

KAFKAS ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI

**ÇİNKO *p*-FLORO ve *p*-BROMOBENZOATLARIN NİKOTİNAMİD,  
İZONİKOTİNAMİD ve *N,N'*-DİETİLNİKOTİNAMİD KOMPLEKSLERİNİN  
SENTEZİ ve ÖZELLİKLERİ**

Kimyager Songül EDEBALI  
YÜKSEK LİSANS TEZİ

DANIŞMAN  
Prof. Dr. Hacali NECEFOĞLU

EYLÜL – 2007

KARS

Songül EDEBALI'nın Yüksek Lisans Tezi olarak hazırladığı “Çinko *p*-Floro- ve *p*- Bromobenzoatların Nikotinamid, İzonikotinamid ve N,N'-Dietilnikotinamid Komplekslerinin Sentezi ve Özellikleri” adlı bu çalışma yapılan tez savunması sınavı sonunda jüri tarafından Lisansüstü Eğitim Öğretim Yönetmeliği uyarınca değerlendirilerek oy.....ile kabul edilmiştir.

...../...../.....

Adı-Soyadı

İmza

Başkan : Prof. Dr. Hacali NECEFOĞLU

Üye : Prof. Dr. Vahit ALİŞOĞLU

Üye : Doç. Dr. Refik ABDULLAYEV

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

Prof. Dr. Vahit ALİŞOĞLU

Enstitü Müdürü

## ÖNSÖZ

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

Tezde Çinko *p*-florobenzoat Nikotinamid, İzonikotinamid ve N,N'-Dietilnikotinamid, Çinko *p*- bromobenzoat Dietilnikotinamid Kompleksi, Çinko(II) *p*-bromobenzoat olmak üzere beş yeni kompleks sentezlenmiş ve bileşimleri elemental analiz, TG ve DTA, TGA ve IR spektroskopisi ile belirlenmiştir.

Bu çalışmanın bütün aşamalarında yardım ve desteğini esirgemeyip bana yol gösteren, değerli hocam ve tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Hacali NECEFOĞLU'na;

Çalışmamın çeşitli aşamalarında yardımlarını esirgemeyen arkadaşım, Arş. Gör. Füreya Elif ÖZTÜRKKAN'a

Hayatım boyunca bana her konuda güvenen ve destekleyen değerli anneme, babama ve arkadaşlarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Haziran 2007

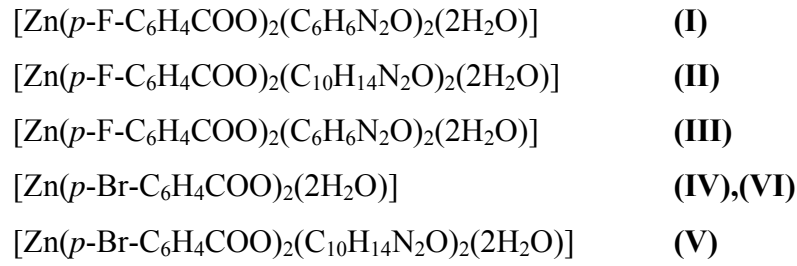
Songül EDEBALI

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖNSÖZ.....	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
ÖZET.....	V
ABSTRACT.....	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VII
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	X
KISALTMALAR.....	XI
1. GİRİŞ.....	1
2. <i>p</i> -FLORO ve <i>p</i> -BROMOBENZOİK ASİDLERİN METAL KOMPLEKSLERİ.....	2
3. NİKOTİNAMİD, İZONİKOTİNAMİD VE N,N'- DİETİLNİKOTİNAMİD.....	12
3.1. Nikotinamid, İzonikotinamid ve N,N'-Dietilnikotinamidin Biyolojik Önemi.....	14
4. NİKOTİNAMİD, İZONİKOTİNAMİD VE DİETİLNİKOTİNAMİDİN METAL KOMPLEKSLERİ.....	15
5. MATERYAL VE METOD.....	36
5.1. Sentez.....	36
5.2. Metod.....	37
5.2.1. Elemental Analiz.....	37
5.2.2. Infrared Spektrum.....	37
5.2.3. Termik Analiz.....	37
6. BULGULAR.....	39
6.1. Elemental Analiz.....	39
6.2. Infrared Spektrum.....	39
6.3. Termik Analiz.....	39
7. SONUÇ VE TARTIŞMA.....	51
8. KAYNAKLAR.....	57
ÖZGEÇMİŞ.....	64

## ÖZET

Çinko *p*-florobenzoat nikotinamid, izonikotinamid ve N,N'-dietilnikotinamid, Çinko *p*-bromobenzoat N,N'-dietilnikotinamid ve Çinko *p*-bromobenzoat olmak üzere beş kompleksi ilk defa sentezlenmiştir.

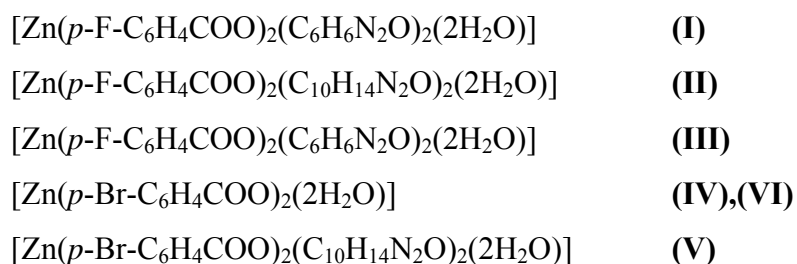


Çinko *p*-florobenzoat nikotinamid, izonikotinamid ve N,N'-dietilnikotinamid, Çinko *p*-bromobenzoat N,N'-dietilnikotinamid oranlarının 1:2:2 oldukları bulunmuştur. Kompleksler oktahedral geometriye sahiptirler. Çinko *p*-bromobenzoat da ise metal ligand oranı 1:2 olarak belirlenmiştir.

Zn(II) *p*-florobenzoat Nikotinamid/izonikotinamid/N,N'-Dietilnikotinamid içeren kompleksler için susuzlaşma sıcaklıkları **II<I<III** şeklindedir. Zn(II) *p*-florobenzoat N,N'-Dietilnikotinamid ve Zn(II) *p*-bromobenzoat N,N'-Dietilnikotinamid kompleksleri için susuzlaşma sıcaklıkları ise **II<V** olarak belirlenmiştir. Komplekslerin kararlılık sıralaması ise Zn(II) *p*-florobenzoat Nikotinamid/izonikotinamid/N,N'-Dietilnikotinamid içeren kompleksler için **II<I<III** şeklindedir. Zn(II) *p*-bromobenzoat N,N'-Dietilnikotinamid kompleksleri için kararlılık sıralaması ise **II<V** olarak belirlenmiştir.

## ABSTRACT

Five new complexes of Zinc *p*-florobenzoates with nicotinamide, isonicotinamide, N,N'-diethylnicotinamide, Zinc *p*-bromobenzoates with N,N'-diethylnicotinamide, Zinc *p*-bromobenzoate have been synthesized.



The rates of metal: *p*-florobenzoic acid: nicotinamide, isonicotinamide or N,N'-diethylnicotinamide in complexes was found as 1:2:2. Synthesized complexes have octahedral geometry. The rates of metal: *p*-bromobenzoic acid: isonicotinamide was also found as 1:2:2. The rates of metal: *p*-bromobenzoic acid was determined as 1:2.

The thermal behaviour of synthesized complexes were investigated simultaneously by employing thermoanalytical TG-DTG, DTA methods in the temperature range of 20-900°C in static nitrogen atmosphere. Prepared complexes lose the molecules water of crystallization in one step. Final products are found ZnO, Zn for **I, II, III, IV, V, IV**.

