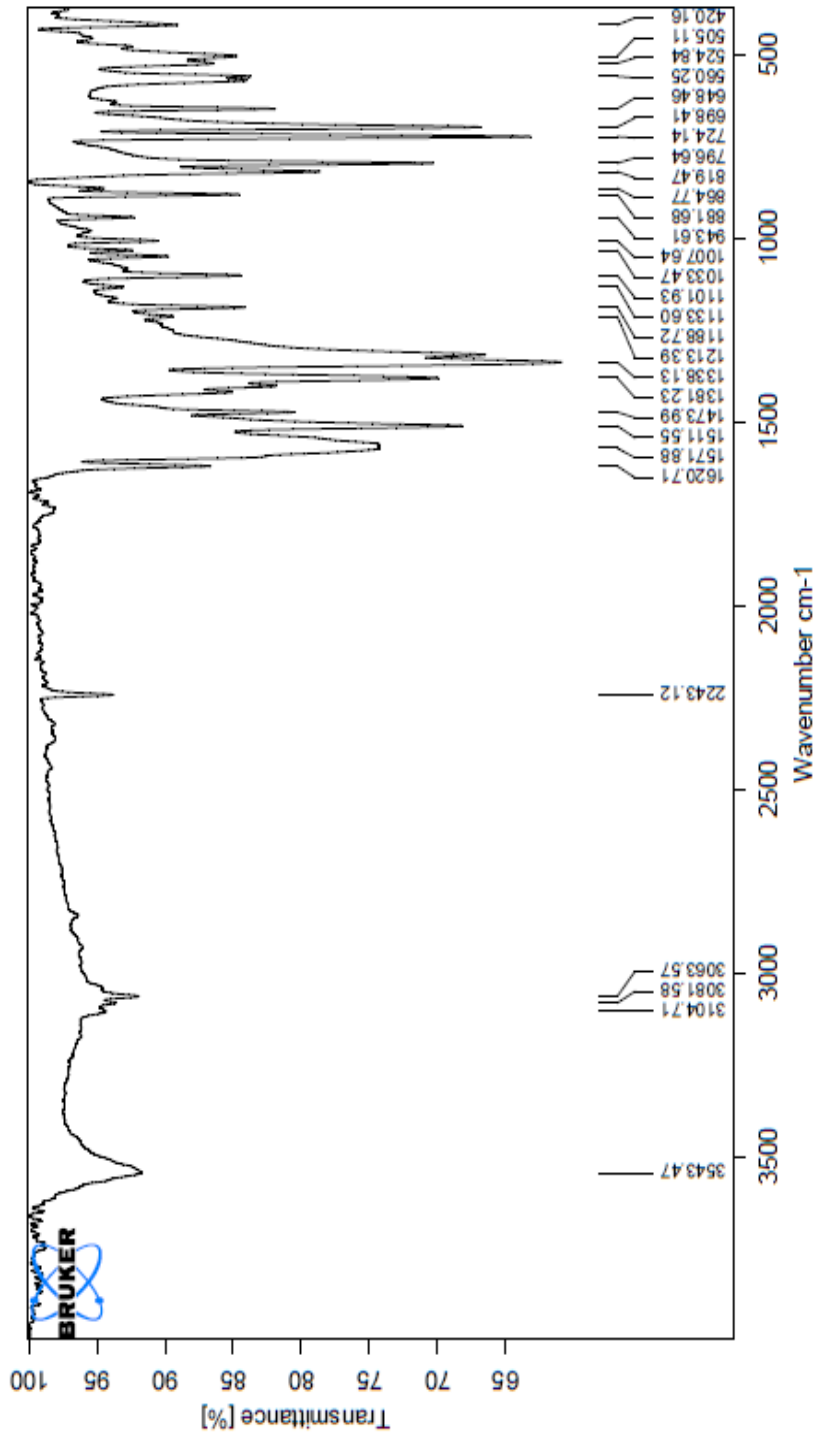
Şekil 32. [Cd(3-NO₂C₆H₄COO)₂.(C₆H₄N₂)₂] Kompleksinin IR Spektrumu



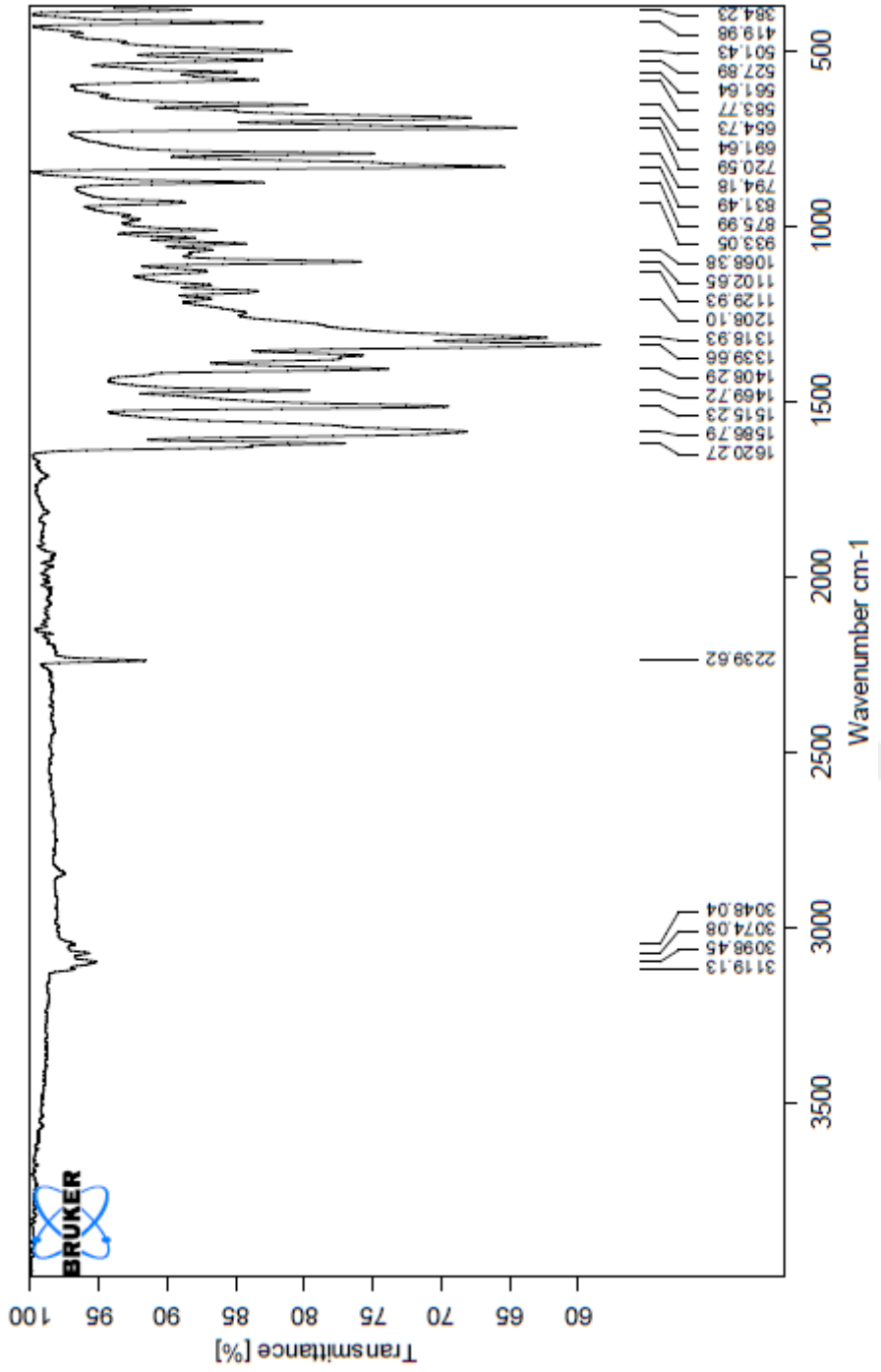
Şekil 33. [Cu(3-NO₂C₆H₄COO)₂.(C₆H₄N₂)₂.(H₂O)] Kompleksinin IR spektrumu



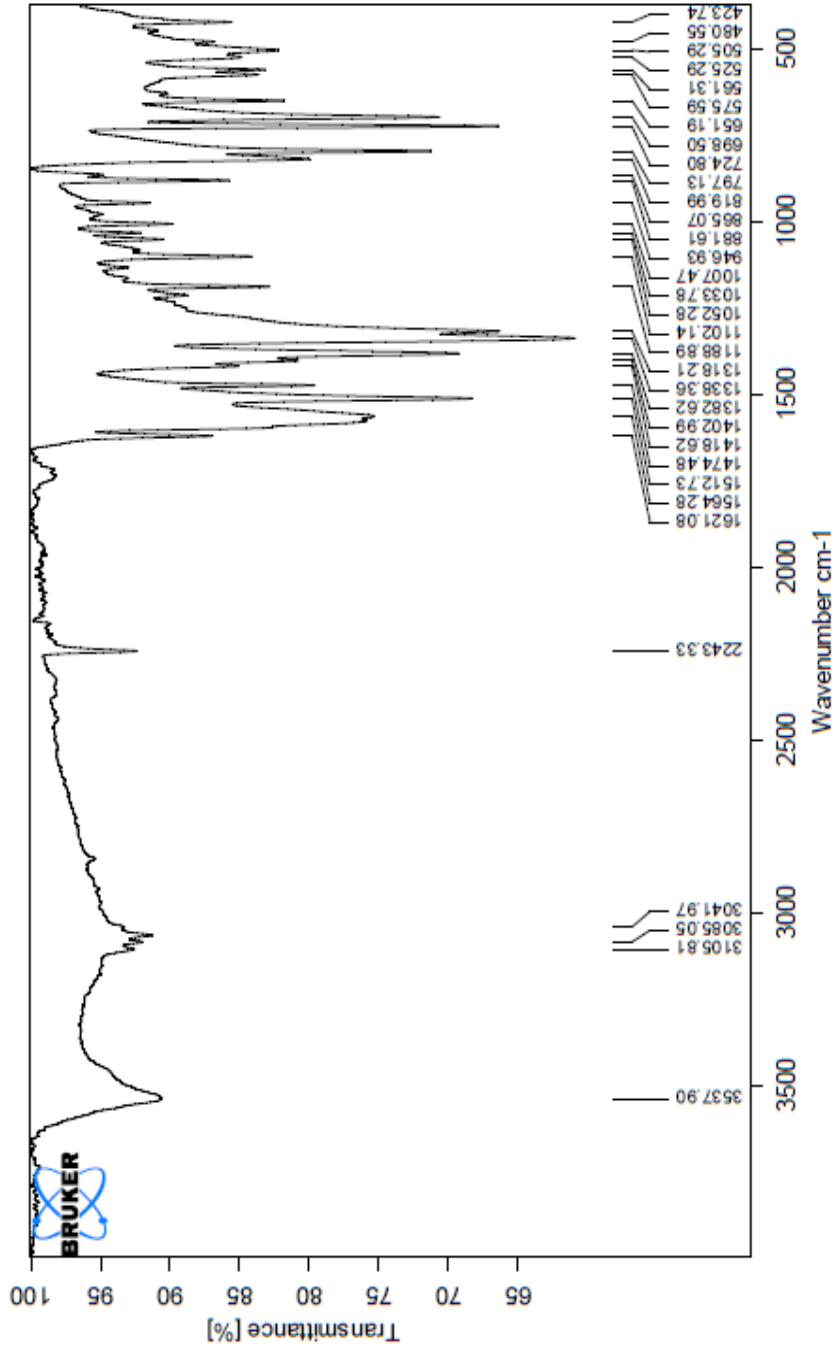
Şekil 34. [Cd(4-NO₂C₆H₄COO)₂.(C₆H₄N₂)₂] Kompleksinin IR spektrumu



Şekil 35. [Co(4-NO₂-C₆H₄COO)₂.(C₆H₄N₂)₂.(H₂O)₂] Kompleksinin IR spektrumu



Şekil 36. [Cu(4-NO₂C₆H₄COO)₂.(C₆H₄N₂)₂] Kompleksinin IR spektrumu



Şekil 37. $[\text{Ni}(\text{4-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ Kompleksinin IR spektrumu

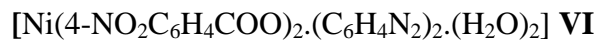
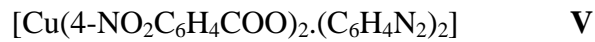
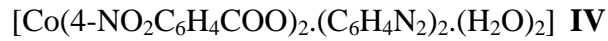
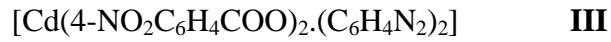
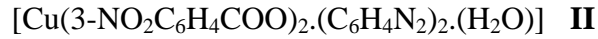
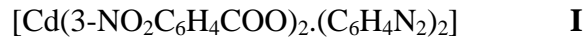
Sentezlenen komplekslerin IR analiz verileri; (ν/cm^{-1}) (Çizelge 2).

Çizelge 2. Sentezlenen komplekslerin IR verileri

Gruplar	I	II	III	IV	V	VI
$\nu(\text{OH})_{\text{H}_2\text{O}}$	3543	-	-	3537	-	3576
$\nu(\text{C-H})_{\text{aromatik}}$	3063	3107	3068	3041	3098	3080
$\nu(\text{C=O})_{\text{benzoikasıit}}$	1620	1597	1598	1621	1620	1597
$\nu(\text{C}\equiv\text{N})_{\text{piridin}}$	2243	2212	2197	2243	2239	2239
$\nu(\text{COO}^-)_{\text{as.}}$	1338	1343	1346	1338	1339	1344
$\delta(\text{N-O})$	1511- 1381	1535- 1404	1523- 1388	1512- 1382	1586- 1408	1534- 1388

3.3. Komplekslerin Farklı Çözücülerdeki Çözünürlükleri

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

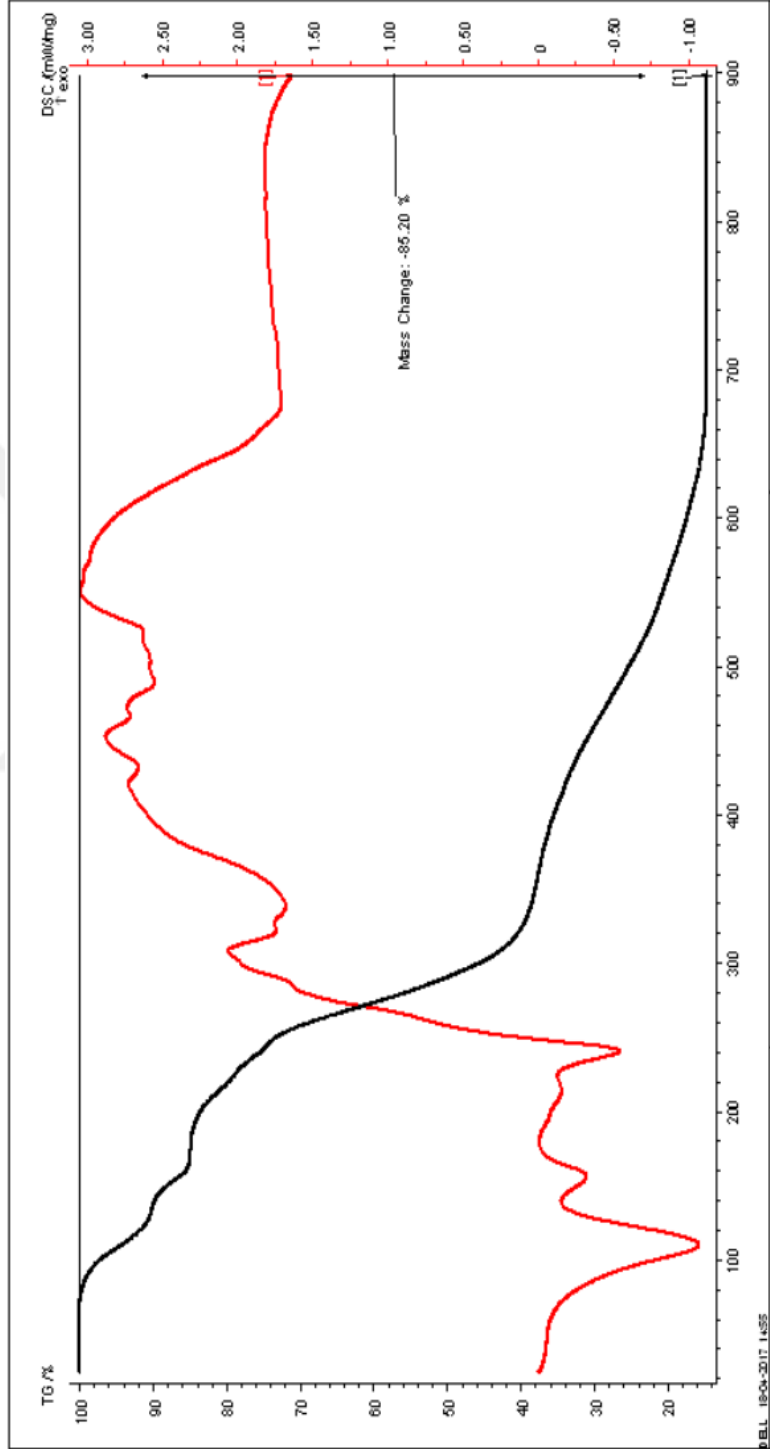


Çizelge 3. Sentezlenen komplekslerin farklı çözücülerdeki çözünürlükleri

KOMPLEKS	Çözücü						
	CH ₃ OH	(CH ₃) ₂ CO	C ₂ H ₅ OH	C ₂ H ₆ OS	C ₃ H ₇ NO	CHCl ₃	H ₂ O
I	İyi	Çözünmez	Az	İyi	İyi	Az	İyi
II	İyi	İyi	İyi	İyi	İyi	az	İyi
III	İyi	Az	Az	İyi	İyi	Az	İyi
IV	Az	Az	Az	İyi	Az	Az	İyi
V	Az	Az	Az	Az	Az	Az	İyi
VI	Az	İyi	İyi	İyi	İyi	Az	İyi