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa No

Şekil 1. $Mn(C_6H_5COO)_2 \cdot 2H_2O$ , $Mn(FC_6H_4COO)_2 \cdot 2H_2O$ , $Mn(ClC_6H_4COO)_2 \cdot 2H_2O$ , $Mn(BrC_6H_4COO)_2 \cdot 2H_2O$ , $Mn(IC_6H_4COO)_2 \cdot 2H_2O$ diffraktogramları.....	2
Şekil 2. Elektronegatiflik değişimine göre susuzlaşma sıcaklığındaki değişim grafiği. Komplekslerin termik parçalanması aşağıdaki şemada gösterilmektedir.....	3
Şekil 3. Mangan <i>p</i> -bromobenzoatın termik bozunma diffraktogramları.....	4
Şekil 4. $Co(C_6H_5COO)_2 \cdot 3H_2O$ , $Co(p-FC_6H_4COO)_2 \cdot 3H_2O$ , $Co(p-$ $ClC_6H_4COO)_2 \cdot 3H_2O$ , $Co(p-BrC_6H_4COO)_2 \cdot 3H_2O$ , $Co(p-IC_6H_4COO)_2 \cdot 3H_2O$ diffraktogramları.....	5
Şekil 5. $Co(C_6H_5COO)_2$ , $Co(p-FC_6H_4COO)_2$ , $Co(p-ClC_6H_4COO)_2$ , $Co(p-$ $BrC_6H_4COO)_2$ , $Co(p-IC_6H_4COO)_2$ diffraktogramları.....	6
Şekil 6. $Co(C_6H_5COO)_2 \cdot 3H_2O$ , $Co(p-FC_6H_4COO)_2 \cdot 3H_2O$ , $Co(p-$ $ClC_6H_4COO)_2 \cdot 3H_2O$ , $Co(p-BrC_6H_4COO)_2 \cdot 3H_2O$ , $Co(p-IC_6H_4COO)_2 \cdot 3H_2O$ komplekslerinin TGA, TG ve DTA eğrileri.....	7
Şekil 7. $Ni(C_6H_5COO)_2 \cdot 3H_2O$ , $Ni(p-FC_6H_4COO)_2 \cdot 3H_2O$ , $Ni(p-$ $ClC_6H_4COO)_2 \cdot 3H_2O$ , $Ni(p-BrC_6H_4COO)_2 \cdot 3H_2O$ , $Ni(p-IC_6H_4COO)_2 \cdot 3H_2O$ diffraktogramları.....	9
Şekil 8. $Ni(C_6H_5COO)_2$ , $Ni(p-FC_6H_4COO)_2$ , $Ni(p-ClC_6H_4COO)_2$ , $Ni(p-$ $BrC_6H_4COO)_2$ , $Ni(p-IC_6H_4COO)_2$ diffraktogramları.....	10
Şekil 9. $[Co(C_7H_5O_2)_2(C_6H_6N_2O)_2(H_2O)_2]$ komp. <i>xz</i> düzlemine projeksiyonu.....	15
Şekil 10. $[Cu(C_7H_5O_3)_2(C_6H_6N_2O)_2(H_2O)_2]$ kompleksinin yapısı.....	16
Şekil 11. $([M(NA)_2(H_2O)_4](Sac)_2)$ formüllü Co(II), Ni(II), Zn(II) komp. yapıları....	17
Şekil 12. $([Cu(NA)_2(Sac)_2(H_2O)])$ (NA=Nikotinamid) kompleksinin yapısı.....	17
Şekil 13. $[Cu(CH_3COO)_2(İNA)_2(H_2O)_2]$ kompleksinin yapısı.....	22
Şekil 14. $[Cu(CH_3COO)_2(İNA)_2(H_2O)_2]$ kompleksinin kristal yapısı.....	24
Şekil 15. $[Cu(H_2O)_2(İNA)_2(HCOO)_2]$ kompleksinin yapısı.....	24
Şekil 16. $[Cu(H_2O)_2(İNA)_2(HCOO)_2]$ kompleksinin yapısı.....	25
Şekil 17. $[Ni(ina)_2(H_2O)_4](sac)_2, (NINS)$ kompleksinin yapısı.....	26
Şekil 18. $(Zn(iso)_2Br_2$ and $Mn(iso)_2Cl_2)$ komplekslerinin genel moleküler yapısı.....	27
Şekil 19. $[Cu_2(C_8H_4O_4)_2(C_6H_6N_2O)_4] \cdot 3H_2O$ genel formüllü kompleksin yapısı.....	27
Şekil 20. $[Cu(C_7H_4NO_4)_2(C_{10}H_{14}N_2O)_2(H_2O)_2]$ komp. <i>xz</i> düzleme projeksiyonu.....	28

Şekil 21. $[\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_4(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2]$ komp. <i>xz</i> düzleme projeksiyonu.....	29
Şekil 22. $\text{ZnCl}_2(\text{DENA})_2$ kompleksinin molekül yapısı.....	33
Şekil 23. $\text{ZnI}_2(\text{DENA})_2$ kompleksinin molekül yapısı.....	34
Şekil 24. $\text{Cd}(\text{DENA})(\text{NSC})_2$ kompleksinin molekül yapısı.....	34
Şekil 25. $\text{Zn}(\text{DENA})_2(\text{NSC})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ kompleksinin molekül yapısı.....	35
Şekil 26. $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{DENA})_2(\text{H}_2\text{O})$ kompleksinin molekül yapısı.....	35
Şekil 27. <i>p</i> -florobenzoik asidin IR spektrumu.....	40
Şekil 28. <i>p</i> -bromobenzoik asidin IR spektrumu.....	41
Şekil 29. Çinko (II) <i>p</i> -florobenzoat nikotinamid kompleksinin IR spektrumu.....	42
Şekil 30. Çinko (II) <i>p</i> -florobenzoat N,N'-dietilnikotinamid kompleksinin IR . Spektrumu.....	43
Şekil 31. Çinko (II) <i>p</i> -florobenzoat izonikotinamid kompleksinin IR spektrumu.....	44
Şekil 32. Çinko (II) <i>p</i> -bromobenzoatın IR spektrumu.....	45
Şekil 33. Çinko (II) <i>p</i> -bromobenzoat N,N'-dietilnikotinamid kompleksinin IR Spektrumu.....	46
Şekil 34. <i>p</i> -florobenzoik asidin TG-DTG-DTA eğrileri.....	47
Şekil 35. <i>p</i> -bromobenzoik asidin TG-DTG-DTA eğrileri.....	47
Şekil 36. Çinko (II) <i>p</i> -florobenzoat nikotinamid kompleksinin TG-DTG-DTA eğrileri.....	48
Şekil 37. Çinko (II) <i>p</i> -florobenzoat N,N'-dietilnikotinamid kompleksinin TG-DTG- DTA eğrileri TG-DTG-DTA eğrileri.....	48
Şekil 38. Çinko (II) <i>p</i> -florobenzoat izonikotinamid kompleksinin TG-DTG-DTA Eğrileri.....	49
Şekil 39. Çinko (II) <i>p</i> -bromobenzoatın TG-DTG-DTA eğrileri.....	49
Şekil 40. Çinko (II) <i>p</i> -bromobenzoat N,N'-dietilnikotinamid kompleksinin TG-DTG-DTA eğrileri.....	50
Şekil 41. $[\text{Zn}(\textit{p}\text{-F-C}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(2\text{H}_2\text{O})]$ (I) kompleksinin yapısı.....	51
Şekil 42. $[\text{Zn}(\textit{p}\text{-F-C}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(2\text{H}_2\text{O})]$ (III) kompleksinin yapısı.....	53
Şekil 43. $[\text{Zn}(\textit{p}\text{-F-C}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(2\text{H}_2\text{O})]$ (II) kompleksinin yapısı.....	53
Şekil 44. $[\text{Zn}(\textit{p}\text{-Br-C}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(2\text{H}_2\text{O})]$ (V) kompleksinin yapısı.....	53



Şekil 45.  $[\text{Zn}(p\text{-Br-C}_6\text{H}_4\text{COO})_2(2\text{H}_2\text{O})]$  (IV, VI) kompleksleri için önerilen yapı...54

## ÇİZELGELER DİZİNİ

**Sayfa No**

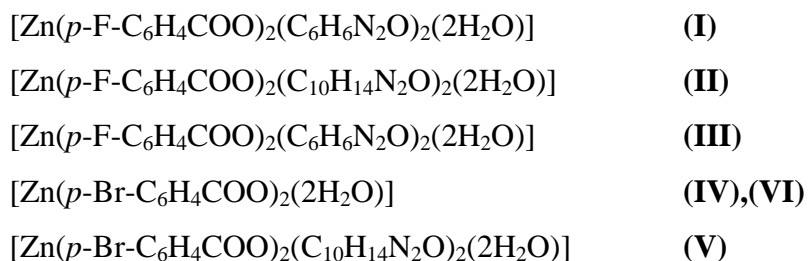
Çizelge 1. Komplekslerin elemental analiz verileri.....38

## KISALTMALAR

NA	:	Nikotinamid
INA	:	İsonikotinamid
DENA	:	N,N'-Dietilnikotinamid
PFBA	:	<i>p</i> -florobenzoik asid
PBrBA	:	<i>p</i> -bromobenzoik asid
M	:	Metal

## ABSTRACT

Five new complexes of Zinc *p*-florobenzoates with nicotinamide, isonicotinamide, N,N'-diethylnicotinamide, Zinc *p*-bromobenzoates with N,N'-diethylnicotinamide, Zinc *p*-bromobenzoate have been synthesized.

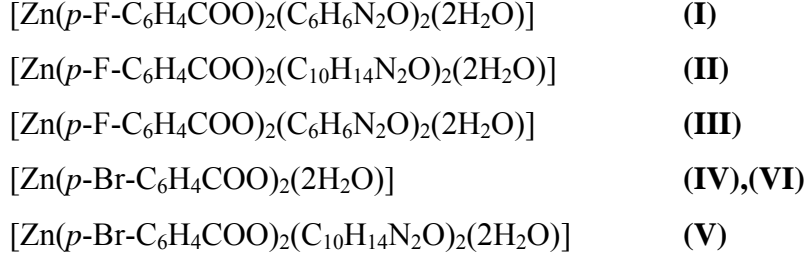


The rates of metal: *p*-florobenzoic acid: nicotinamide, isonicotinamide or N,N'-diethylnicotinamide in complexes was found as 1:2:2. Synthesized complexes have octahedral geometry. The rates of metal: *p*-bromobenzoic acid: isonicotinamide was also found as 1:2:2. The rates of metal: *p*-bromobenzoic acid was determined as 1:2.

The thermal behaviour of synthesized complexes were investigated simultaneously by employing thermoanalytical TG-DTG, DTA methods in the temperature range of 20-900°C in static nitrogen atmosphere. Prepared complexes lose the molecules water of crystallization in one step. Final products are found ZnO, Zn for I, II, III, IV, V, IV.

## ÖZET

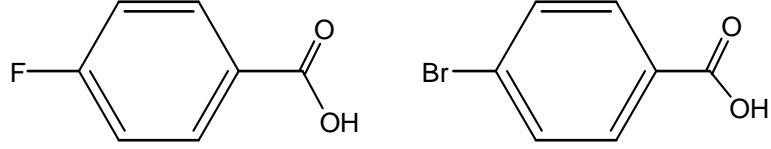
Çinko *p*-florobenzoat nikotinamid, izonikotinamid ve N,N'-dietilnikotinamid, Çinko *p*-bromobenzoat N,N'-dietilnikotinamid ve Çinko *p*-bromobenzoat olmak üzere beş kompleksi ilk defa sentezlenmiştir.



Çinko *p*-florobenzoat nikotinamid, izonikotinamid ve N,N'-dietilnikotinamid, Çinko *p*-bromobenzoat N,N'-dietilnikotinamid oranlarının 1:2:2 oldukları bulunmuştur. Kompleksler oktahedral geometriye sahiptirler. Çinko *p*-bromobenzoat da ise metal ligand oranı 1:2 olarak belirlenmiştir.

Zn(II) *p*-florobenzoat Nikotinamid/izonikotinamid/N,N'-Dietilnikotinamid içeren kompleksler için susuzlaşma sıcaklıkları **II<I<III** şeklindedir. Zn(II) *p*-florobenzoat N,N'-Dietilnikotinamid ve Zn(II) *p*-bromobenzoat N,N'-Dietilnikotinamid kompleksleri için susuzlaşma sıcaklıkları ise **II<V** olarak belirlenmiştir. Komplekslerin kararlılık sıralaması ise Zn(II) *p*-florobenzoat Nikotinamid/izonikotinamid/N,N'-Dietilnikotinamid içeren kompleksler için **II<I<III** şeklindedir. Zn(II) *p*-bromobenzoat N,N'-Dietilnikotinamid kompleksleri için kararlılık sıralaması ise **II<V** olarak belirlenmiştir.

## 1. GİRİŞ

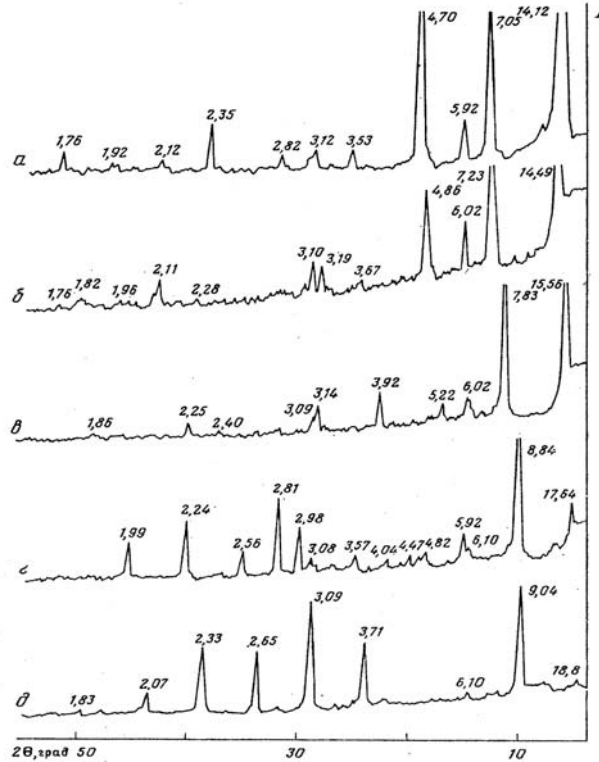


*p*-florobenzoik asid  $C_7H_5O_2F$  kapalı formülüne sahiptir. Molekül ağırlığı 140,11 g/mol, erime noktası  $95,28^{\circ}C$  olan beyaz kristalin maddedir. *p*-bromobenzoik asid  $C_7H_5O_2Br$  kapalı formülüne sahiptir ve molekül ağırlığı 201,02 g/mol'dür. Erime noktası  $153,49^{\circ}C$  olan beyaz kristalin maddedir. Yukarıda açık formülleri verilen *p*-floro- ve *p*-bromobenzoatlar tıp ve endüstri alanında kullanılmaktadır. Yukarıda bahsedilen biyolojik açıdan önemli ligandların metal ve halojenlerin etkilerinin incelenmesi çok önemlidir [1]. *p*-florobenzoik asid biyolojik açıdan önemlidir ve farmakolojide ara ürün olarak geniş kullanıma sahiptir [91].

## 2. *p*-FLORO- ve *p*-BROMOBENZOİK ASİDLERİN METAL KOMPLEKSLERİ

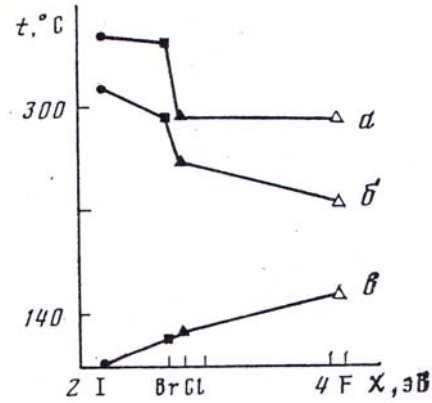
[Pt(NH<sub>3</sub>)(pmbah)Cl<sub>2</sub>], [Pt(NH<sub>3</sub>)(pcbah)Cl<sub>2</sub>], [Pt(NH<sub>3</sub>)(pmbah)X<sub>2</sub>] ve [Pt(NH<sub>3</sub>)(pcbah)X<sub>2</sub>] (pmbah= 4-metoksibenzoik asit hidrazit, pcbah= 4-klorobenzoik asit hidrazit; X=Cl, Br, I) sentezlenmiş, <sup>1</sup>H NMR, IR, elektronik spektrum, elektrik iletkenliği ve elemental analiz ile karakterize edilmiştir. NH<sub>2</sub> grupları üzerinden geçen hidrazid ligandlarıyla bir cis- yapısı bu bileşikler için önerilmiştir [2].

F. M. Musayev ve arkadaşları [3] tarafından Mn(XC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COO)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O (X=H, F, Cl, Br, I) formüllü kompleksler sentezlenmiştir. Rombik singonide kristallenen Mn(FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COO)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O kompleksinin kristal karesinin parametreleri syntex P2<sub>1</sub>/difraktogrametresi vasıtasıyla belirlenmiştir. a=7,446(5), b=6,643(6), c=43,50(7) Å komplekslerin toz X ray analizi mangan benzoat ile mangan (II) *p*-florobenzoatın yapılarının yakınlığını göstermektedir.



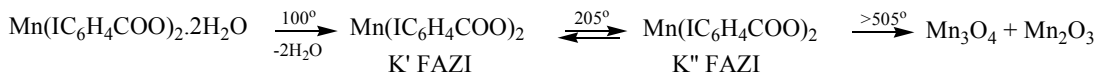
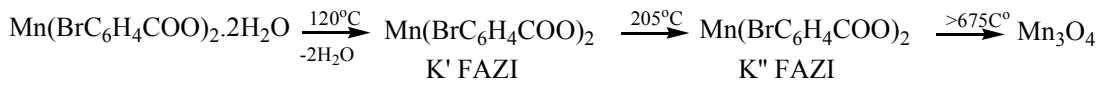
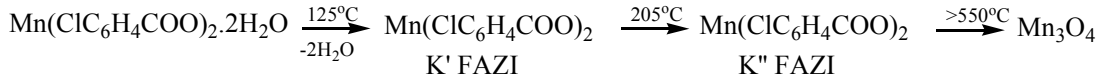
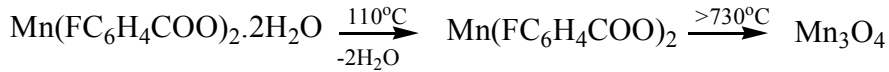
Şekil 1. Mn(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COO)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O, Mn(FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COO)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O, Mn(ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COO)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O, Mn(BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COO)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O, Mn(IC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COO)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O difraktogramları [3].