3.4. Termik Analiz

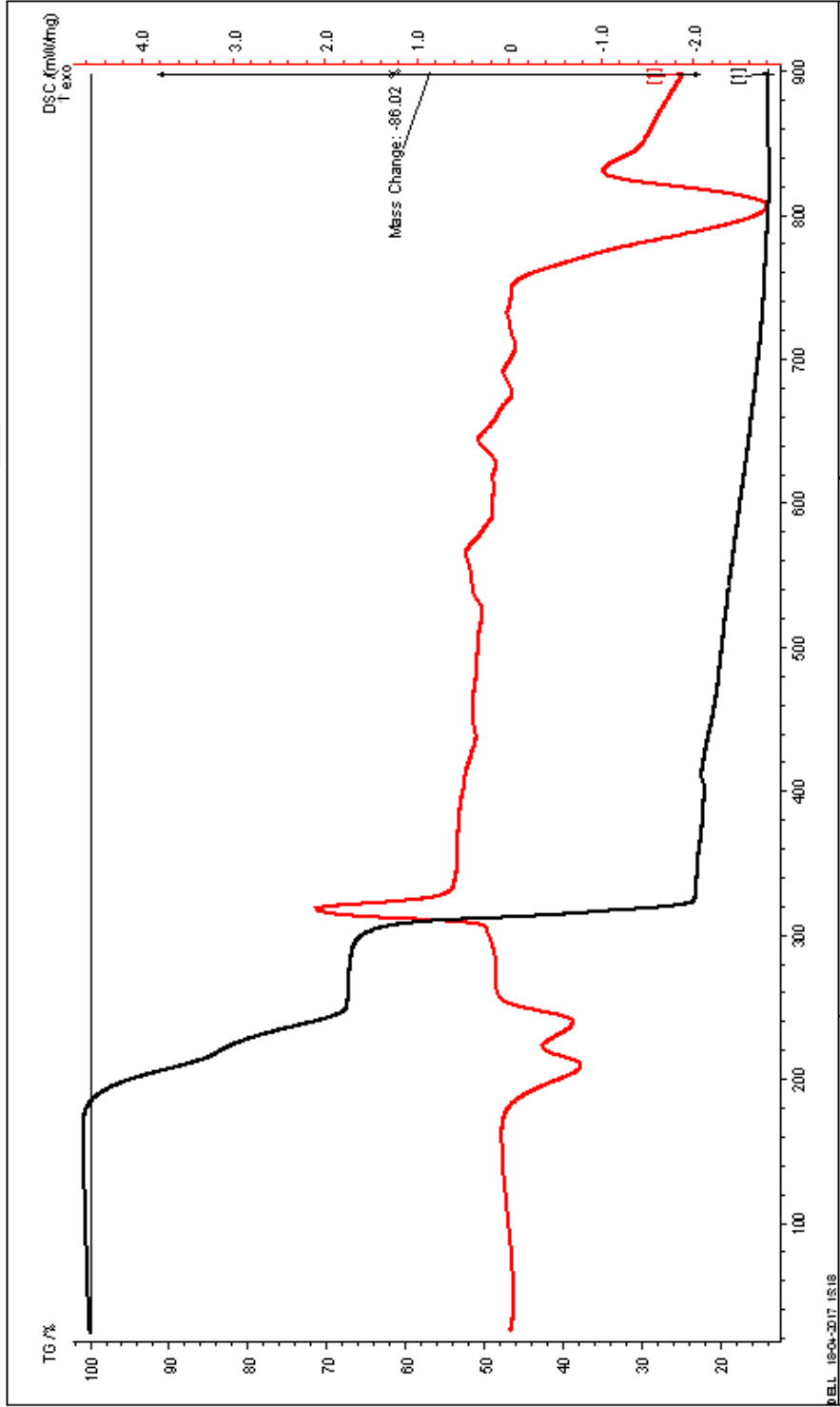
Komplekslerin termik analiz eğrileri Şekil 38-43'de gösterilirken termik analiz verileri Çizelge 4- 9' da verilmiştir.



Şekil 38. $[\text{Cu}(\text{3-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2)_2 \cdot 2 \cdot (\text{H}_2\text{O})]$ kompleksinin TG-DSC eğrileri

Çizelge 4. [Cu(3-NO₂C₆H₄COO)₂.(C₆H₄N₂)₂.(H₂O)] kompleksinin termal analiz verileri

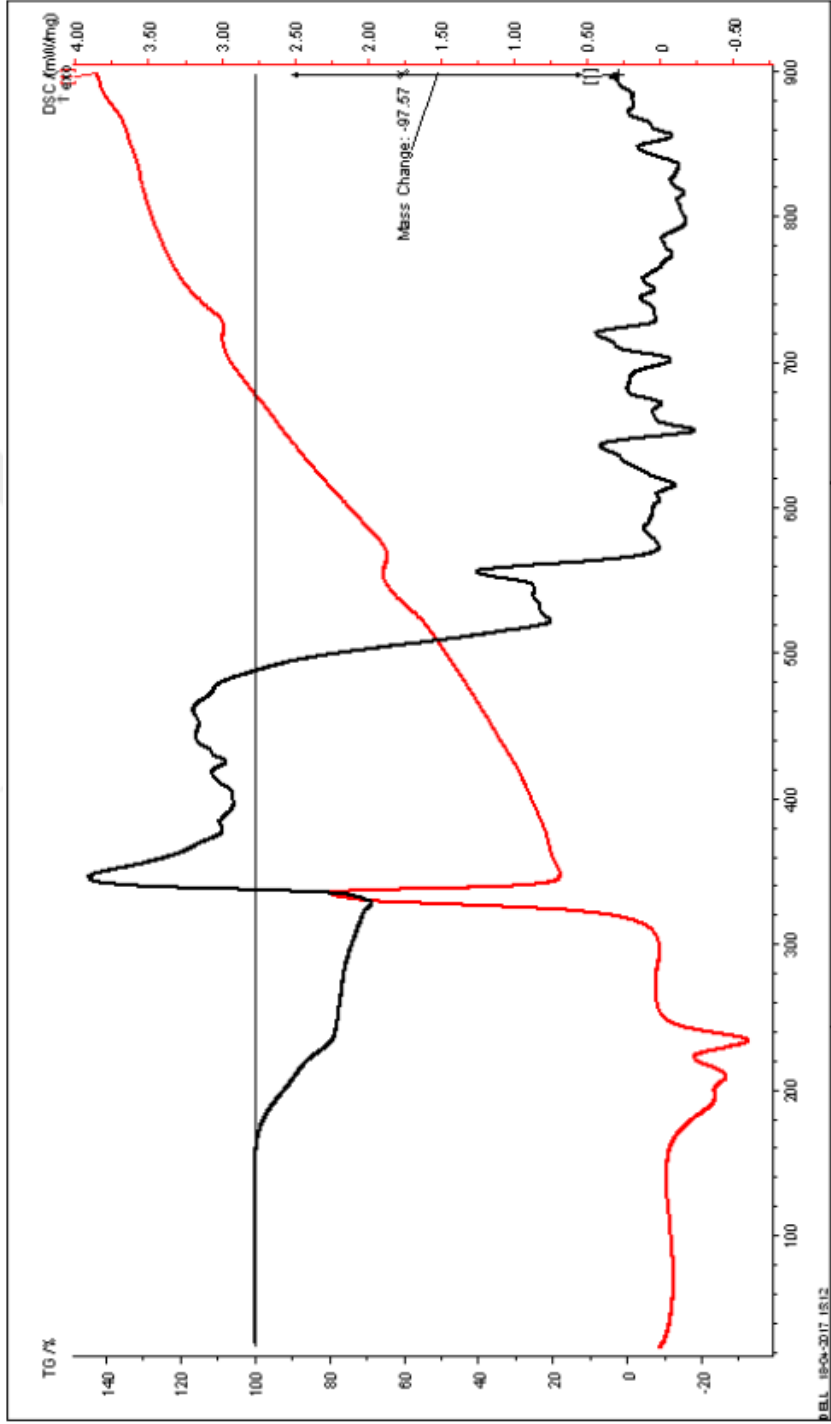
Bileşik	Sıcaklık Aralığı °C	Max. Boz. Sic. °C	Uzaklaşan Grup	Ağırlık Kaybı % Deneysel-Teorik	Katı Bozunma Ürünü
[Cu(3-NO ₂ C ₆ H ₄ COO) ₂ .(C ₆ H ₄ N ₂) ₂ .(H ₂ O)]	82-150 °C	119°C	H ₂ O	3-3,2125	[Cu(3-O ₂ NC ₆ H ₄ COO) ₂ .(C ₅ H ₄ NCN) ₂]
[Cu(3-NO ₂ C ₆ H ₄ COO) ₂ .(C ₆ H ₄ N ₂) ₂]	150-240 °C	180°C	Siyanopiridin	17-18,58	[Cu(3-O ₂ NC ₆ H ₄ COO) ₂]
[Cu(3-O ₂ NC ₆ H ₄ COO) ₂]	320-670°C	570 °C	Nitrobenzoik asit		CuO



Şekil 39. $[\text{Cu}(4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2)_2]$ kompleksinin TG-DSC eğrileri

Çizelge 5. [Cu(4-NO₂C₆H₄COO)₂·(C₆H₄N₂)₂] kompleksinin termal analiz verileri

Bileşik	Sıcaklık Aralığı °C	Max. Boz. Sıc. °C	Uzaklaşan Grup	Ağırlık Kaybı % Deneysel- Teorik	Katı Bozunma Ürünü
[Cu(4-NO ₂ C ₆ H ₄ COO) ₂ ·(C ₆ H ₄ N ₂) ₂]	178-208 °C	224 °C	Siyanopiridin	17-17,17	[Cu(4O ₂ NC ₆ H ₄ COO) ₂].
[Cu(4O ₂ NC ₆ H ₄ COO) ₂]	320-780 °C	570 °C	Nitrobenzoik asit		CuO



Şekil 40. $[Cd(3-NO_2-C_6H_4COO)_2.(C_6H_4N_2)_2]$ kompleksinin TG-DSC eğrileri

Çizelge 6. $[\text{Cd}(3\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2)_2]$ kompleksinin termal analiz verileri

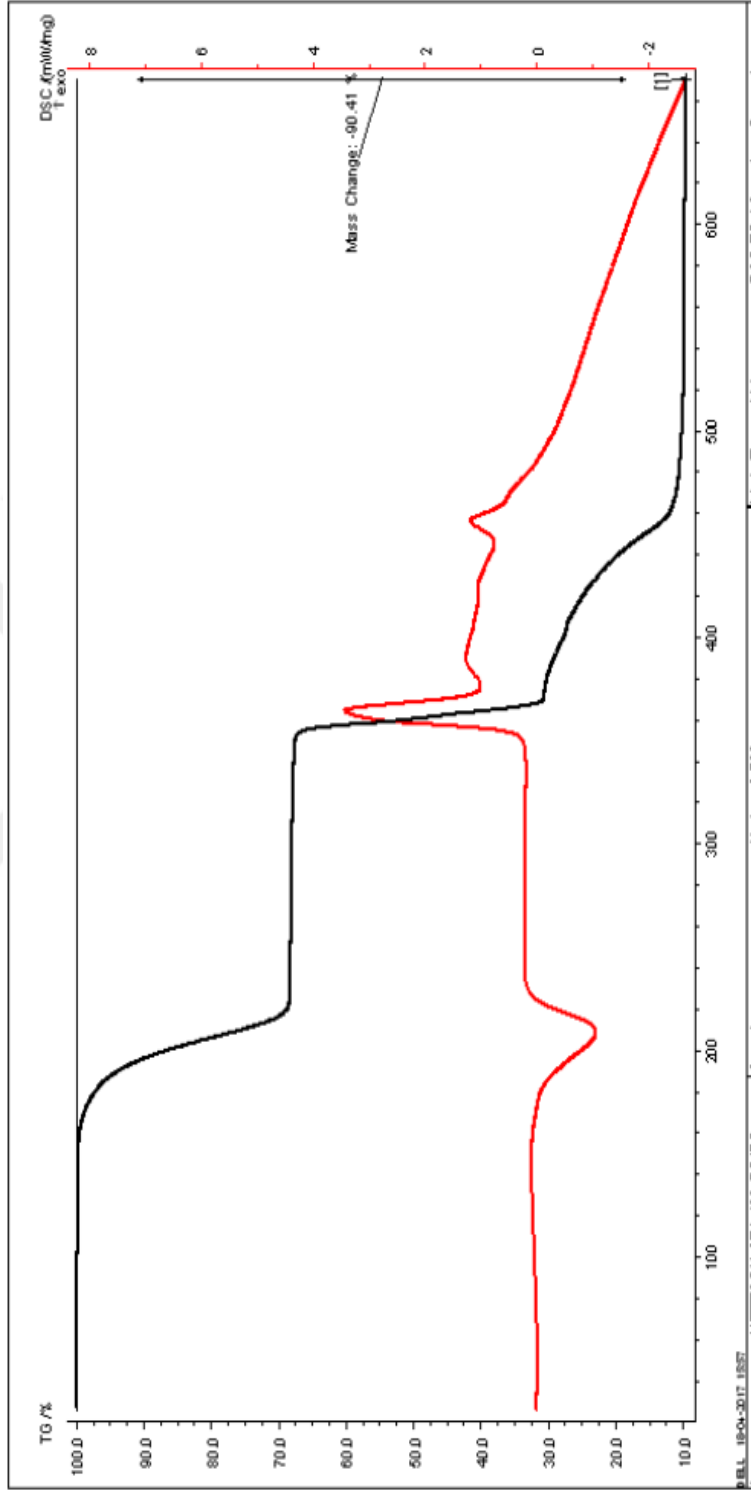
Bileşik	Sıcaklık Aralığı °C	Max. Boz. Sıc. °C	Uzaklaşan Grup	Ağırlık Kaybı % Deneysel-Teorik	Katı Bozunma Ürünü
$[\text{Cd}(3\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2)_2]$	160-210 °C	222 °C	Siyanopiridin	15-15,89	$[\text{Cd}(3\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{COO})_2]$.
$[\text{Cd}(3\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{COO})_2]$	340-680 °C	580 °C	Nitrobenzoik asit		CdO



Şekil 41. $[Co(4-NO_2C_6H_4COO)_2.(C_6H_4N_2)_2.(H_2O)_2]$ kompleksinin TG-DSC eğrileri

Çizelge 7. [Co(4-NO₂C₆H₄COO)₂.(C₆H₄N₂)₂.(H₂O)₂] kompleksinin termal analiz verileri