Mangan (II) benzoat ve florobenzoattan farklı olarak kloro-, bromo- ve iyodobenzoat kompleksler susuzlaştıktan sonra faz değişimine uğrarlar. Komplekslerin yüksek sıcaklıklarda susuzlaşması su moleküllerinin koordine olduklarını gösterir. Bu komplekslerin susuzlaşma, erime ve bozunma sıcaklıkları halojenlerin sıra numarasına bağlı olarak değişmektedir. Şekil 2’de görüldüğü gibi halojenlerin elektronegatifliğinin artmasıyla susuzlaşma sıcaklığı artmaktadır.

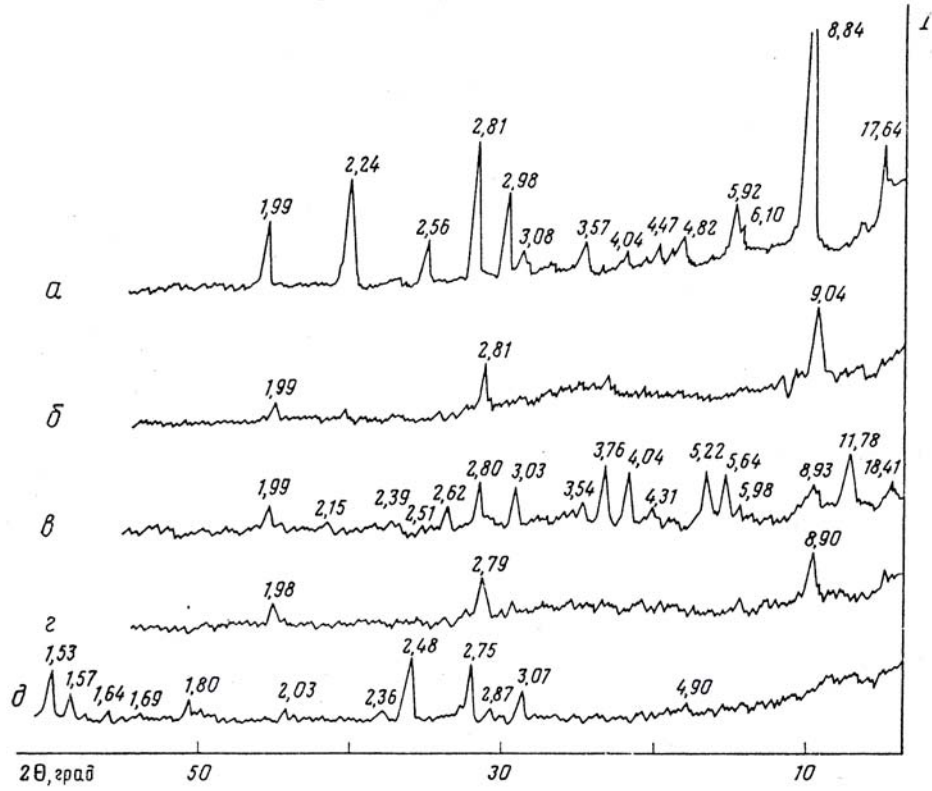


Şekil 2. Elektronegatiflik değişimine göre susuzlaşma sıcaklığındaki değişim grafiği.

Komplekslerin termik parçalanması aşağıdaki şemada gösterilmektedir [3].



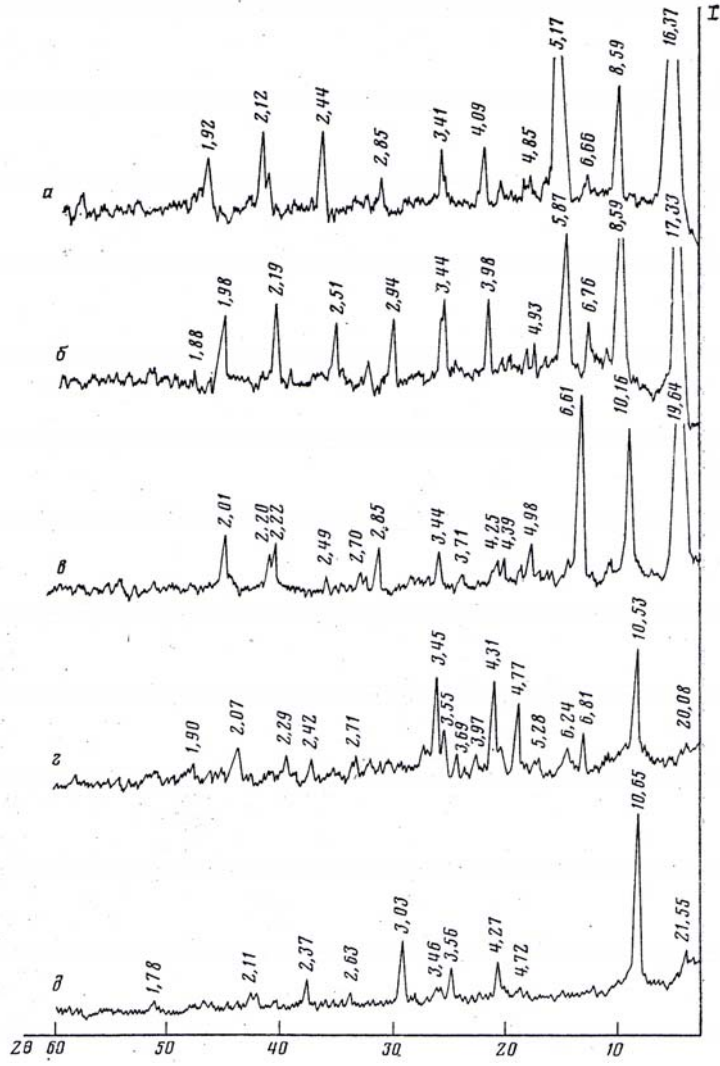




Şekil 3. Mangan *p*-bromobenzoatın termik bozunma difraktogramları [3].

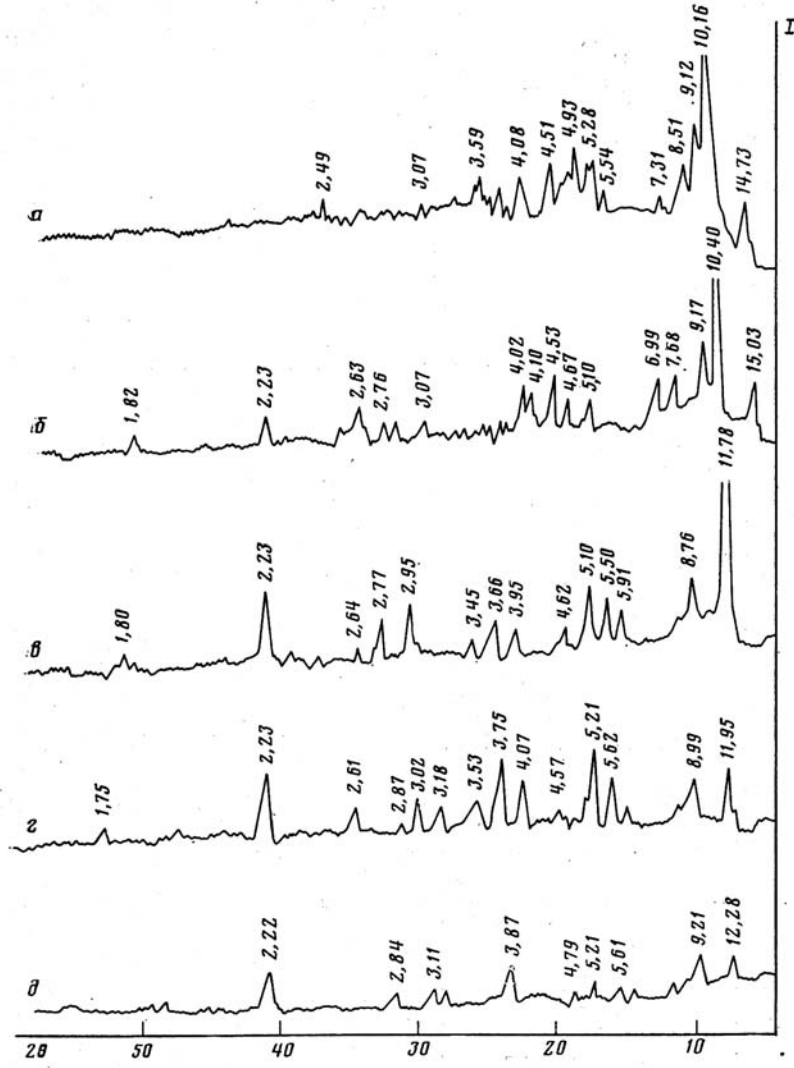
Mangan *p*-bromobenzoatın termik bozunmasının ara ve son ürünlerinin difraktogramları verilmektedir. 205°C’de çekilmiş difraktogram susuzlaşma ürününün (K') difraktogramından farklıdır. Bu da kompleksin (K'') faz değişimi gösterir. (K'') fazı soğuduğunda (K') fazı geri döner. Tüm komplekslerin termik parçalanma ürünü  $Mn_3O_4$  ve  $Mn_2O_3$  tür. Mn(II) *p*-halojenbenzoat komplekslerinin susuzlaşması dönüşümlü karakterdedir. Araştırma sonucunda Mn(II) *p*-florobenzoat kompleksi susuzlaştıktan birkaç saat sonra iki molekül su soğurarak önce kristallohidrata çevrilir. Halojenlerin elektronegatifliği azalmasıyla suyun geri dönüşümü yavaşlamaktadır. Mangan(II) benzoatın susuzlaşması halojenbenzoatlardan farklı olarak dönüşümlü değildir.

F. M. Çıragov ve arkadaşları [4] tarafından yapılan çalışmada sulu çözeltide kobalt(II) (*p*- $XC_6H_4COO$ ).  $3H_2O$  (X=H, F, Cl, Br, I) formüllü kompleksler elde edilmiştir. Komplekslerin toz X-ray analizine göre  $Co(C_6H_5COO)_2 \cdot 3H_2O$  ve  $Co(p-FC_6H_4COO)_2 \cdot 3H_2O$  eş yapılı olduğunu göstermiştir.



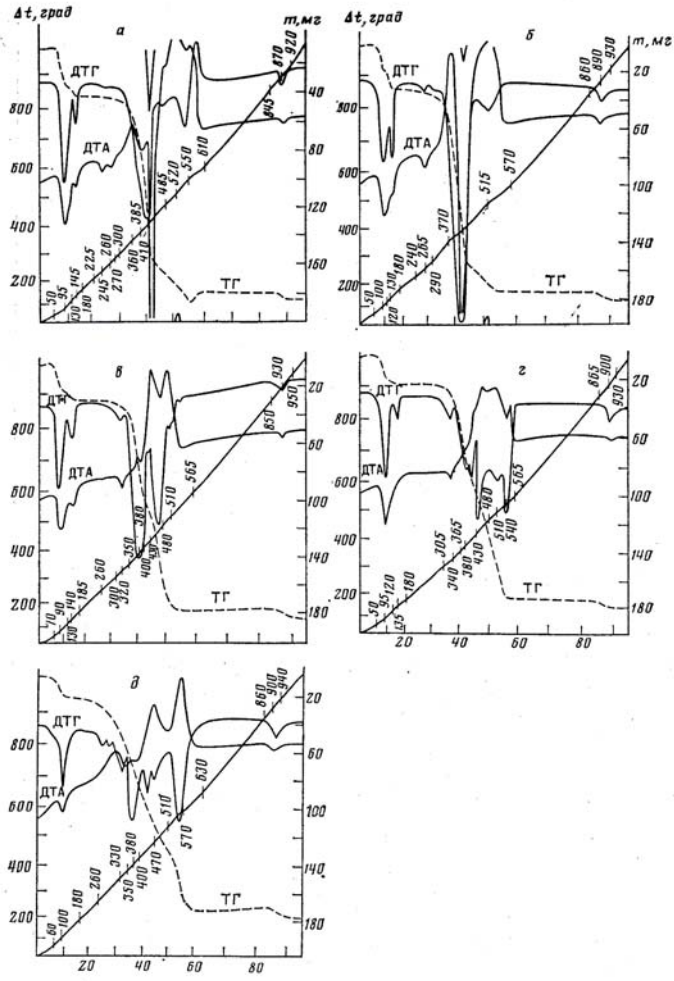
Şekil 4.  $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(p\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(p\text{-IC}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  diffraktogramları [4].

Susuz kompleksler iki eş yapılı sıra oluştururlar: I-Kobalt(II) benzoat ve *p*-florobenzoat; II-Kobalt(II)*p*-kloro, *p*-bromo, *p*-iyodobenzoatlar.



Şekil 5.  $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$ ,  $\text{Co}(p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{COO})_2$ ,  $\text{Co}(p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{COO})_2$ ,  $\text{Co}(p\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{COO})_2$ ,  $\text{Co}(p\text{-IC}_6\text{H}_4\text{COO})_2$  diffraktogramları [4].

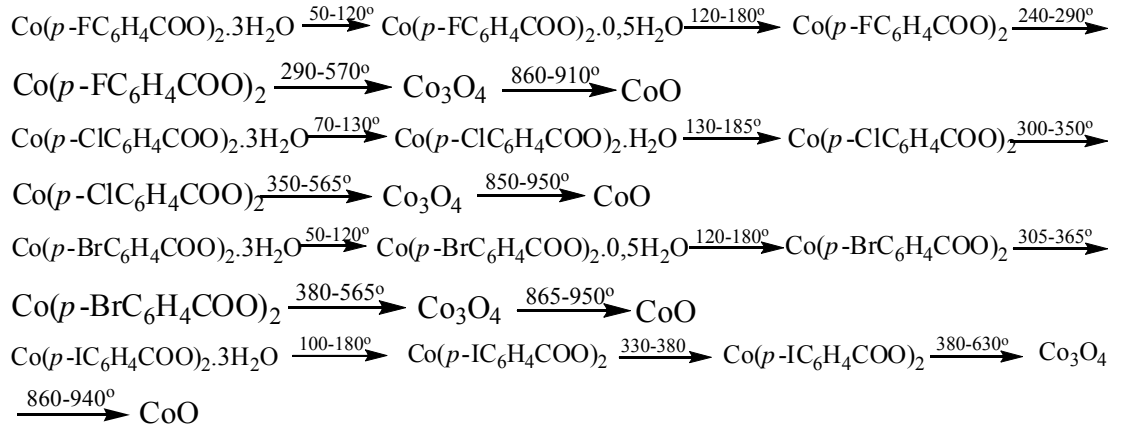
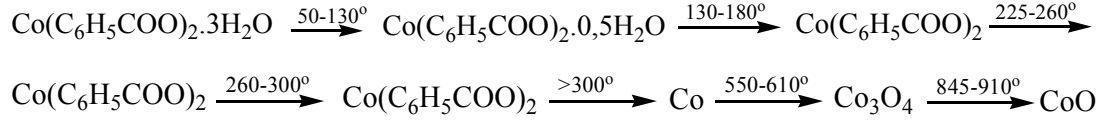
Komplekslerin termik analizi kristal hidratların susuzlaşmasının çok aşamalı olduğunu göstermektedir. Sadece iyodobenzoat kompleksinin susuzlaşması tek basamaklıdır. Tüm komplekslerin termolizinin genel özelliği daha önce incelenmiş olan Mn(II) *p*-halojenbenzoatların termik parçalanmasına benzemektedir. Mn kompleksinde halojenlerin elektronegatifliklerinin artmasıyla susuzlaşma sıcaklığı artmaktadır, komplekslerin erime ve parçalanma noktaları düşmektedir. Kobalt komplekslerinde susuzlaşma sıcaklığı bu kanuna uygun olmamakla birlikte erime ve bozunma noktaları için uygunluk söz konusudur.



Şekil 6.  $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(p\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(p\text{-IC}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  komplekslerinin TGA, TG ve DTA eğrileri [4].