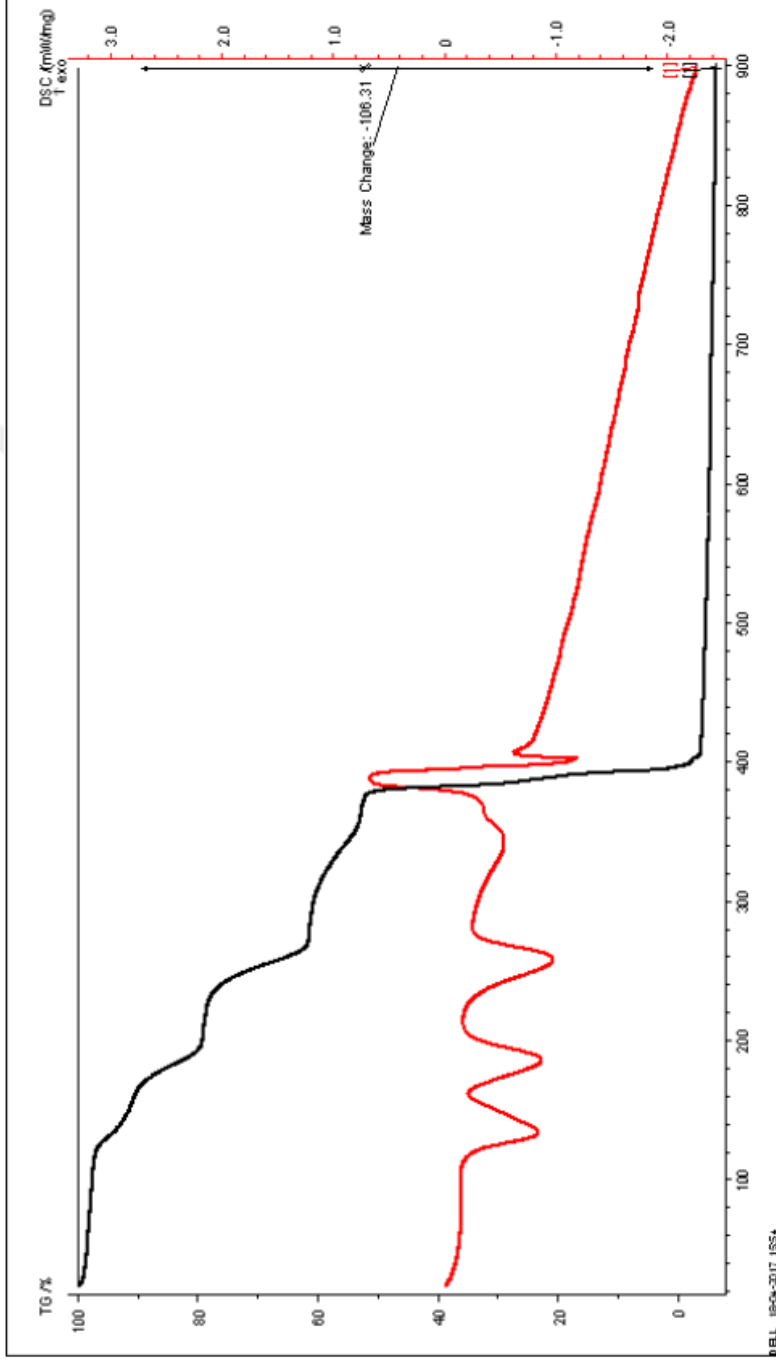
Bileşik	Sıcaklık Aralığı °C	Max. Boz. Sıc.	Uzaklaşan Grup	Ağırlık Kaybı % Deneysel-Teorik	Katı Bozunma Ürünü
[Co(4-NO ₂ C ₆ H ₄ COO) ₂ .(C ₆ H ₄ N ₂) ₂ .(H ₂ O) ₂]	78-102 °C	143°C	3-2,99	3-2,99	[Co(4-O ₂ NC ₆ H ₄ COO) ₂ .(C ₅ H ₄ NCN) ₂]
[Co(4-NO ₂ C ₆ H ₄ COO) ₂ .(C ₆ H ₄ N ₂) ₂]	102-155°C	200°C	Siyanopiridin	16-17,31	[Co(4-O ₂ NC ₆ H ₄ COO) ₂].
[Co(4-O ₂ NC ₆ H ₄ COO) ₂]	380-800 °C	620 °C	Nitrobenzoik asit		CoO



Şekil 42. $[\text{Cd}(\text{4-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2)_2]$ kompleksinin TG-DSC eğrileri

Çizelge 8. $[\text{Cd}(4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2)_2]$ kompleksinin termal analiz verileri

Bileşik	Sıcaklık Aralığı °C	Max. Boz. Sic. °C	Uzaklaşan Grup	Ağırlık Kaybı % Deneysel-Teorik	Katı Bozunma Ürünü
$\text{Cd}(4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2)_2$	162-210°C	380°C	Siyanopiridin	15-15,89	$[\text{Cd}(4\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{COO})_2]$.
$[\text{Cd}(4\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{COO})_2]$.	360-670 °C	470 °C	Nitrobenzoik asit		CdO



Şekil 43. $[\text{Ni}(\text{4-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin TG-DSC eğrileri

Çizelge 9. [Ni(4-NO₂C₆H₄COO)₂.(C₆H₄N₂)₂.(H₂O)₂] kompleksinin termal analiz verileri

Bileşik	Sıcaklık Aralığı °C	Max. Boz. Sıc. °C	Uzaklaşan Grup	Ağırlık Kaybı % Deneysel-Teorik	Katı Bozunma Ürünü
[Ni(4-NO ₂ C ₆ H ₄ COO) ₂ .(C ₆ H ₄ N ₂) ₂ .(H ₂ O) ₂]	118-138 °C	160°C	Siyanopiridin	3-2,99	[Ni(4-O ₂ NC ₆ H ₄ COO) ₂]. (C ₆ H ₄ N ₂) ₂
[Ni(4-NO ₂ C ₆ H ₄ COO) ₂ .(C ₆ H ₄ N ₂) ₂]	138-190°C	220°C	Siyanopiridin	19-17,31	[Ni(4-O ₂ NC ₆ H ₄ COO) ₂]
[Ni(4-O ₂ NC ₆ H ₄ COO) ₂]	400-740 °C	420 °C	Nitrobenzoik asit		NiO

3.5. X-Ray Yapı Analizi

I, II ve V nolu kompleks yapıların X-Ray analizleri yapılmış olup yapıları aydınlatılmıştır. Kristal verileri, atom koordinatları, bağ uzunlukları, bağ açıları ve hidrojen bağ değerleri Çizelge 10-22’de verilirken, molekül ve kristal yapıları Şekil 35-43’de verilmiştir.

Çizelge 10. I, II ve V komplekslerinin kristal verileri

	I	II	V
Molekül formülü	$[\text{Cd}_2(\text{C}_7\text{H}_4\text{NO}_4)_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2)_4]$	$\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{CuN}_6\text{O}_9$	$\text{C}_{26}\text{H}_{17}\text{CuN}_6\text{O}_7$
M_r	1305.72	622.00	1208.00
a	8.5237 (3) Å	10.4144 (3)	8.3286(3)
b	12.7145 (4) Å	13.6515 (3)	12.6492(4)
c	13.0583 (5) Å	19.3582 (5)	12.9889(5)
α	105.022 (3)°		101.262(2)
β	97.347 (3)°	101.951 (3)	102.642(3)
γ	104.866 (2)°		101.344(3)
V	1292.12 (8) Å	2692.54 (12)	1267.85(8)
Z	1	4	1
D_x	1.678 Mg m ⁻³	1.534 Mg m ⁻³	1.582 Mg m ⁻³
Radyasyon	MoK α		
λ	0.71073 Å		
θ	3.1–28.3°	2.9–25.8°	
μ	0.91 mm ⁻¹	0.88 mm ⁻¹	0.925 mm ⁻¹
T	296 K		

Çizelge 11 . I kompleksinin atom koordinatları [60]

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Cd1	0.151839 (18)	0.436274 (11)	0.419807 (11)
O1	0.0821 (2)	0.25149 (13)	0.30752 (14)
O2	0.3355 (2)	0.35240 (13)	0.30991 (15)
O3	-0.0992 (3)	-0.15593 (16)	0.12938 (19)
O4	0.0033 (3)	-0.22812 (15)	-0.00392 (17)
O5	0.1364 (2)	0.61626 (13)	0.55320 (14)
O6	0.3515 (2)	0.61460 (13)	0.47720 (13)
O7	0.8058 (3)	0.9744 (2)	0.5573 (3)
O8	0.7807 (3)	1.13029 (18)	0.6485 (3)
N1	0.0007 (3)	-0.14806 (16)	0.07056 (17)
N2	0.7303 (3)	1.02738 (18)	0.6099 (2)
N3	0.2275 (2)	0.37248 (14)	0.56414 (14)
N4	0.6329 (5)	0.5371 (3)	0.8932 (3)
N5	0.0320 (2)	0.48389 (15)	0.27322 (14)
N6	-0.3803 (3)	0.2705 (2)	-0.0491 (2)
C1	0.2174 (3)	0.26302 (16)	0.27548 (16)
C2	0.2308 (3)	0.16188 (17)	0.19015 (17)
C3	0.1160 (3)	0.05585 (17)	0.17155 (17)
H3	0.0350	0.0469	0.2127
C4	0.1244 (3)	-0.03626 (17)	0.09058 (17)
C5	0.2408 (3)	-0.0262 (2)	0.0267 (2)
H5	0.2429	-0.0892	-0.0279
C6	0.3544 (4)	0.0798 (2)	0.0456 (2)

H6	0.4340	0.0886	0.0034
C7	0.3498 (3)	0.1736 (2)	0.1279 (2)
H7	0.4274	0.2445	0.1410
C8	0.2760 (2)	0.66594 (16)	0.53913 (16)
C9	0.3550 (2)	0.79211 (16)	0.59657 (16)
C10	0.5053 (3)	0.84920 (17)	0.57676 (18)
H10	0.5592	0.8106	0.5294
C11	0.5721 (3)	0.96539 (17)	0.62989 (19)
C12	0.4989 (3)	1.02590 (19)	0.7024 (2)
H12	0.5479	1.1036	0.7373
C13	0.3506 (4)	0.9677 (2)	0.7217 (2)
H13	0.2988	1.0064	0.7706
C14	0.2785 (3)	0.8520 (2)	0.6685 (2)
H14	0.1776	0.8140	0.6811
C15	0.3517 (3)	0.43881 (18)	0.64654 (18)
H15	0.4061	0.5123	0.6466
C16	0.4023 (3)	0.4017 (2)	0.73219 (19)
C17	0.3240 (3)	0.2918 (2)	0.7327 (2)
H17	0.3567	0.2653	0.7894
C18	0.1962 (3)	0.2229 (2)	0.6465 (2)
H18	0.1411	0.1486	0.6437
C19	0.1517 (3)	0.26648 (19)	0.56478 (19)
H19	0.0649	0.2200	0.5072
C20	0.5330 (4)	0.4779 (3)	0.8215 (3)
C21	-0.0872 (3)	0.40583 (18)	0.19319 (17)
H21	-0.1240	0.3318	0.1971

C22	-0.1584 (3)	0.43099 (19)	0.10448 (17)
C23	-0.1049 (3)	0.5416 (2)	0.09792 (19)
H23	-0.1512	0.5609	0.0397
C24	0.0186 (4)	0.6213 (2)	0.1803 (2)
H24	0.0579	0.6960	0.1787
C25	0.0835 (3)	0.58913 (19)	0.26552 (19)
H25	0.1675	0.6438	0.3204
C26	-0.2833 (3)	0.3418 (2)	0.0192 (2)

Çizelge 12 . I kompleksinde bağ uzunlukları (Å) [60]

Cd1—O1	2.3017 (15)	C7—H7	0.9300
Cd1—O2	2.5072 (18)	C8—C9	1.511 (3)
Cd1—O5	2.5367 (16)	C9—C10	1.393 (3)
Cd1—O5 ⁱ	2.4716 (16)	C9—C14	1.389 (3)
Cd1—O6	2.3264 (15)	C10—C11	1.387 (3)
Cd1—N3	2.3186 (17)	C10—H10	0.9300
Cd1—N5	2.3435 (17)	C11—N2	1.470 (3)
Cd1—C1	2.733 (2)	C11—C12	1.377 (3)
O1—C1	1.264 (3)	C12—C13	1.381 (4)
O5—Cd1 ⁱ	2.4716 (16)	C12—H12	0.9300
O5—C8	1.256 (3)	C13—H13	0.9300
O6—C8	1.253 (3)	C14—C13	1.386 (3)
O8—N2	1.210 (3)	C14—H14	0.9300
N1—O3	1.220 (3)	C15—C16	1.384 (3)
N1—O4	1.219 (3)	C15—H15	0.9300

N1—C4	1.472 (3)	C16—C17	1.387 (3)
N2—O7	1.198 (3)	C16—C20	1.438 (4)
N3—C15	1.330 (3)	C17—H17	0.9300
N3—C19	1.339 (3)	C18—C17	1.381 (4)
N4—C20	1.127 (4)	C18—H18	0.9300
N5—C21	1.335 (3)	C19—C18	1.379 (3)
N5—C25	1.331 (3)	C19—H19	0.9300
C1—O2	1.241 (3)	C21—C22	1.387 (3)
C1—C2	1.508 (3)	C21—H21	0.9300
C2—C7	1.381 (3)	C22—C23	1.391 (3)
C3—C2	1.388 (3)	C22—C26	1.443 (3)
C3—C4	1.384 (3)	C23—C24	1.375 (3)
C3—H3	0.9300	C23—H23	0.9300
C4—C5	1.378 (3)	C24—H24	0.9300
C5—C6	1.382 (4)	C25—C24	1.380 (3)
C5—H5	0.9300	C25—H25	0.9300
C6—H6	0.9300	C26—N6	1.144 (3)
C7—C6	1.397 (3)		

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

Çizelge 13 . I kompleksinde bağ açıları (°) [60]

O1—Cd1—O2	54.33 (5)	C4—C5—H5	120.8
O1—Cd1—O5	161.73 (6)	C6—C5—H5	120.8
O1—Cd1—O5 ⁱ	85.39 (6)	C5—C6—C7	120.1 (2)
O1—Cd1—O6	144.74 (6)	C5—C6—H6	120.0
O1—Cd1—N3	88.63 (6)	C7—C6—H6	120.0
O1—Cd1—N5	87.92 (6)	C2—C7—C6	120.5 (2)
O1—Cd1—C1	27.40 (6)	C2—C7—H7	119.7
O2—Cd1—O5	143.94 (5)	C6—C7—H7	119.7
O2—Cd1—C1	26.95 (6)	O5—C8—C9	119.48 (19)
O5 ⁱ —Cd1—O2	139.57 (5)	O6—C8—O5	122.10 (18)
O5 ⁱ —Cd1—O5	76.40 (5)	O6—C8—C9	118.41 (18)
O5—Cd1—C1	170.87 (6)	C10—C9—C8	119.84 (19)
O5 ⁱ —Cd1—C1	112.66 (6)	C14—C9—C8	120.56 (19)
O6—Cd1—O2	90.60 (5)	C14—C9—C10	119.60 (18)
O6—Cd1—O5	53.47 (5)	C9—C10—H10	121.0
O6—Cd1—O5 ⁱ	129.14 (5)	C11—C10—C9	117.9 (2)
O6—Cd1—N5	89.46 (6)	C11—C10—H10	121.0
O6—Cd1—C1	117.41 (6)	C10—C11—N2	118.8 (2)
N3—Cd1—O2	93.62 (6)	C12—C11—N2	117.92 (19)
N3—Cd1—O5	89.29 (6)	C12—C11—C10	123.3 (2)
N3—Cd1—O5 ⁱ	88.16 (6)	C11—C12—C13	118.0 (2)
N3—Cd1—O6	98.23 (6)	C11—C12—H12	121.0
N3—Cd1—N5	170.84 (6)	C13—C12—H12	121.0
N3—Cd1—C1	92.02 (6)	C12—C13—C14	120.3 (2)