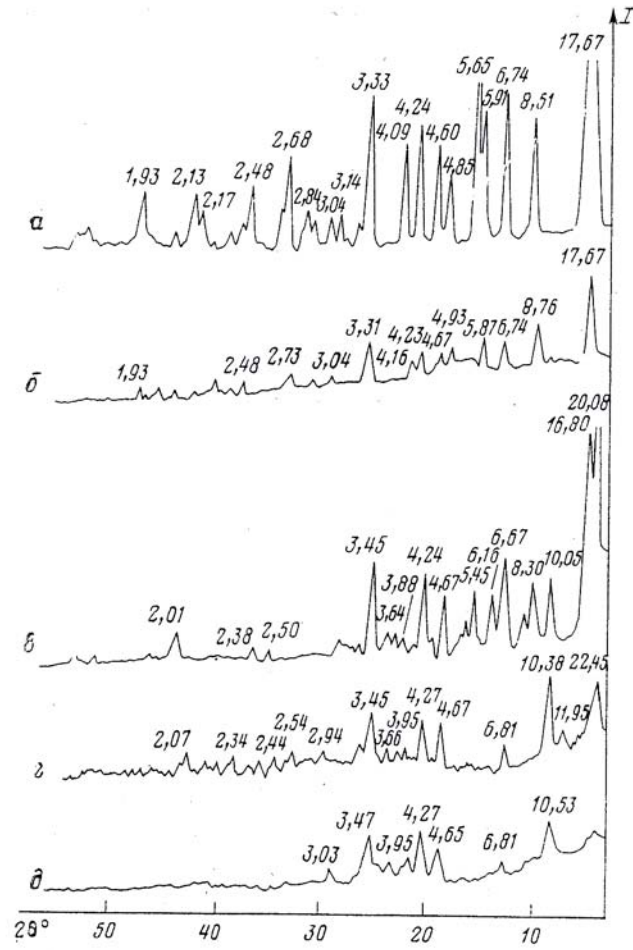
Başlangıç asitlerinin ve komplekslerin erime noktalarının halojenin atom kütesine bağlılığı verilmiştir. Kobalt halojenobenzoatların erime noktaları mangan halojenobenzoatlarından yüksektir. Komplekslerin termik analiz sonuçlarından görüldüğü üzere susuzlaşmadan sonra dayanıklı susuz fazlar oluşmuştur. Komplekslerin DTA eğrilerinde 270, 265, 320, 340, 350°C’ de kütle sabit kalmakla birlikte endotermik pikler görülmektedir. Bu susuz komplekslerin erimeğini göstermektedir. Kobalt benzoatın DTA eğrisinde 225-260°C sıcaklıkları arasında endotermik pik (245°C) susuz fazın parçalanması *p*-halojenbenzoatlardan farklı olarak kobaltın oluşumuyla takip edilir sonra 550–610 °C aralığında oluşan kompleks hava oksijeniyle oksitlenir. Metalik kobaltın oluşumu toz x-ray analizi ile

desteklenmiştir. Kobalt *p*-halojenobenzoatların IR spektrumlarında  $\nu_{as}COO^-$ ,  $\nu_sCOO^-$  piklerinin olması karboksil grubunun protonunu kaybettiğini ve kobalt metali ile birleştiğini gösterir. 3200–3600  $cm^{-1}$  alanındaki pikler su moleküllerinin valans titreşimlerine aittir. Tüm kristalohidratlarda suyun deformasyon titreşimi 1630–1650  $cm^{-1}$  civarındadır. Susuz komplekslerde yukarıda anılan pikler gözlenmemekte ve susuz fazın oluşumunu doğrulamaktadır.



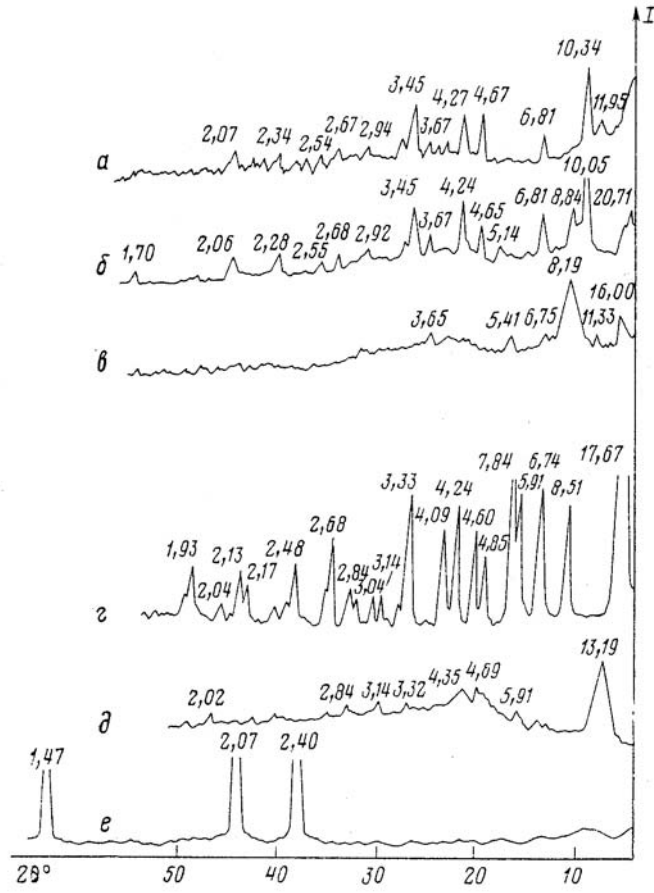
Kobalt komplekslerinin yukarıdaki gibi parçalandıkları varsayılmaktadır [4].

Çıragov ve arkadaşları arkadaşları [5] tarafından  $Ni(p-XC_6H_4COO)_2 \cdot 3H_2O$  (X=H, F, Cl, Br, I) formüllü nikel(II) benzoat ve *p*-halojenobenzoatlar sentezlenmiştir. Toz X ray yöntemi ile nikel (II) benzoat ve nikel(II) florobenzoat komplekslerinin mangan ve kobaltın uygun kompleksleriyle eş yapıli olduğu belirlenmiştir.



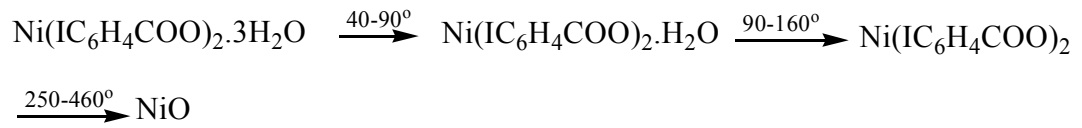
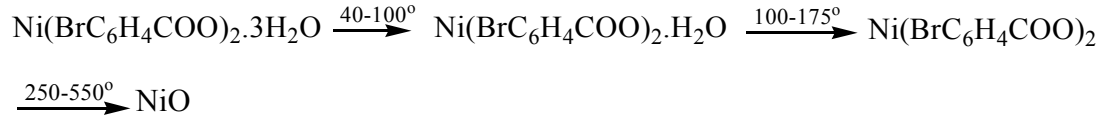
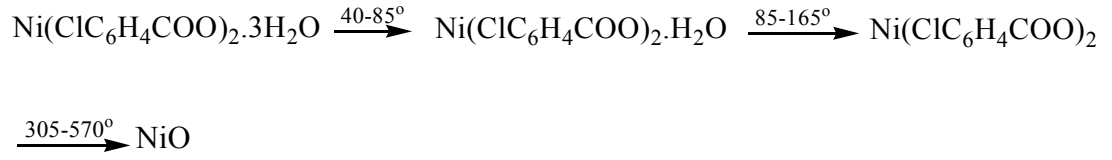
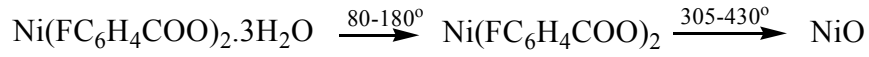
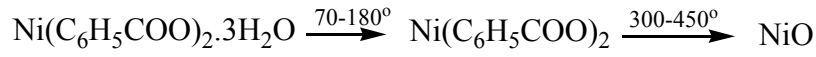
Şekil 7.  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(p\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(p\text{-IC}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  diffraktogramları [5].

Elde edilen komplekslerin termik bozunması iki basamaklı olup ilk basamak susuzlaşma ikinci basamak ise metal oksidin oluşumuyla susuz kompleksin bozunması şeklindedir. Susuzlaşma sırasında DTA eğrisinde birer endotermik pik  $\text{Ni}(\text{II})$  kloro, bromo, iyodobenzoatların DTA eğrisinde ise iki endotermik pik gözlenir. Tam susuzlaşmadan sonra komplekslerin rengi yeşilden parlak yeşile çevrilir ki, bu da nikelin koordinasyonunun değişmesi ile açıklanır. Nikel(II) benzoat ve *p*-bromobenzoatın termik bozunmasının ara ve son ürünlerinin toz X ray analizinden bromobenzoatın susuzlaşmasının ilk aşaması yapı değişikliğiyle izlenir.



Şekil 8.  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$ ,  $\text{Ni}(p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{COO})_2$ ,  $\text{Ni}(p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{COO})_2$ ,  $\text{Ni}(p\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{COO})_2$ ,  $\text{Ni}(p\text{-IC}_6\text{H}_4\text{COO})_2$  diffraktogramları [5].