N5—Cd1—O2	91.25 (6)	C12—C13—H13	119.8
N5—Cd1—O5	91.33 (6)	C14—C13—H13	119.8
N5—Cd1—O5 ⁱ	83.11 (6)	C9—C14—H14	119.6
N5—Cd1—C1	88.81 (6)	C13—C14—C9	120.9 (2)
C1—O1—Cd1	95.65 (12)	C13—C14—H14	119.6
C1—O2—Cd1	86.70 (13)	N3—C15—C16	121.9 (2)
Cd1i—O5—Cd1	103.60 (5)	N3—C15—H15	119.0
C8—O5—Cd1 ⁱ	165.65 (15)	C16—C15—H15	119.0
C8—O5—Cd1	87.27 (13)	C15—C16—C17	119.8 (2)
C8—O6—Cd1	97.16 (12)	C15—C16—C20	119.9 (2)
O3—N1—C4	118.33 (19)	C17—C16—C20	120.3 (2)
O4—N1—O3	123.3 (2)	C16—C17—H17	120.9
O4—N1—C4	118.4 (2)	C18—C17—C16	118.1 (2)
O7—N2—O8	122.4 (2)	C18—C17—H17	120.9
O7—N2—C11	119.0 (2)	C17—C18—H18	120.7
O8—N2—C11	118.6 (2)	C19—C18—C17	118.7 (2)
C15—N3—Cd1	120.77 (14)	C19—C18—H18	120.7
C15—N3—C19	118.26 (19)	N3—C19—C18	123.2 (2)
C19—N3—Cd1	120.93 (14)	N3—C19—H19	118.4
C21—N5—Cd1	121.21 (14)	C18—C19—H19	118.4
C25—N5—Cd1	121.09 (15)	N4—C20—C16	178.3 (5)
C25—N5—C21	117.68 (19)	N5—C21—C22	122.5 (2)
O1—C1—Cd1	56.96 (10)	N5—C21—H21	118.7
O1—C1—C2	116.79 (18)	C22—C21—H21	118.7
O2—C1—Cd1	66.35 (12)	C21—C22—C23	119.3 (2)
O2—C1—O1	123.24 (19)	C21—C22—C26	119.7 (2)

O2—C1—C2	120.0 (2)	C23—C22—C26	121.0 (2)
C2—C1—Cd1	172.89 (15)	C22—C23—H23	121.1
C3—C2—C1	118.64 (19)	C24—C23—C22	117.9 (2)
C7—C2—C1	121.51 (19)	C24—C23—H23	121.1
C7—C2—C3	119.80 (19)	C23—C24—C25	119.2 (2)
C2—C3—H3	120.6	C23—C24—H24	120.4
C4—C3—C2	118.7 (2)	C25—C24—H24	120.4
C4—C3—H3	120.6	N5—C25—C24	123.4 (2)
C3—C4—N1	118.3 (2)	N5—C25—H25	118.3
C5—C4—N1	119.2 (2)	C24—C25—H25	118.3
C5—C4—C3	122.4 (2)	N6—C26—C22	178.8 (3)
C4—C5—C6	118.5 (2)		

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

Çizelge 14 . I kompleksinde hydrogen bağ geometrisi (Å, °)

<i>D—H ... A</i>	<i>D—H</i>	<i>H ... A</i>	<i>D ... A</i>	<i>D—H ... A</i>
C14—H14 ... O1 ⁱ	0.93	2.20	3.108 (3)	167
C15—H15 ... O2 ⁱⁱ	0.93	2.32	3.111 (3)	143
C23—H23 ... N4 ⁱⁱⁱ	0.93	2.38	3.236 (5)	154
C25—H25 ... O6	0.93	2.58	3.242 (3)	128
C10—H10 ... Cg3 ⁱⁱ	0.93	3.26	4.186 (3)	176

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

Çizelge 15. II kompleksinin atom koordinatları

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Cu1	0.84869 (4)	0.62909 (3)	0.53368 (2)
O1	0.8121 (3)	0.53170 (19)	0.38609 (14)
O2	0.8258 (3)	0.67868 (19)	0.43847 (12)
O3	0.6836 (4)	0.5205 (3)	0.12929 (17)
O4	0.6879 (4)	0.6514 (3)	0.06733 (17)
O5	0.8728 (3)	0.4213 (2)	0.58847 (14)
O6	0.8822 (3)	0.57520 (19)	0.62850 (13)
O7	1.0706 (5)	0.5242 (5)	0.9508 (2)
O8	1.0795 (5)	0.6339 (4)	0.8721 (3)
O9	1.0386 (3)	0.6067 (2)	0.53281 (16)
H91	1.074 (4)	0.561 (3)	0.556 (2)
H92	1.053 (5)	0.598 (3)	0.497 (3)
N1	0.6975 (4)	0.6088 (3)	0.12388 (18)
N2	1.0513 (4)	0.5525 (5)	0.8906 (2)
N3	0.8654 (3)	0.7854 (2)	0.57929 (16)
N4	0.9451 (5)	0.9052 (4)	0.8150 (2)
N5	0.6470 (3)	0.6306 (2)	0.52764 (15)
N6	0.2943 (4)	0.8163 (3)	0.3904 (3)
C1	0.8104 (3)	0.6222 (3)	0.38536 (18)
C2	0.7868 (4)	0.6744 (3)	0.31444 (19)
C3	0.7542 (3)	0.6206 (3)	0.25316 (18)
H3	0.7484	0.5527	0.2552
C4	0.7301 (4)	0.6678 (3)	0.18867 (19)
C5	0.7357 (5)	0.7677 (3)	0.1833 (2)
H5	0.7167	0.7985	0.1395
C6	0.7704 (7)	0.8213 (4)	0.2450 (3)
H6	0.7759	0.8892	0.2430
C7	0.7969 (6)	0.7742 (3)	0.3096 (2)

H7	0.8221	0.8110	0.3507
C8	0.8904 (3)	0.4830 (3)	0.63693 (18)
C9	0.9185 (3)	0.4478 (3)	0.71222 (18)
C10	0.9644 (4)	0.5135 (3)	0.76637 (19)
H10	0.9761	0.5791	0.7563
C11	0.9922 (4)	0.4809 (4)	0.8345 (2)
C12	0.9712 (5)	0.3864 (5)	0.8522 (2)
H12	0.9870	0.3665	0.8992
C13	0.9257 (5)	0.3212 (4)	0.7984 (3)
H13	0.9117	0.2562	0.8091
C14	0.9005 (4)	0.3508 (3)	0.7286 (2)
H14	0.8716	0.3056	0.6928
C15	0.8887 (4)	0.7991 (3)	0.6486 (2)
H15	0.9026	0.7443	0.6777
C16	0.8933 (4)	0.8907 (3)	0.6799 (2)
C17	0.8714 (5)	0.9724 (3)	0.6368 (3)
H17	0.8733	1.0349	0.6562
C18	0.8468 (5)	0.9596 (3)	0.5653
H18	0.8309	1.0132	0.5351
C19	0.8461 (4)	0.8657 (3)	0.5385 (2)
H19	0.8316	0.8578	0.4897
C20	0.9210 (5)	0.8990 (3)	0.7550 (3)
C21	0.5699 (4)	0.6910 (3)	0.4822 (2)
H21	0.6076	0.7275	0.4510
C22	0.4374 (4)	0.7013 (3)	0.4799 (2)
C23	0.3792 (4)	0.6467 (3)	0.5257 (2)
H23	0.2900	0.6523	0.5251
C24	0.4565 (4)	0.5844 (3)	0.5718 (2)
H24	0.4208	0.5471	0.6034
C25	0.5881 (4)	0.5779 (3)	0.5709 (2)
H25	0.6393	0.5345	0.6020
C26	0.3582 (4)	0.7664 (3)	0.4296 (3)

Çizelge 16 . II kompleksinde bağ uzunlukları (Å)

O2—Cu1	1.931 (2)	C11—N2	1.496 (7)
O6—Cu1	1.941 (2)	C11—C12	1.364 (8)
O9—Cu1	2.005 (3)	C12—C13	1.378 (8)
O9—H9	1 0.81 (5)	C12—H12	0.9300
O9—H92	0.76 (5)	C13—H13	0.9300
N1—O3	1.220 (5)	C14—C13	1.381 (6)
N1—O4	1.225 (5)	C14—H14	0.9300
N2—O7	1.204 (6)	C15—N3	1.326 (5)
N2—O8	1.223 (7)	C15—C16	1.385 (5)
N3—Cu1	2.302 (3)	C15—H15	0.9300
N5—Cu1	2.080 (3)	C16—C17	1.384 (6)
C1—O1	1.236 (4)	C16—C20	1.428 (6)
C1—O2	1.268 (4)	C17—C18	1.366 (7)
C2—C1	1.520 (5)	C17—H17	0.9300
C2—C7	1.372 (6)	C18—H18	0.9300
C3—C2	1.376 (5)	C19—N3	1.342 (5)
C3—C4	1.381 (5)	C19—C18	1.382 (6)
C3—H3	0.9300	C19—H19	0.9300
C4—N1	1.470 (5)	C20—N4	1.139 (6)
C4—C5	1.370 (6)	C21—N5	1.343 (5)
C5—C6	1.384 (7)	C21—H21	0.9300
C5—H5	0.9300	C22—C21	1.379 (5)
C6—H6	0.9300	C22—C23	1.391 (6)
C7—C6	1.382 (6)	C22—C26	1.443 (6)
C7—H7	0.9300	C23—C24	1.367 (6)
C8—O5	1.246 (4)	C23—H23	0.9300
C8—O6	1.270 (4)	C24—H24	0.9300
C8—C9	1.505 (5)	C25—N5	1.345 (5)
C9—C10	1.388 (5)	C25—C24	1.377 (6)
C9—C14	1.383 (5)	C25—H25	0.9300

C10—C11	1.365 (6)	C26—N6	1.129 (6)
C10—H10	0.9300		

Çizelge 17. II kompleksinde bağ açıları (°)

O2—Cu1—O6	176.24 (11)	C10—C9—C8	119.5 (3)
O2—Cu1—O9	88.42 (12)	C14—C9—C8	121.3 (3)
O2—Cu1—N3	91.47 (11)	C14—C9—C10	119.2 (4)
O2—Cu1—N5	91.11 (11)	C9—C10—H10	120.3
O6—Cu1—O9	88.02 (12)	C11—C10—C9	119.3 (4)
O6—Cu1—N3	90.23 (11)	C11—C10—H10	120.3
O6—Cu1—N5	92.23 (11)	C10—C11—N2	117.5 (5)
O9—Cu1—N3	98.54 (12)	C12—C11—N2	119.9 (5)
O9—Cu1—N5	171.04 (12)	C12—C11—C10	122.6 (5)
N5—Cu1—N3	90.41 (12)	C11—C12—C13	117.9 (4)
C1—O2—Cu1	122.1 (2)	C11—C12—H12	121.1
C8—O6—Cu1	119.4 (2)	C13—C12—H12	121.1
Cu1—O9—H91	117 (3)	C12—C13—C14	121.2 (5)
Cu1—O9—H92	115 (4)	C12—C13—H13	119.4
H91—O9—H92	103 (5)	C14—C13—H13	119.4
O3—N1—O4	123.8 (4)	C9—C14—H14	120.1
O3—N1—C4	118.6 (4)	C13—C14—C9	119.8 (4)
O4—N1—C4	117.7 (4)	C13—C14—H14	120.1
O7—N2—O8	125.0 (6)	N3—C15—C16	123.5 (4)
O7—N2—C11	117.0 (7)	N3—C15—H15	118.3
O8—N2—C11	118.0 (5)	C16—C15—H15	118.3
C15—N3—Cu1	120.1 (3)	C15—C16—C20	119.9 (4)
C15—N3—C19	117.0 (3)	C17—C16—C15	118.6 (4)
C19—N3—Cu1	122.8 (3)	C17—C16—C20	121.5 (4)
C21—N5—Cu1	120.2 (3)	C16—C17—H17	120.6
C21—N5—C25	116.7 (3)	C18—C17—C16	118.7 (4)
C25—N5—Cu1	123.0 (3)	C18—C17—H17	120.6

O1—C1—O2	126.8 (3)	C17—C18—C19	119.0 (4)
O1—C1—C2	118.5 (3)	C17—C18—H18	120.5
O2—C1—C2	114.7 (3)	C19—C18—H18	120.5
C3—C2—C1	119.6 (3)	N3—C19—C18	123.2 (4)
C7—C2—C1	121.7 (4)	N3—C19—H19	118.4
C7—C2—C3	118.7 (4)	C18—C19—H19	118.4
C2—C3—C4	119.8 (4)	N4—C20—C16	178.9 (5)
C2—C3—H3	120.1	N5—C21—C22	122.9 (4)
C4—C3—H3	120.1	N5—C21—H21	118.6
C3—C4—N1	118.9 (4)	C22—C21—H21	118.6
C5—C4—N1	119.1 (4)	C21—C22—C23	119.3 (4)
C5—C4—C3	122.1 (4)	C21—C22—C26	120.9 (4)
C4—C5—C6	117.9 (4)	C23—C22—C26	119.8 (4)
C4—C5—H5	121.1	C22—C23—H23	120.8
C6—C5—H5	121.1	C24—C23—C22	118.3 (4)
C5—C6—H6	119.9	C24—C23—H23	120.8
C7—C6—C5	120.2 (4)	C23—C24—C25	119.0 (4)
C7—C6—H6	119.9	C23—C24—H24	120.5
C2—C7—C6	121.3 (4)	C25—C24—H24	120.5
C2—C7—H7	119.4	N5—C25—C24	123.8 (4)
C6—C7—H7	119.4	N5—C25—H25	118.1
O5—C8—O6	125.3 (3)	C24—C25—H25	118.1
O5—C8—C9	118.8 (3)	N6—C26—C22	178.7 (5)
O6—C8—C9	115.8 (3)		

Çizelge 18 . II kompleksinde hidrojen bağ geometrisi (Å, °)

$D-H \cdots A$	$D-H$	$H \cdots A$	$D \cdots A$	$D-H \cdots A$
O9—H91 \cdots O1 ⁱ	0.81 (4)	1.93 (4)	2.728 (4)	169 (4)
O9—H92 \cdots O5 ⁱ	0.75 (6)	1.98 (6)	2.722 (4)	169 (6)
C21—H21 \cdots O8 ⁱⁱ	0.93	2.41	3.218 (7)	145

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

Çizelge 19 . V kompleksinin atom koordinatları

	x	y	z
Cu1	0.14628 (2)	0.434952 (15)	0.391689 (15)
O1	0.33318 (19)	0.36192 (11)	0.25912 (15)
O2	0.09990 (16)	0.28453 (9)	0.29864 (9)
O3	0.2827 (2)	-0.14775 (13)	-0.07633 (14)
O4	0.0918 (2)	-0.22623 (11)	-0.00825 (12)
O5	0.12313 (16)	0.61158 (11)	0.58575 (11)
O6	0.27372 (16)	0.58745 (9)	0.46531 (9)
O7	0.7258 (3)	1.13445 (15)	0.66164 (18)
O8	0.5824 (3)	1.15758 (14)	0.7811 (2)
N1	0.1911 (2)	-0.14438 (13)	-0.01447 (12)
N2	0.6168 (3)	1.10049 (14)	0.70451 (18)
N3	0.03681 (18)	0.49090 (11)	0.26250 (11)
N4	-0.4841 (3)	0.3534 (2)	-0.01912 (18)
N5	0.23580 (17)	0.37733 (11)	0.52418 (11)
N6	0.0434 (4)	0.0431 (2)	0.6305 (2)
C1	0.2172 (2)	0.28099 (13)	0.25039 (14)
C2	0.2098 (2)	0.16890 (13)	0.18078 (13)
C3	0.1022 (2)	0.07306 (13)	0.18783 (13)
H3	0.0332	0.0782	0.2351

C4	0.0973 (2)	-0.03025 (13)	0.12479 (13)
H4	0.0268	-0.0947	0.1299
C5	0.1991 (2)	-0.03505 (13)	0.05452 (13)
C6	0.3068 (2)	0.05862 (16)	0.04539 (16)
H6	0.3742	0.0532	-0.0029
C7	0.3120 (2)	0.16084 (15)	0.11005 (16)
H7	0.3849	0.2248	0.1059
C8	0.23542 (19)	0.64545 (12)	0.54367 (12)
C9	0.3399 (2)	0.76438 (13)	0.58728 (13))
C10	0.4755 (2)	0.80422 (14)	0.54742 (15)
H10	0.5043	0.7566	0.4942
C11	0.5684 (3)	0.91434 (15)	0.58623 (18)
H11	0.6593	0.9414	0.5599
C12	0.5218 (2)	0.98221 (14)	0.66479 (17)
C13	0.3908 (3)	0.94508 (16)	0.70687 (17)
H13	0.3639	0.9931	0.7608
C14	0.2984 (2)	0.83467 (15)	0.66794 (15)
H14	0.2092	0.8080	0.6959
C15	-0.1126 (2)	0.43225 (14)	0.19463 (13)
H15	-0.1657	0.3656	0.2067
C16	-0.1915 (2)	0.46762 (15)	0.10644 (14)
C17	-0.1122 (3)	0.56569 (17)	0.08673 (16)
H17	-0.1623	0.5906	0.0278
C18	0.0427 (3)	0.62545 (17)	0.15670 (18)
H18	0.0995	0.6916	0.1457
C19	0.1125 (3)	0.58600 (15)	0.24322 (15)
H19	0.2167	0.6272	0.2903
C20	-0.3546 (3)	0.40241 (18)	0.03649 (17)
C21	0.1538 (2)	0.27748 (14)	0.53076 (14)
H21	0.0659	0.2330	0.4716
C22	0.1964 (2)	0.23855 (16)	0.62326 (16)
C23	0.3264 (3)	0.30456 (19)	0.71221 (16)

H23	0.3552	0.2808	0.7756
C24	0.4115 (3)	0.40586 (18)	0.70409 (16)
H24	0.5003	0.4516	0.7619
C25	0.3642 (2)	0.43917 (15)	0.60949 (14)
H25	0.4239	0.5075	0.6046
C26	0.1078 (3)	0.1297 (2)	0.6262 (2)

Çizelge 20 . V kompleksinde bağ uzunlukları (Å)

Cu1—O2	1.9592 (11)	C7—H7	0.9300
Cu1—O5i	2.3027 (12)	C8—C9	1.509 (2)
Cu1—O6	1.9472 (11)	C9—C10	1.390 (2)
Cu1—N3	2.0484 (14)	C9—C14	1.387 (2)
Cu1—N5	2.0471 (14)	C10—C11	1.387 (2)
O2—C1	1.274 (2)	C10—H10	0.9300
O5—Cu1i	2.3027 (12)	C11—H11	0.9300
O5—C8	1.231 (2)	C12—C11	1.375 (3)
O6—C8	1.2723 (19)	C12—C13	1.367 (3)
O7—N2	1.217 (3)	C13—C14	1.389 (3)
N1—O3	1.224 (2)	C13—H13	0.9300
N1—O4	1.220 (2)	C14—H14	0.9300
N1—C5	1.474 (2)	C15—C16	1.389 (2)
N2—O8	1.233 (3)	C15—H15	0.9300
N2—C12	1.478 (2)	C16—C17	1.384 (3)
N3—C15	1.333 (2)	C16—C20	1.441 (3)
N3—C19	1.340 (2)	C17—H17	0.9300
N4—C20	1.136 (3)	C18—C17	1.377 (3)
N5—C21	1.341 (2)	C18—H18	0.9300
N5—C25	1.340 (2)	C19—C18	1.377 (3)
C1—O1	1.229 (2)	C19—H19	0.9300
C1—C2	1.507 (2)	C21—C22	1.387 (2)

C2—C7	1.385 (3)	C21—H21	0.9300
C3—C2	1.390 (2)	C22—C23	1.387 (3)
C3—C4	1.388 (2)	C22—C26	1.441 (3)
C3—H3	0.9300	C23—H23	0.9300
C4—H4	0.9300	C24—C23	1.372 (3)
C5—C4	1.376 (2)	C24—H24	0.9300
C5—C6	1.381 (3)	C25—C24	1.378 (3)
C6—C7	1.385 (3)	C25—H25	0.9300
C6—H6	0.9300	C26—N6	1.139 (3)

Çizelge 21 . V kompleksinde bağaçıları (°)

O2—Cu1—O5i	88.10 (5)	C14—C9—C8	119.08 (15)
O2—Cu1—N3	91.33 (5)	C14—C9—C10	119.85 (16)
O2—Cu1—N5	89.25 (5)	C9—C10—H10	119.7
O6—Cu1—O2	157.32 (5)	C11—C10—C9	120.64 (18)
O6—Cu1—O5i	114.53 (5)	C11—C10—H10	119.7
O6—Cu1—N5	92.41 (5)	C10—C11—H11	121.0
O6—Cu1—N3	88.97 (5)	C12—C11—C10	117.96 (19)
N3—Cu1—O5 ⁱ	85.80 (5)	C12—C11—H11	121.0
N5—Cu1—O5 ⁱ	89.25 (5)	C11—C12—N2	118.4 (2)
N5—Cu1—N3	175.00 (6)	C13—C12—N2	118.8 (2)
C1—O2—Cu1	108.43 (10)	C13—C12—C11	122.78 (17)
C8—O5—Cu1 ⁱ	158.09 (12)	C12—C13—C14	119.05 (18)
C8—O6—Cu1	122.41 (10)	C12—C13—H13	120.5
O3—N1—C5	118.05 (16)	C14—C13—H13	120.5
O4—N1—O3	123.52 (16)	C9—C14—C13	119.71 (19)
O4—N1—C5	118.42 (16)	C9—C14—H14	120.1
O7—N2—O8	124.4 (2)	C13—C14—H14	120.1
O7—N2—C12	118.3 (2)	N3—C15—C16	122.00 (16)
O8—N2—C12	117.3 (2)	N3—C15—H15	119.0
C15—N3—Cu1	120.23 (11)	C16—C15—H15	119.0

C15—N3—C19	118.24 (15)	C15—C16—C20	119.99 (17)
C19—N3—Cu1	121.53 (12)	C17—C16—C15	119.43 (17)
C21—N5—Cu1	118.89 (11)	C17—C16—C20	120.58 (17)
C25—N5—Cu1	122.74 (12)	C16—C17—H17	120.9
C25—N5—C21	118.11 (15)	C18—C17—C16	118.27 (18)
O1—C1—O2	123.86 (16)	C18—C17—H17	120.9
O1—C1—C2	120.02 (16)	C17—C18—C19	119.15 (18)
O2—C1—C2	116.11 (14)	C17—C18—H18	120.4
C3—C2—C1	120.44 (15)	C19—C18—H18	120.4
C7—C2—C1	119.96 (15)	N3—C19—C18	122.91 (18)
C7—C2—C3	119.60 (15)	N3—C19—H19	118.5
C2—C3—H3	119.8	C18—C19—H19	118.5
C4—C3—C2	120.38 (16)	N4—C20—C16	178.3 (2)
C4—C3—H3	119.8	N5—C21—C22	121.87 (16)
C3—C4—H4	120.8	N5—C21—H21	119.1
C5—C4—C3	118.47 (16)	C22—C21—H21	119.1
C5—C4—H4	120.8	C21—C22—C23	119.51 (18)
C4—C5—N1	118.60 (15)	C21—C22—C26	120.20 (18)
C4—C5—C6	122.52 (15)	C23—C22—C26	120.28 (18)
C6—C5—N1	118.88 (16)	C22—C23—H23	120.9
C5—C6—C7	118.24 (17)	C24—C23—C22	118.22 (18)
C5—C6—H6	120.9	C24—C23—H23	120.9
C7—C6—H6	120.9	C23—C24—C25	119.40 (18)
C2—C7—H7	119.6	C23—C24—H24	120.3
C6—C7—C2	120.78 (17)	C25—C24—H24	120.3
C6—C7—H7	119.6	N5—C25—C24	122.85 (17)
O5—C8—O6	125.16 (14)	N5—C25—H25	118.6
O5—C8—C9	119.00 (14)	C24—C25—H25	118.6
O6—C8—C9	115.84 (14)	N6—C26—C22	177.5 (3)
C10—C9—C8	121.07 (15)		

Çizelge 22 . V kompleksinde hidrojen bağ geometrisi (Å, °)

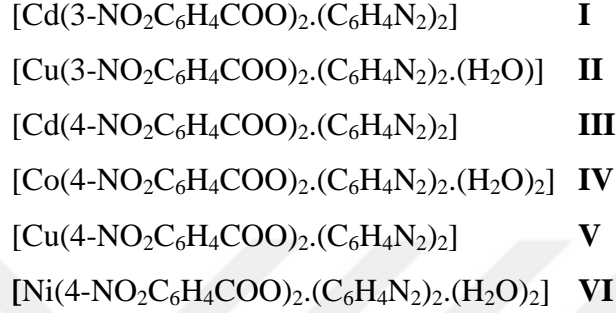
$D-H...A$	$D-H$	$H...A$	$D...A$	$D-H...A$
C18—H18...O4 ⁱⁱ	0.93	2.42	3.151 (3)	135
C19—H19...O6	0.93	2.39	2.898 (2)	114
C23—H23...N4 ⁱⁱⁱ	0.93	2.60	3.379 (3)	142
C24—H24...O1 ^{iv}	0.93	2.59	3.151 (3)	120
C25—H25...O6	0.93	2.47	2.984 (2)	115
C25—H25...O1 ^{iv}	0.93	2.44	3.089 (2)	127

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

4. SONUÇ VE TARTIŞMA

Kadmiyum(II), bakır(II) kobalt(II), nikel(II), 3- ve 4-nitrobenzoatların 3-piridinkarbonitril komplekslerinden oluşan altı adet kompleks sentezlendi.

İlk kez sentezlenen komplekslerin elementel analiz sonuçlarına göre (Çizelge 1) komplekslerin formülleri aşağıda belirtilmiştir.



Komplekslerin IR spektrumları Şekil 21-26'da verilmiştir.

Komplekslerde sudaki (OH) gerilme bantları 3543 cm⁻¹ (**I**), 3537 cm⁻¹ (**IV**), 3576 cm⁻¹ (**VI**) titreşimler verdiği görülmektedir. Komplekslerde aromatik (C-H) gerilme bantları 3063 cm⁻¹ (**I**), 3107 cm⁻¹ (**II**), 3068 cm⁻¹ (**III**), 3041 cm⁻¹ (**IV**), 3098 cm⁻¹ (**V**), 3080 (**VI**) titreşimler verdiği görülmektedir. Karbonil grubu (C=O) için absorpsiyon bantları 1620 cm⁻¹ (**I**), 1597 cm⁻¹ (**II**), 1598 cm⁻¹ (**III**), 1621 cm⁻¹ (**IV**), 1620 cm⁻¹ (**V**), 1597 cm⁻¹ (**VI**), titreşimler verdiği görülmektedir. Karboksil grubun (COO⁻) absorpsiyon bantları 1338 cm⁻¹ (**I**), 1343 cm⁻¹ (**II**), 1346 cm⁻¹ (**III**), 1338 cm⁻¹ (**IV**), 1339 cm⁻¹ (**V**), 1344 cm⁻¹ (**VI**) titreşimler verdiği görülmektedir. Komplekslerde siyano grubu gerilim bantları 2243 cm⁻¹ (**I**), 2212 cm⁻¹ (**II**), 2197 cm⁻¹ (**III**), 2243 cm⁻¹ (**IV**), 2239 cm⁻¹ (**V**), 2239 cm⁻¹ (**VI**) titreşim verdiği görülmektedir.

Sentezlenmiş olan komplekslerin ayrı ayrı çözücülerdeki çözünmeleri kontrol edildi ve komplekslerin su, metanol, etanol, DMSO ve DMF gibi çözücülerde daha iyi çözüldüğü görülmüştür (Çizelge 3). Sentezlenmiş olan kompleksler **II** ve **VI** etanolde iyi çözüldüğü fakat **I**, **III**, **IV** ve **V**'in az çözüldüğü belirlenmiştir. Kloroform'da ise sentezlenmiş olan bütün komplekslerin az çözüldüğü belirlenmiştir.

I kompleksinin TG-DSC eğrileri incelendiğinde 222°C ve 580°C maksimum sıcaklıklarda bozunma olduğu belirlenmiştir (Çizelge 6). Kompleksin yapısından

organik molekülün ayrılması 160-210°C sıcaklığında meydana gelir (deneysel kütle kaybı % 15 – teorik kütle kaybı % 15.89). Termik bozunmanın son ürünü CdO'tir.

II kompleksinin TG-DSC eğrileri incelendiğinde 119°C, 180°C ve 570°C maksimum sıcaklıklarda bozunma olduğu belirlenmiştir (Çizelge 4). 82-200°C sıcaklıklar arasında ilk ayrılan molekülün su olduğu belirlenmiştir (deneysel kütle kaybı % 3- teorik kütle kaybı % 3.2125). Su moleküllerin ayrılmasından sonra kompleksin yapısından organik molekülün bozulması 150-240 °C sıcaklığında meydana gelir (deneysel kütle kaybı % 17 – teorik kütle kaybı % 18.58). Termik bozunma sonucunda CuO katı bozunma ürünü kalıyor.

III kompleksinin TG-DSC eğrileri incelendiğinde 380°C ve 470°C de maksimum sıcaklıklarda bozunma olduğu belirlenmiştir (Çizelge 8). Kompleksin yapısından organik molekülün ayrılması 162-210 °C sıcaklığında meydana gelir (deneysel kütle kaybı % 15 – teorik kütle kaybı % 15.89). Bu kompleksde de termik bozunmanın son ürününün CdO olduğunu tahmin ediyoruz.

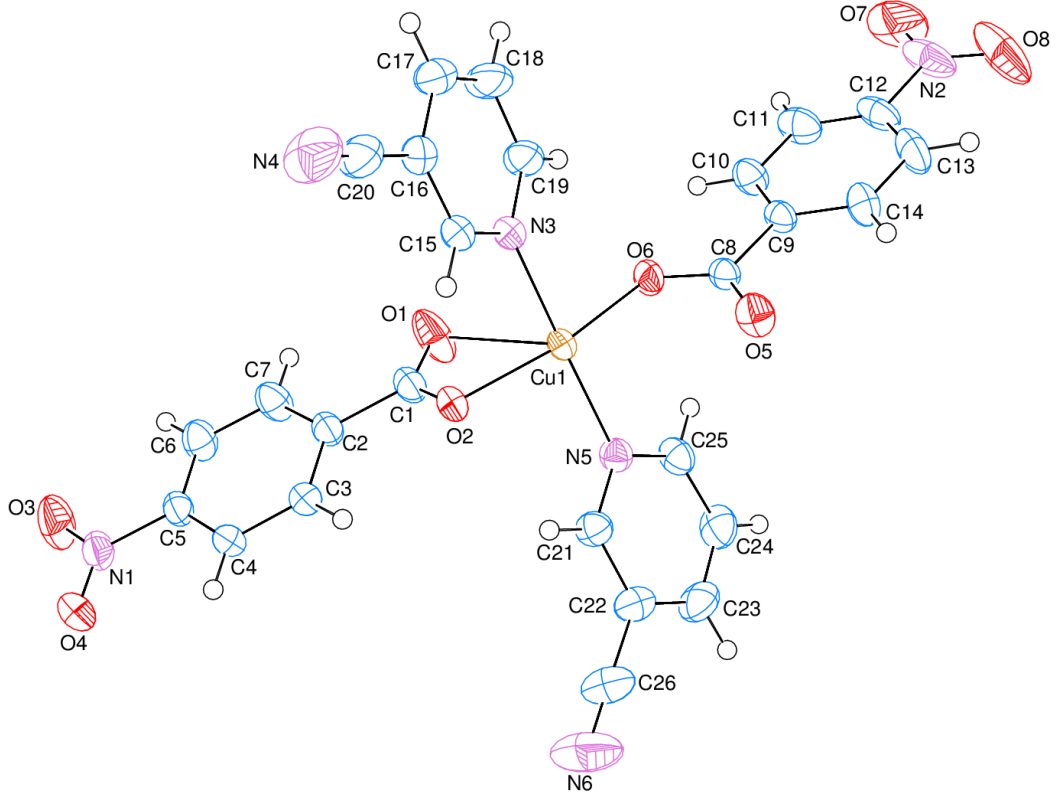
IV kompleksinin TG-DSC eğrileri incelendiğinde 143 °C 200 °C ve 620 °C de maksimum sıcaklıklarda bozunma olduğu belirlenmiştir (Çizelge 7). 78-102°C sıcaklıklar arasında ilk ayrılan molekülün su olduğu belirlenmiştir (deneysel kütle kaybı % 3- teorik kütle kaybı % 2.99). Su moleküllerin ayrılmasından sonra kompleksin yapısından organik molekülün bozulması 102-155 °C sıcaklığında meydana gelir (deneysel kütle kaybı % 16 – teorik kütle kaybı % 17.31). Termik bozunmanın son ürününün kobalt oksitlerinin olduğu düşünülüyor..

V kompleksinin TG-DSC eğrileri incelendiğinde 224 °C ve 570 °C maksimum sıcaklıklarda bozunma olduğu belirlenmiştir (Çizelge 5). Kompleksin yapısından organik molekülün ayrılması 178-208°C sıcaklığında meydana gelir (deneysel kütle kaybı % 17 – teorik kütle kaybı % 17.17). Termik bozunma sonucu geriye katı CuO kalıyor.