Benzer bir durum nikel(II) kloro- ve iyodobenzoatlarda da görülmektedir. Bu da bu komplekslerdeki iki su molekülünün koordinasyon dışında olduğunu akla getirir. Düşük dehidratasyon sıcaklığı ( $65\text{--}70^\circ\text{C}$ ) bu fikri destekler.  $110\text{--}120^\circ\text{C}$ 'de susuzlaşmanın ikinci aşamasında kristal yapısını derinden değiştirir. Nikel benzoat ve florobenzoat kristallohidratlarının susuzlaşması da ( $120\text{--}130^\circ\text{C}$ ) yapı değişikliği ile sonuçlanır. Şekil 8'de e'den görüldüğü gibi  $d=2,40; 2,07; 1,47$  Å hatları termik bozunmanın son ürününün  $\text{NiO}$  olduğunu gösterir. Fizikokimyasal analiz neticesinde komplekslerin aşağıdaki parçalanma şeması önerilmiştir.

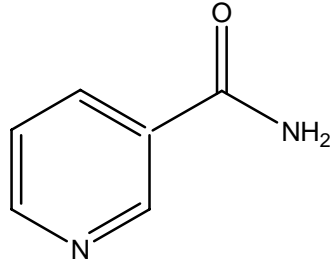


Su, etanol çözeltisinde (50/50) komplekslerin kararlılık sabitleri ölçülmüştür [5].



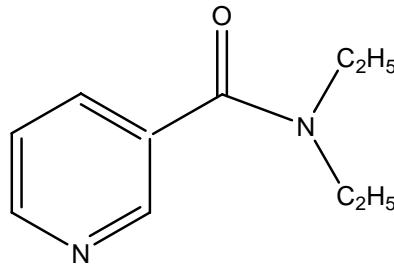
### 3. NİKOTİNAMİD, İZONİKOTİNAMİD N,N'-DİETİLNİKOTİNAMİD

Kimyasal formülü  $C_6H_6N_2O$ , molekül ağırlığı 122,12 g/mol, erime sıcaklığı 128-131° C olan bu bileşiğin IUPAC ismi 3-piridin karboksamid'dir. Ayrıca niasin ve niasinamid isimleriyle de kullanılan nikotinamid temelde nikotinic asidin bir amididir. Sudaki çözünürlüğü 20°C'de 100 g /100 ml iken, etanoldeki çözünürlüğü 666 g/100 ml olup etanolde sudan daha iyi çözünür. Yağlarda çözünmez iken eterde ise çok yavaş çözünür.



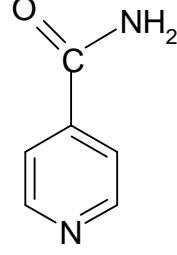
Yukarıdaki yapı formülüne sahip olan nikotinamid renksiz, kendine has kokusu ve tadı olan kristalin bir maddedir. Nikotinamid piridin halkasına sahip olduğundan dolayı piridin karakteristlik reaksiyonlarını vermektedir [6].

Kimyasal formülü  $C_{10}H_{14}N_2O$  olan dietilnikotinamidin molekül ağırlığı 178,12 g/mol olup, IUPAC ismi 3-piridin dietilkarboksamid'dir. Genelde N,N'-dietilnikotinamid olarak adlandırılan bu bileşiğin kordiamin, niketamid gibi ticari adları da bilinmektedir. Sudaki çözünürlüğü iyi iken yağlarda ve eterde çözünmez.



Yukarıdaki yapı formülüne sahip olan dietilnikotinamid renksiz, kendine has kokusu ve tadı olan kristalin bir maddedir. Nikotinamid gibi dietilnikotinamid de piridin halkasına sahip olduğundan dolayı piridin karakteristlik reaksiyonlarını vermektedir.

İzonikotinamid, izonikotinic asidin amidi olup, IUPAC ismi 4-piridinkarboksilamittir [7].



Bu madde, canlı doğada yaygın olarak istifade edilen, biyokimyasal özelliklere sahip olan, çeşitli fizyolojik işlevlere katılan vitamin olarak tıpta kullanılan nikotinamid'in izomerlerinden biridir [8].

### 3.1. Nikotinamid, İzonikotinamid ve *N,N'*-Dietilnikotinamidin Biyolojik Açından Önemleri

1887 yılında tütünün alkaloidi olan nikotinin oksidasyonu sonucunda elde edilen nikotinamidin 40 yıl sonra çok önemli bir vitamin olduğunun farkına varılmıştır. Nikotinamidin biyolojik önemi son zamanlarda aydınlığa kavuşturulmuştur [9]. Aynı vitamin değerine sahip olan nikotinic asit ve nikotinamidin fiziksel ve kimyasal özellikleri uzun zamandır bilinmektedir [10].

B<sub>3</sub> ve PP vitamini olan nikotinamid suda çok kolay çözüldüğünden vitamin fazlası böbreklerden atılır [11]. B vitaminleri olan nikotinamid, tiamin, riboflavin ve pantotenik asit biyolojik oksidasyon ve redüksiyon koenzimlerinin yapıtaşlarıdır. Nikotinamid de birçok koenzimin yapısının bir parçasını oluşturur [12].

Dokularda nikotinamid, nikotinamid adenin dinükleotid (NAD) ve nikotinamid adenin dinükleotid fosfat (NADP) şekillerinde bulunur (nikotinic asit şeklinde alınan vitamin önce amidine sonra ise koenzim şekline dönüştürülür) [11]. Oral yolla alınan nikotinic asit bazı alerjik durumlar gösterirken nikotinamid bu durumu gösteremez. Bu nedenle nikotinic asit şeklinde değil de nikotinamid olarak kullanılması daha uygundur.

NAD ve NADP koenzimleri, piridin koenzimleri veya piridin nükleotidleri olarak da adlandırılırlar [13]. En çok yer fıstığı ve bira mayasında bulunan nikotinamid ayrıca meyveler, tahıl, sebzeler, yeşil bitkiler, karaciğer ve böbrekte de zengince bulunur [9, 11, 14]. Kedilerin dışındaki memeliler, çoğu bakteri ve bitkiler bu vitamini triptofandan sentezleyebilirler [9, 14, 15]. Kanatlılar da bu vitamini triptofandan sentezleyebilirler [16]. Triptofanca fakir olan mısır bitkisi ile beslenen hayvanlarda B<sub>3</sub> vitamini eksikliği görülür ki, bunun sonucunda insanlarda *pallegra* hastalığı baş gösterir [17].

İzonikotinamid  $\gamma$  pozisyonunda amid grubu (-CONH<sub>2</sub>) içeren bir piridin türevidir. Antitüberküloz, antibakteriyel ve ateş düşürücü özellikleri vardır. İzonikotinamid tuzlarının ilaç endüstrisinde geniş kullanım alanları vardır. Metal kompleksler biyolojik açıdan serbest ligandlarda göre daha etkilidirler [18].

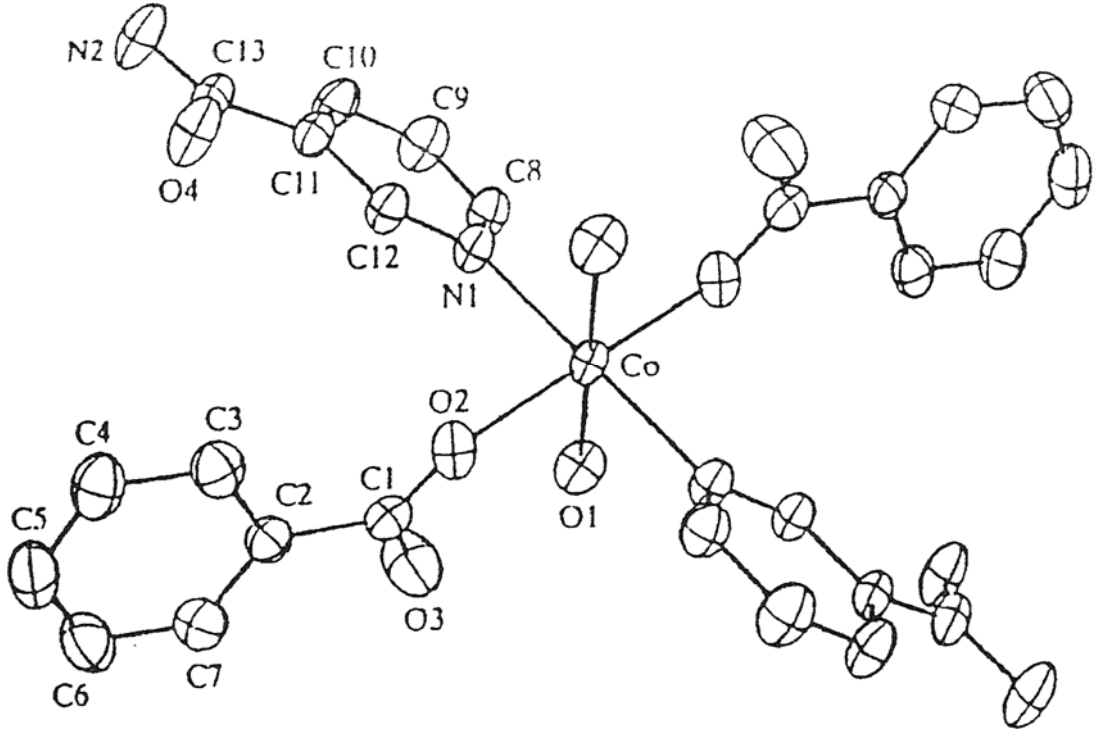
*N,N'*-dietilnikotinamid de tıpta solunum sisteminde teneffüs stimülatörü olarak kullanılmaktadır [19].