VI kompleksinin TG-DSC eğrileri incelendiğinde 160°C, 220°C ve 420°C de maksimum sıcaklıklarda bozunma olduğu belirlenmiştir (Çizelge 9). 118-138°C sıcaklıklar arasında ilk ayrılan molekülün su olduğu belirlenmiştir (deneysel kütle kaybı % 3- teorik kütle kaybı % 2.99). Su moleküllerin ayrılmasından sonra kompleksin yapısından organik molekülün ayrılması 138-190 °C sıcaklığında vuku bulur (deneysel

kütle kaybı % 19 – teorik kütle kaybı % 17.31). Termik bozunma işleminin sonunda NiO katı bozunma ürünü oluşuyor.

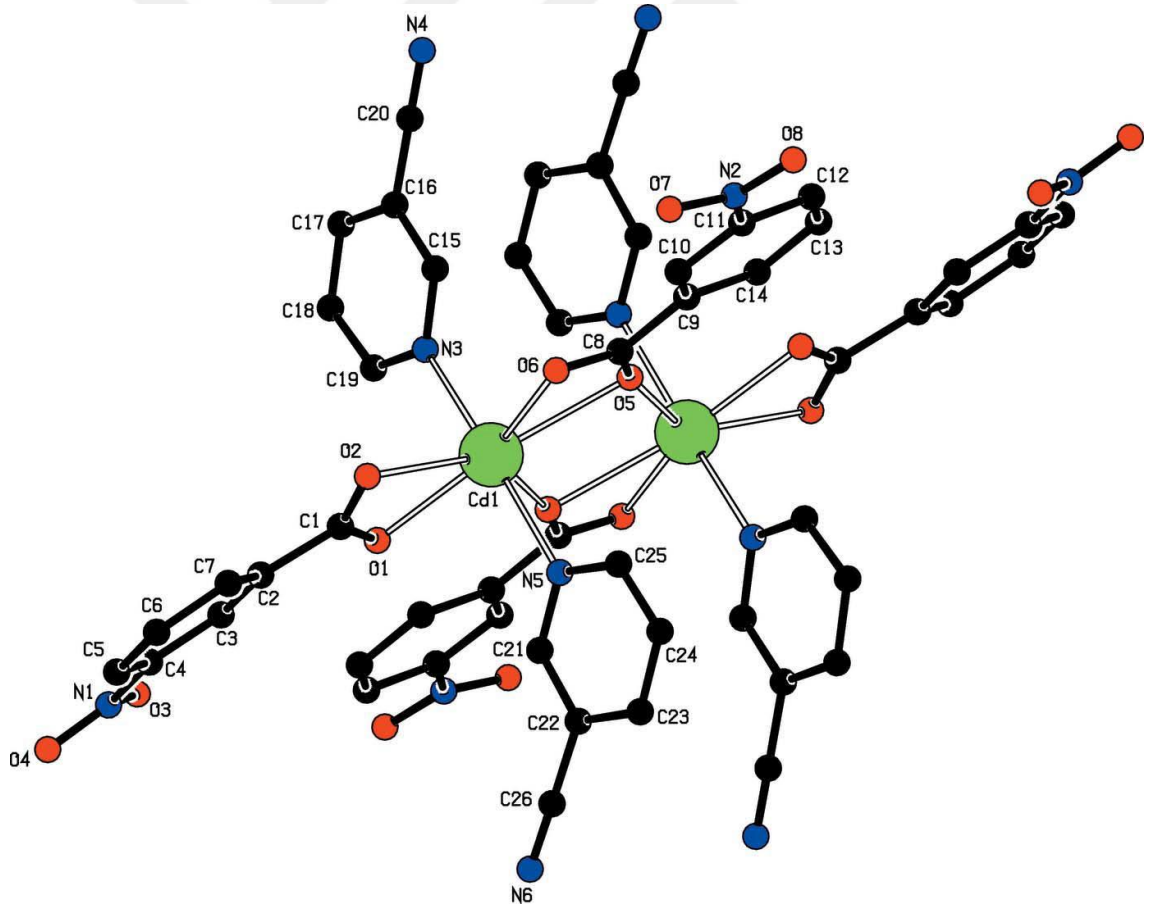
I kompleksinin kristal yapısında asimetrik birimi bir Cd^{II} atomu, iki adet 3-nbz anyonu ve iki adet 3-pkn ligandı içerir (Şekil 44).



Şekil 44. **I** kompleksinin asimetrik birimi [60]

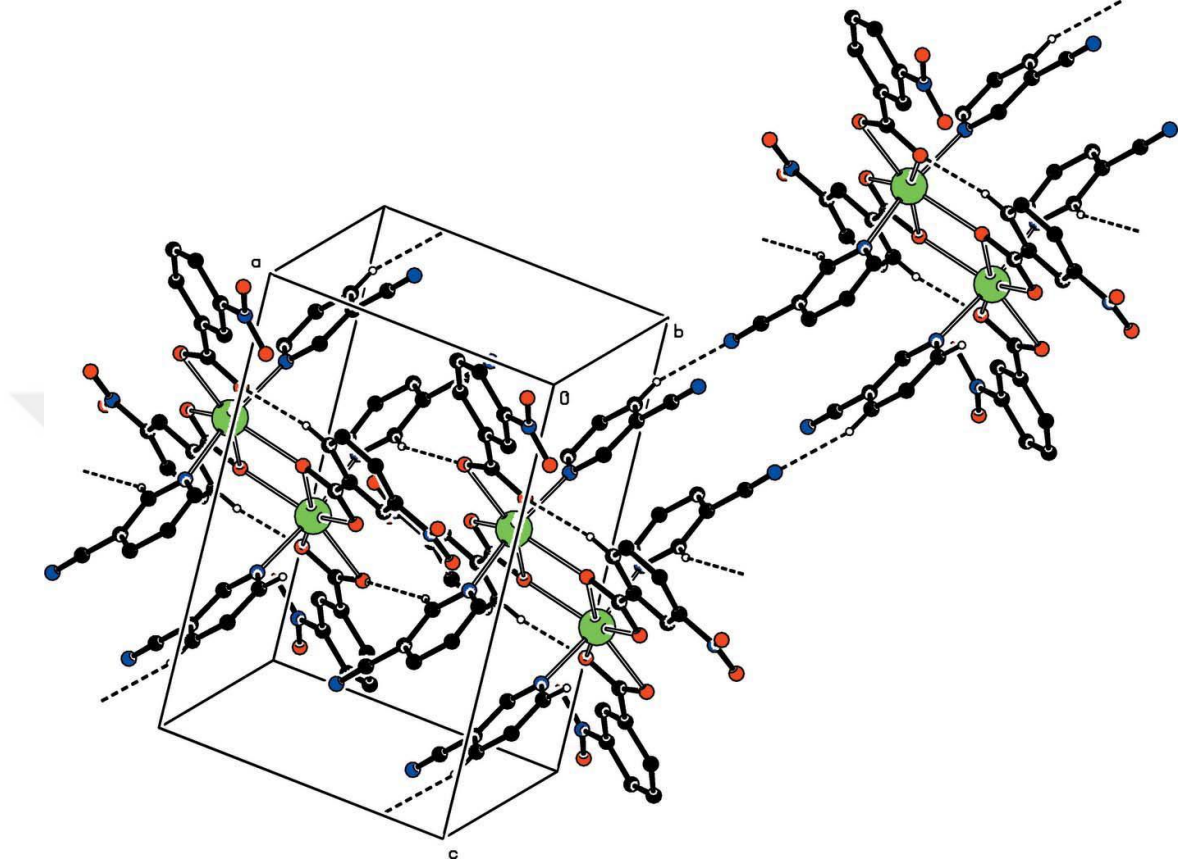
İki 3-pkn ligandı piridin azot atomu vasıtasıyla monodentat modundayken, her iki 3-nbz anyonu karboksil oksijen atomlarını kullanarak bidentat ve tridentat rolünü oynarlar. Simetri merkezli iki çekirdekli **I** molekülü inversiyon simetri sayesinde oluşuyor. Kadmiyum atomları bir 3-nbz anyonunun köprü karboksilat oksijenleri (O5 ve O6) ve onun simetrik eşdeğeri (simetri kodu: (i) $-x, -y+1, -z+1$) vasıtasıyla birleşiyorlar. 3-nbz anyonu bir kadmiyum atomunu şelatlamakla birlikte bu atomla diğer kadmiyum atomu arasında köprü rolünü oynar (Şekil 45). Dolayısıyla, her bir kadmiyum atomu üç adet 3-nbz anyonu ve iki 3-pkn ligandı ile çevrelidir. Kadmiyum atomunun genel koordinasyon çevresi bir köprü/şelat oluşturan 3-nbz anyonu (O5, O5ⁱ ve O6), bir şelat

oluşturan 3-nbz anyonu (O1 ve O2) ve iki 3-pkn molekülünden (N3 ve N5) ibaret olup, bozulmuş beş köşeli bipiramit görünümündedir. Üç 3-nbz anyonunun beş karboksilat oksijen atomları (O1, O2, O5, O5ⁱ ve O6) Cd²⁺ iyonu etrafında ortalama Cd – O 2.42 Å uzaklığında (Çizelge 11) beş köşeli çevre oluşturuyorlar. Kadmiyum atomunun koordinasyon geometrisi bozulmuş beş köşeli bipiramide, iki 3-pkn molekülünün N3 ve N5 azot atomları (Cd – N 2,3186 (17) и 2,3435 (17) Å) ile tamamlanıyor (Çizelge 11, Şekil 45). Cd1 atomu O1/O2/C1 düzleminde 0,1225 (1) Å yukarıda, O5/O6/C8 düzleminde ise 0,0326 (1) Å aşağıda yerleşmektedir. İki çekirdekli molekülde Cd1 ... Cd1ⁱ mesafesi 3,9360 (15) Å'dir. Karboksil gruplarında C – O bağ uzunluklarının yakınlığı (C1 – O1 [1.264 (3) Å], C1 – O2 [1.241 (3) Å], C8 – O5 [1.256 (3) Å] и C8 – O6 [1.253 (3) Å] bu bağların delokalize olduklarına işaret ediyor. O1 – Cd1 – O2 и O5 – Cd1 – O6 bağ açıları da, uygun olarak 54,33 (5) и 53,47 (5)°, kısadırlar.



Şekil 45. I kompleksinin molekül yapısı [60]

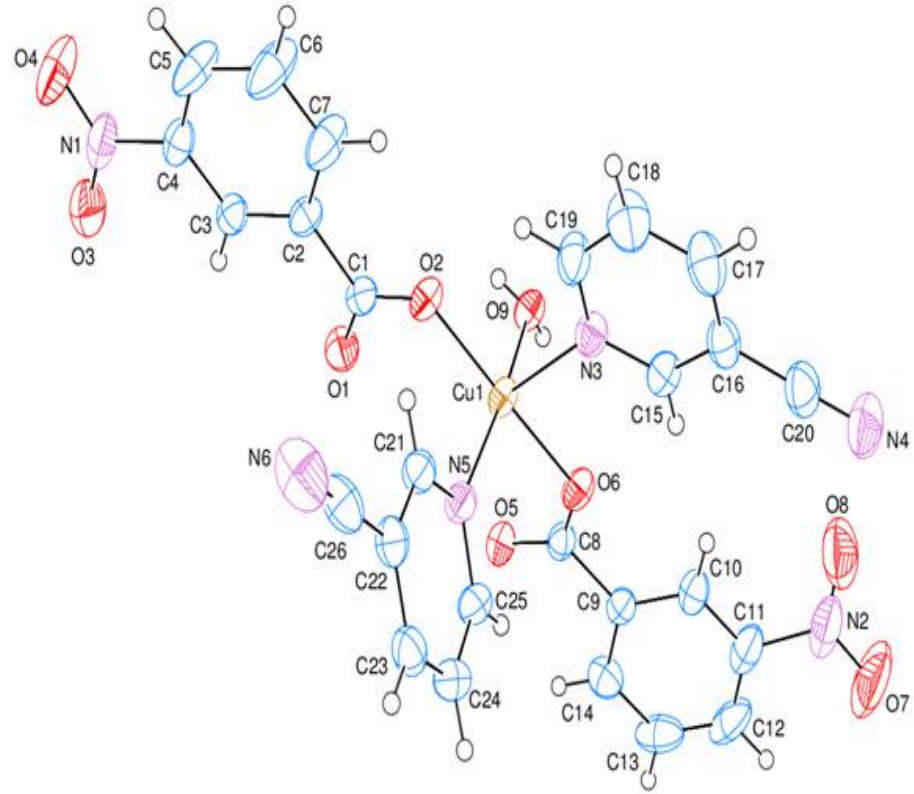
Molekül dahili C – H_{pkn} ... O_{COO} ve C – H_{nbz} ... O_{COO} hidrojen bağları 3-nbz ve 3-pkn ligantlarını karboksilat oksijen atomlarına bağlıyorlar (Çizelge 14, Şekil 46).



Şekil 46. I kompleksinde hidrojen bağları [60]

II kompleksinin kristal yapısında asimetric birim Şekil 47’de verilmiştir. Kompleks tek çekirdekli olup, merkezi atomun koordinasyon çevresi tetragonal piramittir. Bakır atomu iki 3-nbz anyonunun iki karboksilat oksijen atomu (Cu – O 1.931 (2) ve 1.941 (2) Å), iki 3-pkn molekülünün iki piridin azot atom (Cu – N 2.302 (3) ve 2.080 (3) Å) ve bir su molekülü (Cu – OH₂ 2.005 (3) Å) ile koordine olunmuştur (Şekil 47).

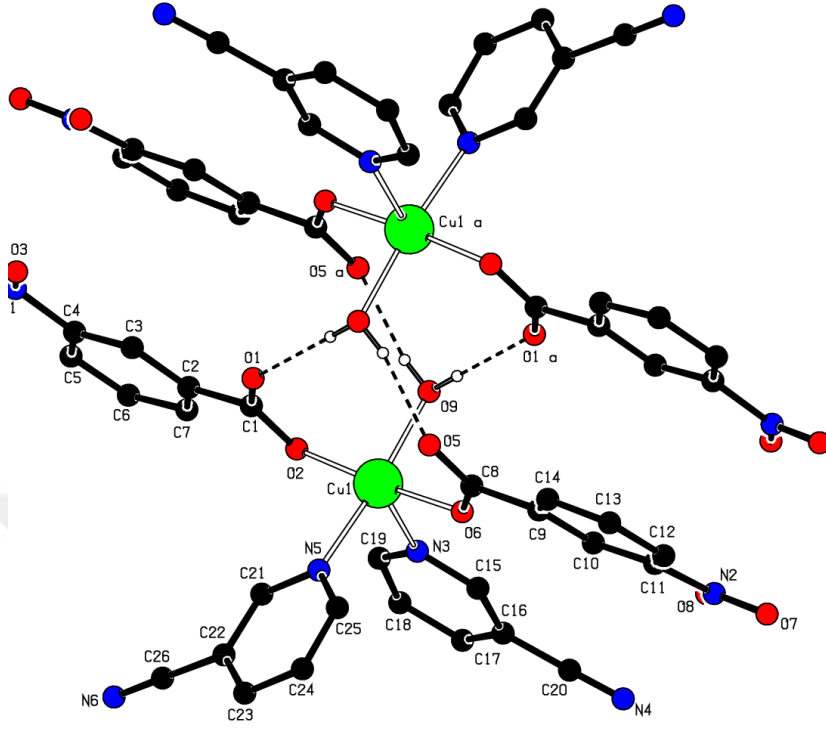
Koordinasyona dahil olmuş su molekülleri ile komşu kompleks molekülün [Simetri kodu: (i) $-x, -y+1, -z+1$] koordinasyona dahil olmayan karboksilat oksijen atomları arasında (O9—H91...O1ⁱ 2.728 (4) Å ve O9—H92...O5ⁱ 2.722 (4)Å) vuku bulan hidrojen bağları (Şekil 48, Çizelge 14) sayesinde dimer oluşuyor (Şekil 48).



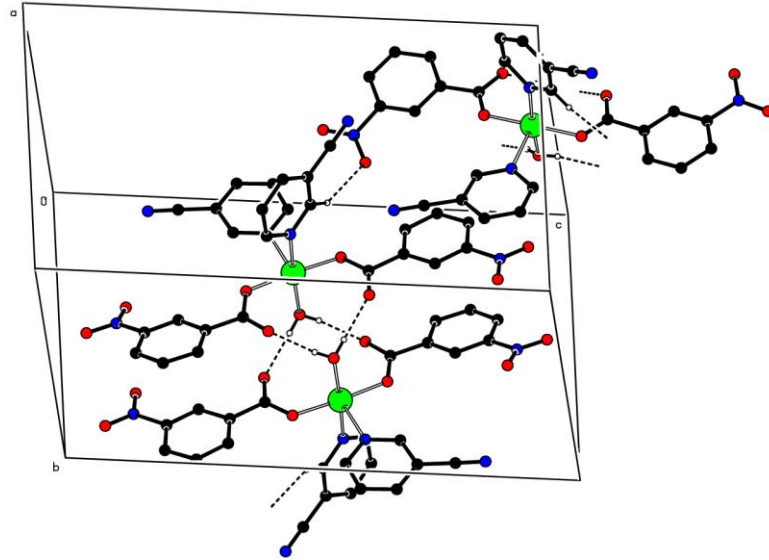
Şekil 47. II kompleksinin asimetric birimi

Bu dimer moleküller C – H_{pkn} ... O_{nitro} hidrojen bağları (C21—H21...O8ⁱⁱ 3.218 (7) Å; simetri kodu: (ii) $x-1/2, -y-1/2, z-1/2$) vasıtasıyla bağlanarak süpramoleküler yapı oluşturuyorlar (Şekil 49, Çizelge 15).

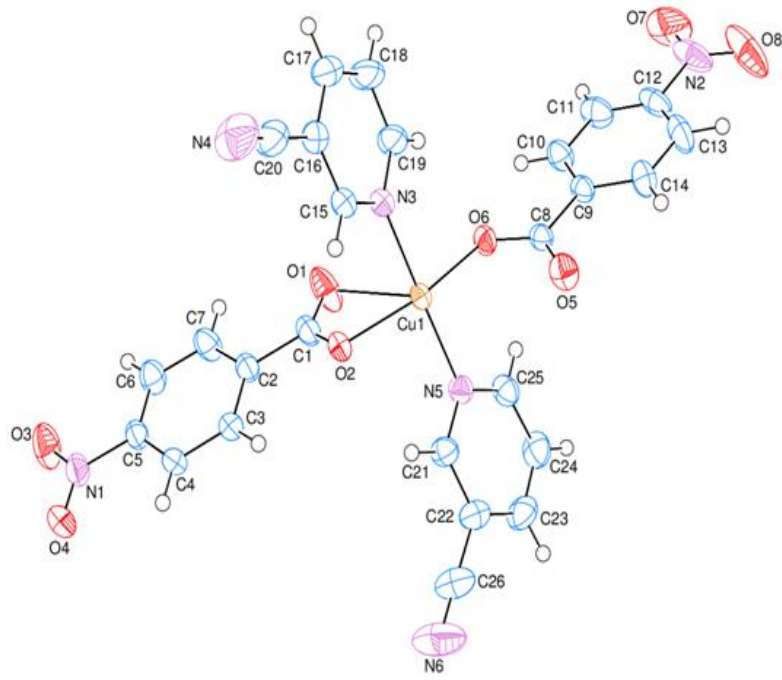
Asimetric birimi Şekil 50’de verilen V kompleksi iki çekirdekli olup bakır(II) atomları iki 3-nbz anyonunu karboksilat gruplarının köprü oluşturmasıyla (Cu1—O5ⁱ 2.3027 (12) Å ve Cu1—O6 1.9472 (11) Å; simetri kodu (i) $-x, -y+1, -z+1$) bir birine bağlanıyorlar (Şekil 51). 3-nbz anyonlarından diğeri ise bakır(II) atomu ile şelat oluşturuyor (Cu1—O2 1.9592 (11) Å). Her bakır(II) atomu iki 3-pkn molekülünün hetero-azot atomuyla koordine olunuyor (Cu1—N3 2.0484 (14) Å ve Cu1—N5 2.0471 (14) Å; N5—Cu1—N3 175.00 (6)°).



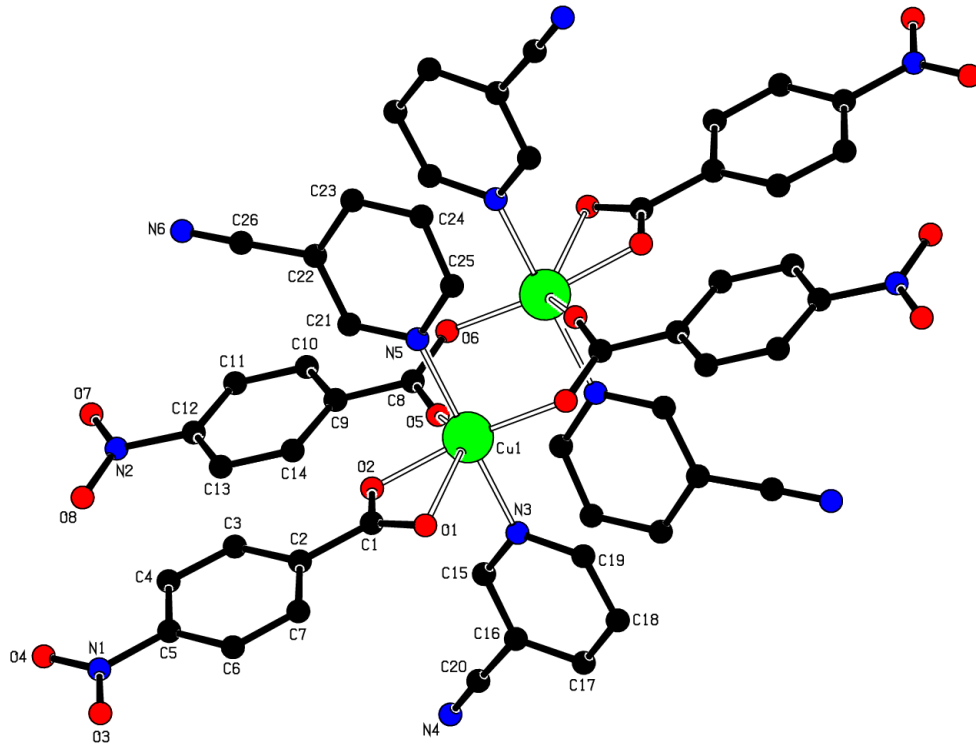
Şekil 48. II kompleksinin molekül yapısı



Şekil 49. II kompleksinde hidrojen bağlar

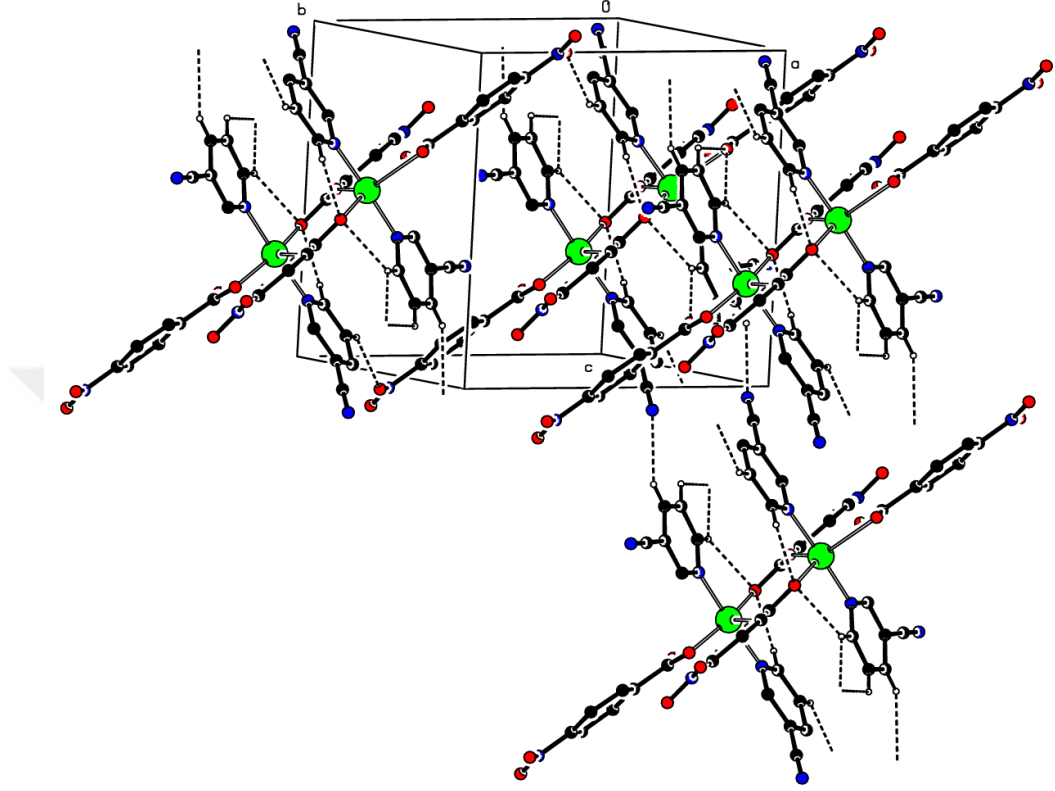


Şekil 50. V kompleksinin asimetric birimi



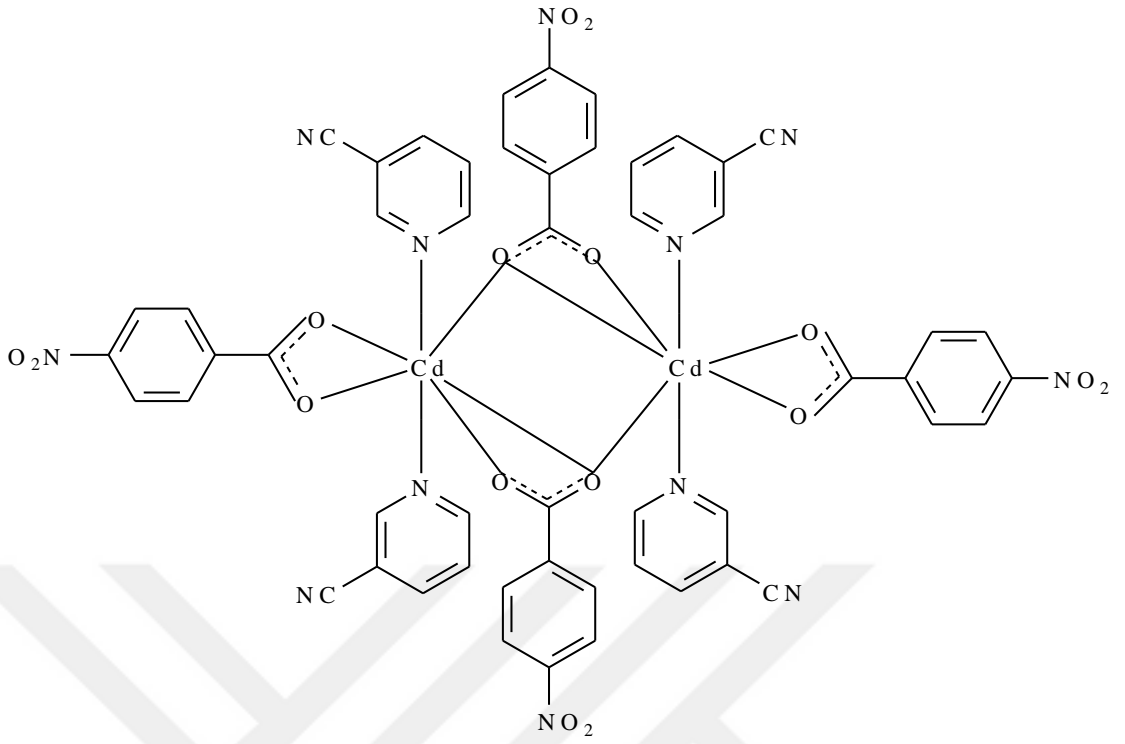
Şekil 51. V kompleksinin molekül yapısı

$C - H_{pkn} \dots O_{nitro}$, $C - H_{pkn} \dots O_{COO}$, $C - H_{pkn} \dots N_{CN}$ hidrojen bağları dimer moleküllerini süpramoleküler yapıda birleştiriyor (şekil 52).

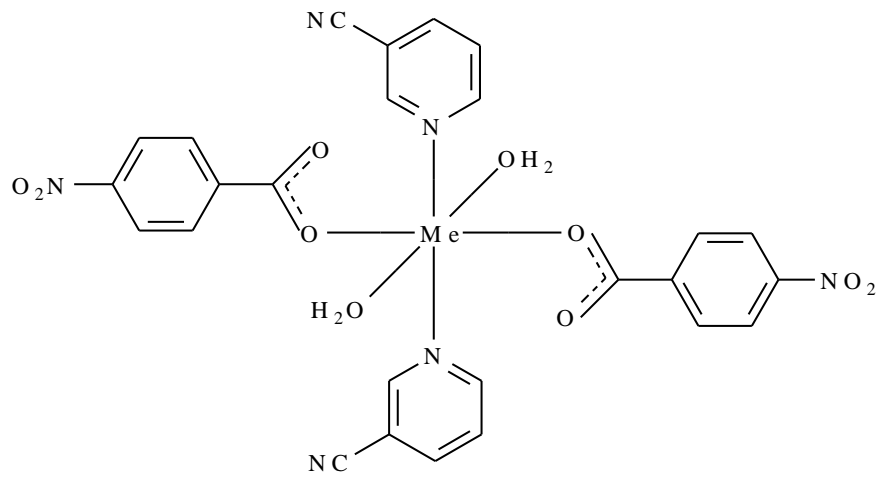


şekil 52. V kompleksinin kristal yapısı

I, II ve V nolu komplekslerin yapılan analiz sonuçlarından ve verilen literatürlerden yola çıkılarak III, IV, VI nolu komplekslerin moleköl diyagramları çizilmiştir (şekil 53, 54).



Şekil 53. III kompleksinin molekül diyagramı



Şekil 54. IV ve VI komplekslerinin molekül diyagramı (Me = Co, Ni)

KAYNAKLAR

- [1]. Thampidas, V.S., Radhakrishnan, T. and Pike, R.D., (2008). Aqua{2,2-[ethane-1,2-diylbis (nitrilomethylidyne)] diphenolato}(3-nitrobenzoato) manganese(III). *Acta Crystallographica*, E64, 990-203.
- [2]. Cechova, D., Martišková, A., Padelkova, Z., Gal'a, L., Dihan, L., Valigura, D., Valko, M., Boca, R. and Moncol, J., (2014). Manganese (II) one-dimensional coordination polymers with nitrobenzoato or nitrosalicylato bridges: Syntheses, crystal structures, and magnetic properties. *Polyhedron*, 79, 129-137
- [3]. Zhang, Y.L., Liu, T. L., Sun, S. J., Li, J. H. and Wu, S. Q., (2010). Diaquabis(3-nitrobenzoato-kappa O-1)bis[1H-5-(3-pyridyl)-3-(4-pyridyl)-1H-1,2,4-triazole-kappa N-5]cobalt(II) dihydrate. *Acta Crystallographica*, E66, m1588-u990
- [4]. Chiang, P.H., Hsu, S.C. and Lin, C.H., (2009). Poly[bis(mu(2)-4,4'-bipyridine)bis(3-nitrobenzoato)cobalt(II)]. *Acta Crystallographica Section*, E65, m1302-m1303.
- [5]. Qi, X.L., (2009). Poly[(3-nitrobenzoato)(mu(3)-1,2,4-triazolato)cobalt(II)]. *Acta Crystallographica*, E65, m134-u222.
- [6]. Hsu, S.C., Lo, S.H., Kao, C.C. and Lin, C.H., (2011). Poly[bis(mu(2)-4,4'-bipyridine)bis(3-nitrobenzoato)nickel(II)]. *Acta Crystallographica*, E67, m65-u736.
- [7]. Tang, L., Wang, J.J., Fu, F., Wang, S.W. and Liu, Q.R., (2016). A threefold interpenetrated two-dimensional zinc(II) supramolecular architecture based on 3-nitrobenzoic acid and 4,4'-bipyridine. *Acta Crystallographica*, C72, 128-130.
- [8]. Lu, Y.B., Jian, F.M. and Jin, S., (2013). The syntheses and structures of two new Zn (II) complexes based on 3-nitrobenzoato ligand. In *Environmental Protection and Resources Exploitation*. Liu, Z., Dong, x. And Liu, Q. (eds), Guangzhou, Peoples R China, Pts. 1-3, 2671-2674.
- [9]. Li, J.H., Nie, J.J. and Xu, D.J (2009). Bis(3-hydroxypyridine-kappa N)bis(3-nitrobenzoato-kappa O)zinc(II). *Acta Crystallographica*, E65, m927-u994.
- [10]. Yin, H.D. and Wang, Q.B., (2005). Bis(m-nitrobenzoato)bis(pyridine)zinc(III). *Applied Organometallic Chemistry*, 19(1), 203.

- [11]. Li, Y.G., Wang, M., Zeng, L.B., You, Z.L. and Zhu, H.L., (2005). μ -piperidine- κ -N-2:N'-bis[(3-nitrobenzoato- κ -O)silver(I)] monohydrate. *Acta Crystallographica*, E61, 667-668.
- [12]. Zheng S.L., Li, W., Yang, G., Zhu, H.G. Ye, B.H. and Chen, X.M., (2002). The effect of solvent on isomer formation. Synthesis and crystal structures of Cd-II complexes with 3-nitrobenzoate and thiourea. *Australian Journal of Chemistry*, 55(9), 611-614.
- [13]. Yip, F.W., Teoh, S.G., Yamin, B.M. and Ng, S.W., (2010). (Methanol- κ -O)(2-methyl-3-nitrobenzoato- κ -O)triphenyltin(IV). *Acta Crystallographica*, E66, 1164-1165.
- [14]. Xiong, L.Q. and Qi, C.M., (2007). Bis(μ -3-nitrobenzene-1,2-dicarboxylato)- κ -O-8(1),O2:O2,O-3;O-3,O2:O2,O-1-bis[triaqua(2carboxy-3-nitrobenzoato- κ -O-2,O')] lanthanum(III) dihydrate. *Acta Crystallographica*, C63, 10-12.
- [15]. Morgant, G., D'Angelo, J., Desmaële, D., Dichi, H., Sghaier, Mehrez., Fraisse, B., Retailleau, P., Burumas, V., Fiallo, M.M.L. and Tomas, A., (2008). Crystal structures of two (3-hydroxy-4-nitrobenzoato) complexes of magnesium(II): Ionic entities stabilized by stacking interactions and extensive hydrogen bonding. *Polyhedron*, 27, 2097-2104
- [16]. Srinivasan, B.R., Sawant, J.V., Nather, C. and Bensch, W., (2007). Synthesis, spectroscopy and supramolecular structures of two magnesium 4-nitrobenzoate complexes. *Journal of Chemical Sciences*, 119(3), 243-252.
- [17]. Srinivasan ,B.R., Sawant, J.V. and Raghavaiah, P., (2006). Synthesis, spectroscopy, thermal and X-structure studies of a seven coordinated hydrated Ca(II)-para-nitrobenzoate complex showing mono and bidentate carboxylate ligation. *Indian Journal of Chemistry Section A-Inorganic Bio-Inorganic Physical Theoretical & Analytical Chemistry*, 45(11), 2392-2399.
- [18]. Arslantas A., Kadir-Devrim, A. and Necefoğlu, H., (2007). DNA-binding study of tetraaqua-bis(p-nitrobenzoato) cobalt(II) dihydrate complex: $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{p-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *International Journal of Molecular Sciences*, 8, 564-571.
- [19]. Hokelek, T. and Necefoğlu, H., (1998). trans-diaquabis(nicotinamide-N')bis(4-nitrobenzoato-O)cobalt(II). *Acta Crystallographica*, C54, 1242-1244.

- [20]. D'Angelo, J., Morgant, G., Desmaële, D., Sghaier, M., Dichi, M., Fraisse, B., Burumas, V., Fiallo, M.M.L. and Tomas, A., (2011). Tetraqua-bis(3-hydroxy-4-nitrobenzoato) Co(II) and Ni(II) complexes and diaqua-bis(2-hydroxy-4-methoxybenzoato) Zn(II) complex: crystal structure and thorough metal-coordination investigation. *Journal of Coordination Chemistry*, 64(17), 3110-3122.
- [21]. Xu, T.G. and Xu, D.J., (2004). Diaquabis(1H-imidazole-kappa N-3)bis(4-nitrobenzoato-kappa O)cobalt(II). *Acta Crystallographica*, E60, 1131-1133.
- [22]. Srinivasan, B.R. and Sawant, S.C., (2004). More insight into the crystal structure of $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(4\text{-nba})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4-nba=para-nitrobenzoate): An unprecedented hydrogen bonded supramolecular network. *Indian Journal of Chemistry*, 43A, 1066-1075.
- [23]. Nadzhafov, G.N., Shnulin, A.N. and Mamedov, Kh.S., (1981). Crystal and Molecular-Structure of Di-(Para-Nitrobenzoato)Tetraquocobalt(II) Dihydrate. *Zhurnal Strukturnoy Khimii*, 22(6), 124-128.
- [24]. Sharma, R.P., Sharma, R., Bala, R., Karaghiosoff, K., Klapötke, T.M. and Suter, M., (2006). Synthesis, characterization and X-ray structure of trans-[(nitro)bis(ethylenediamine)(p-nitrobenzoato)cobalt(III)][p-nitrobenzoate center dot p-nitrobenzoic acid]. *Journal of Coordination Chemistry*, 59(6), 651-662
- [25]. Qu, Y., Liu, Z.D., Zhu, H.L. and Tan, M.Y., (2004). Hexaaquanickel(II)bis(p-nitrobenzoate) dihydrate. *Acta Crystallographica*, E60, 1306-1307.
- [26]. Srinivasan, B.R., sawant, J.V. and Raghavaiah, P., (2009). On the distorted {NiN₆} octahedron in hexakis(imidazole)nickel(II) bis(4-nitrobenzoate) dihydrate. *Indian Journal of Chemistry*, 48A, 181-188.
- [27]. Hökelek, T., Budak, K. and Necefoğlu, H., (1997). Trans-diaquabis(N,N-diethylnicotinamide-N¹)bis(4-nitrobenzoato-O)copper(II). *Acta Crystallographica*, C53, 1049-1051.
- [28]. Song, S.T., Cui, J.Y., Li, Zhen. and Nie, F.M., (2013). Crystal structure of bis(acetonitrile-kappa N)-tetrakis-mu-(p-nitrobenzoato-kappa O-2:O')copper(II)-(Cu-Cu), $\text{Cu}_2(\text{p-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_4(\text{CH}_3\text{CN})$. *Zeitschrift für Kristallographie-New Crystal Structures*, 228, 199-200.

- [29]. Hu, F.L., Yin, X.H., Feng, Y., Mi, Y. and Zhang, Z.Z., (2009). Diaqua(5-methyl-1H-pyrazole-3-carboxylato)(4-nitrobenzoato)copper(II). *Acta Crystallographica*, E65, m210-u851.
- [30]. Qu, Y. And Peng, J.J., (2006). Tetraamminebis(4-nitrobenzoato-kappaO)copper(II). *Acta Crystallographica*, E62, 952-953.
- [31]. Lin, Z.D. and Lu, J.Y., (2004). The infinite one-dimensional polymer catena-poly[[aquabis(p-nitrobenzoato-kappaO)copper(II)]-mu-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane-kappaN-2:N']. *Acta Crystallographica*, E60, 1798-1800.
- [32]. Kristiansson, O. and Tergenius, L.E., (2001). Structure and host-guest properties of the nanoporous diaquatetrakis(p-nitrobenzoato)dicopper(II) framework, *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions*. 9, 1415-1420.
- [33]. Usubaliev, B.T., Shnulin, A.N., Musaev, F.N. and Mamedov, Kh.S., (1982). Molecular and Crystal-Structure of Tetra-Aquabis(Pyridine)-Tetra(Para-Nitrobenzoato)Dicopper(II). *Zhurnal Strukturnoy Khimii*, 23(5), 124-129.
- [34]. Arslantas, A., Necefoğlu, H. and Sozmen, M., (2010). Studies on Oxidative Cleavage Activity and DNA-Binding of Zinc Complexes with Diaquabis(N,N-diethylenicotinamide) bis(salicylato) and Diaquabis(N,N-diethylnicotinamide)bis(4-nitrobenzoato). *Asian Journal of Chemistry*, 22(10), 7648-7654.
- [35]. Necefoglu, H., Clegg, M. and Scott, A.J., (2001). Diaquabis(4-nitrobenzoato)zinc(II): a redetermination. *Acta Crystllographica*, E57, 472-474.
- [36]. Yin, H.D. and Xing, J., (2004). Bis(4-nitrobenzoato)bis(pyridine) zinc(II). *Applied Organometallic Chemistry*, 18(9), 482-482.
- [37]. Odoko, M., İse, T. and Okabe, N., (2007). Catena-poly[[bis(mu 2-4-methylbenzoato-kappa O-2:O') disilver(I)(Ag-Ag)]-mu(2)-di-2-pyridylamine-kappa(2)N2:N2'] and catena-poly [[(di-2-pyridylamine-kappaN-2)(mu(2)-4-nitrobenzoato-kappaO-2:O') disilver (I) (Ag-Ag)]-mu(3)-4-nitrobenzoato-kappa O-3:O:O']. *Acta Crystallographica*, C63, 22-26.
- [38]. You, Z.L., Wang, Z.M., Zou, Y. and Zhu, H.L., (2005). catena-poly[[silver(I)-mu-propane-1,3-diamine-kappa N-2:N']bis(4-nitrobenzoato-kappa O)argentate(I)]. *Acta Crystallographica*, E61, m6-m8.

- [39]. Zhu, H.L., Zhang, X.M., Yu, Q. and Wang, D.Q., (2003). Crystal structure of aqua-bis(4-nitrobenzoato)disilver(I), $\text{Ag}_2(\text{C}_7\text{H}_4\text{NO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})$. *Zeitschrift für Kristallographie-New Crystal Structures*, 218, 251-252
- [40]. Chen, S.H., Zhu, H.L., Pan, Y.J., Wang, X.J. and Wang, D.Q., (2003). Crystal structure of 1,2-ethylenediaminesilver(I) bis(4-nitrobenzoato)-silver(I), $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{Ag}_2\text{N}_4\text{O}_8$. *Zeitschrift für Kristallographie-New Crystal Structures*, 218, 301-302
- [41]. You, Z.L., Zhu, H.L. and Liu, W.S., (2004). A silver(I) complex with Ag center dot dot center dot Ag interactions: diamminesilver (I) *p*-nitrobenzoate, *Acta Crystallographica*. E60, m1903-m1905.
- [42]. Zhang, R.W., Wang, L.L. and Zhao, X.J., (2009). Aquabis(4-nitrobenzoato)-kappa O-2,O';kappa O-(piperidinium-4-carboxylato-kappa O-2,O')cadmium(II). *Acta Crystallographica* E65, 664-668.
- [43]. Lin, S., Wang, G.Y., Fang, X.N., Deng, R.H. and Lu, Z.Q., (2006). Bis(4-nitrobenzoato)bis(trimethylsilylmethyl)tin(IV). *Acta Crystallographica*, E62, 128-129.
- [44]. Howie, R.A., Wardell, J.L, Wardell, S.M.S.V. and Cox, P.J., (2000). (*p*-Nitrobenzoato)triphenyltin at 298 K. *Acta Crystallographica*, C56, 179-180.
- [45]. Srinivasan, B.R., Shetgaonkar, S.Y., Sawant, J.V. and Raghavaiah, P., (2008). Synthesis, X-ray structure and properties of a calcium(II) coordination polymershowing $\mu_2\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1$ and $\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^1$ coordination modes of 4-nitrobenzoate. *Polyhedron*, 27, 3299-3305.
- [46]. Kubiak, R., Jancjak, Z. and Sledz, M., (2002). Crystal structured of 2- and 3-cyanopyridine. *Journal of Mololecular Structure*, 610, 59-64 .
- [47]. Kazuma, Gotoh. Ishida, H., (2009). Pyridine-3-carbonitrile–chloranilic acid–acetonitrile (2/1/2). *Acta Crysrtallogaphica*, E65, 1600-5368.
- [48]. Goher M.A.S., Mautner, F.A., Abu-Youssef, M.A.M., Hafez, A.K., Badr, A.M.A. and Gspan, C., (2003). Structural characterization of one-, two-, and three-dimensional polymeric complexes assembled by cadmium (II) pseudohalides and some pyridine ligands Via covalent bonds and hydrogen bonds. *Polyhedron*, 22, 3137–3143

- [49]. Galet, A., Munoz, M.C. and Real, J.A., (2006). {Fe(3CNpy)₂}[Cu(3CNpy)(μ-CN)₂]₂: a one-dimensional cyanide-based spin-crossover coordination polymer. *Inorganic Chemistry*, 45(12), 4583-4585.
- [50]. Kapoor, S., Kour, R., Sachar, R., Kant, R., Gupta, V.K. and Kpoor, K., (2011). Bis(O-ethyl dithiocarbonato-κ²S,S')bis-(pyridine-3-carbonitrile-κN¹)nickel(II). *Acta Crystallographica*, E68, 1600-5368.
- [51]. Dong, Y.B., Smith, M.D., Layland, R.C. and Loya, H.C.Z., (1999). Reactions of Cu(hfacac)₂ · H₂O (hfacac =hexafluoroacetylacetonate) with bidentate ligands. Preparation, characterization, and X-ray structures of the molecular complexes Cu(hfacac)₂(pyraz_{ne})₂ and Cu(hfacac)₂(3-cyanopyridine)₂ and the one-dimensional coordination polymers Cu(hfacac)₂(1,2-bis(4-pyridyl)ethane) and Cu(hfacac)₂(4,4'-trimethylene_{pyridine}). *Inorganic Chemistry*, 38(22), 5027-5033.
- [52]. Du, M., Zhao, X.J., Batten, S.R. and Ribas, J., (2005). From 1-D coordination polymers to 3-D hydrogen-bonding networks: Crystal engineering and magnetism of Cu-II-dca-cyanopyridine supramolecular systems (dca=d_{cyanam_{de}}, N(CN)₂(-)). *Crystal Growth & Design*, 5(3), 901-909.
- [53]. Reza, Ghiasi., (2010). Dibromidobis(pyridine-3-carbonitrile-κN¹)zinc(II). *Acta Crystallographica*, E67, 1600-5368.
- [54]. Reza, Ghiasi., (2011). Dibromidobis(pyridine-3-carbonitrile-κN¹)mercury(II). *Acta Crystallographica*, E68, 1600-5368.
- [55]. Du, M., Wang, Q. and Wang, Y., (2006). Metal dicyanamide layered coordination polymers with cyanopyridine co-ligands: Synthesis, crystal structures and magnetism. *Journal of Solid State Chemistry*, 179, 3926–3936.
- [56]. Lin, P., Henderson, R.A., Harrington, R.W., Clegg, W., Wu, C.D. and Wu, X.T., (2004). New 1-and 2-dimensional polymeric structures of cyanopyridine complexes of Ag-I and Cu-I. *Inorganic Chemistry*, 43(1), 181-188.
- [57]. Li, X.H., Wu, H.Y. and Hu, J.G., (2004). Poly[[*trans*-dibromocopper(II)]-di-μ-3-pyridinecarbonitrile-κ⁴N¹:N³]. *Acta Crystallographica*, E60, m1533-m1535.
- [58]. Patel, A.B., Chikhaliya, K.H. and Kumari, P., (2014). An efficient synthesis of new thiazolidin-4-one fused s-triazines as potential antimicrobial and anticancer agents. *Journal of Saudi Chemical Society*, 18, 646–656.

- [59]. Chen, W.T., Luo, Z.G., Xu, Y.P., Luo, Q.Y. and Liu, J.H., (2011). Syntheses, structures and photoluminescence of a series of transition metal-cyanopyridine polymers. *Journal of Chemical Research*, 4, 253-256.
- [60]. Hokelek, T., Akduran, N., Özen, A., Uğurlu, G. And Necefoğlu, H., (2017). Crystal structure of bis(μ -3-nitrobenzoato)- κ^3 O,O :O; κ^3 O:O,O-bis[bis(3-cyanopyridine- κ N1)(3-nitrobenzoato- κ^2 O,O)cadmium], *Acta Crystallographica*, E73, 413–416.



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Azer ÖZEN

Doğum Yeri: KARS

Doğum Tarihi: 25.05.1989

Medeni Hali: Bekar

Yabancı Dili: İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise: Alpaslan Lisesi - 2007

Lisans: Kafkas Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü – 2014

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

Yayımları

Crystal structure of bis(μ -3-nitrobenzoato)- κ^3 O,O :O ; κ^3 O :O,O -bis[bis(3-cyano-pyridine- κ N¹)(3- nitrobenzoato- κ^2 O,O)cadmium]