#### 4. NİKOTİNAMİD, İZONİKOTİNAMİD VE *N,N'*-DİETİLNİKOTİNAMİD'İN METAL KOMPLEKSLERİ

B<sub>3</sub> vitamini olarak görev yapan ve ilaç preparatlarında kullanılan nikotinamidin geçiş metalleriyle komplekslerinin çalışılması son dönemlerde önemini arttırmıştır [20]. Nikotinamidin bu metallerle yaptığı komplekslerin spektral olarak incelenmesi sonucu, onun monodentant özelliğe sahip olduğu anlaşılmıştır [21, 22, 23]. Nikotinamid ve *N,N'*-dietilnikotinamid, metal komplekslerinde aromatik halkada (piridin halkası) bulunan azot atomu üzerinden monodentant olarak koordinasyona dahil olduğu bilinmektedir [21, 24].

[Co(C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] bileşiği monomerik olup simetri merkezli bir kobalt kompleksidir.

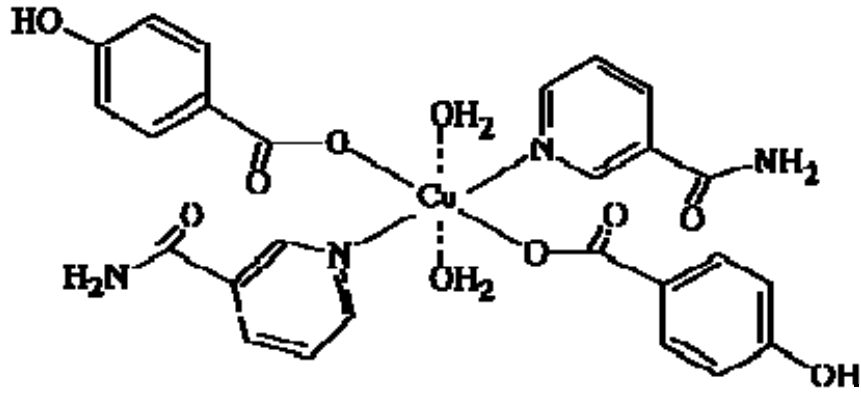
Nikotinamid; [Co(C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] [25], [Co(p-H<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COO)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O)(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>] [26], [Co(C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] [27], [Cu(C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] [88], *trans*-[Cu(C<sub>7</sub>H<sub>3</sub>ClFO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] [29] formüllü arilkarboksilat komplekslerinin yapısına da yukarıdaki literatürde verdiğimiz şekilde piridin halkasındaki azot atomu üzerinden katılma göstermektedir. Komplekslerin yapıları genel olarak birbirinin benzeridir.



Şekil 9. [Co(C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] kompleksinin *xz* düzlemine projeksiyonu [25].

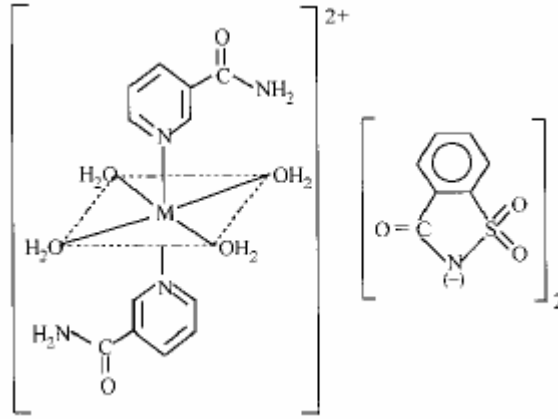
Metal formiyat ve asetatlarının nikotinamidle oluşturduğu komplekslerde de ligand olan nikotinamidin, piridin halkası üzerindeki hetero azot atomu vasıtasıyla monodentant olarak merkezi metal atomuyla bağ oluşturduğu gözlemlenmiştir [21, 24].

$[Cu(HCOO)_2(C_6H_6N_2O)_2(H_2O)]$  [30, 31, 32, 33],  
 $[Cu_2(CH_3COO)_4(C_6H_6N_2O)_2(H_2O)_2]$  [34, 35, 36],  $[Zn(HCOO)_2(C_6H_6N_2O)_2(H_2O)_2]$   
[37],  $[Cd(HCOO)_2(C_6H_6N_2O)_2(H_2O)_2]$  [38],  $[SbF_3(C_6H_6N_2O)_2]$  [39],  
 $[Zn(CH_3COO)_4(C_6H_6N_2O)_2]$  [40] kompleksleri incelenerek yapıları çözülmüştür. Ayrıca mangan ve nikel halojenürlerin de nikotinamid kompleksleri termik analiz yöntemiyle incelenmiştir [41, 42].

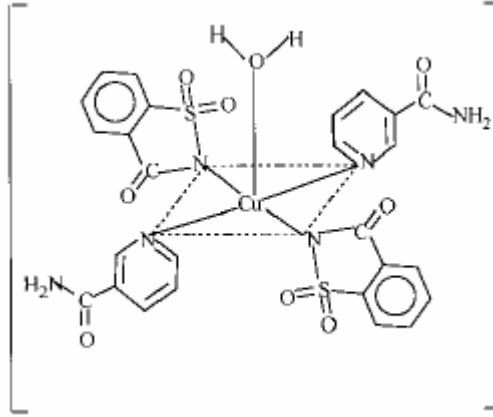


Şekil 10.  $[Cu(C_7H_5O_3)_2(C_6H_6N_2O)_2(H_2O)_2]$  kompleksinin yapısı [43].

Nikotinamid ve sakkarinle Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II)'nin dört yeni karışık ligand kompleksi sentezlenmiş ve elemental analiz, FT-IR spektroskopik incelemeleri UV-Vis spektroskopisi, manyetik susseptibilite ile karakterize edilmiştir. Cu(II) kompleksini yapısı Zn(II), Co(II) ve Ni(II)'ninkinden farklıdır. Sakkarinat CO ve SO<sub>2</sub> modlarının frekansından,  $([M(NA)_2(H_2O)_4](Sac)_2)$  genel formüllü Co(II), Ni(II), Zn(II) kompleksleri koordine olmayıp iyonlar olarak bulunurken,  $([Cu(NA)_2(Sac)_2(H_2O)])$  (NA=Nikotinamid) genel formüllü Cu komplekslerindeki sakkarinatların metal iyonu ile koordine olduğu anlaşılmıştır. Komplekslerin yapıları aşağıda verilmiştir.



Şekil 11.  $[M(NA)_2(H_2O)_4](Sac)_2$  genel formüllü Co(II), Ni(II), Zn(II) komplekslerinin yapıları.



Şekil 12.  $[Cu(NA)_2(Sac)_2(H_2O)]$  (NA=Nikotinamid) kompleksinin yapısı. [44].

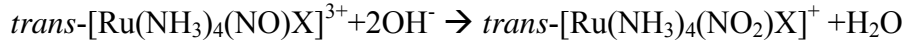
Silva H.A.D ve arkadaşları [45]. *trans*- $[RuSO_4(NH_3)_4L]Cl$  (L=nikotinamid, histidin, 4-pikolin, 4-kloropiridin, 4-siyanopiridin, piridin, imidazol ve su) formüllü kompleksi sentezleyerek, elemental analiz, UV-vis, IR ve elektron paramagnetik rezonans spektroskopisi yöntemleriyle karakterize etmişlerdir.

Batista A.A ve arkadaşları [46]  $RuCl_2(PPh_3)_3$  formüllü kompleksi başlangıç maddesi olarak kullanılarak  $RuCl_2(PPh_3)_2(\dot{I}NA)$  formüllü kompleksi sentezlemişlerdir. Kompleks elemental analiz, UV-vis, NMR ve IR spektroskopisi yöntemiyle karakterize edilmiştir.

Rutenyumun izonikotinamid ve imidazole iki karışık kompleksi sentezlenmiştir. *trans*- $[L(Im)(NH_3)_4Ru^{III}]$  (Im=imidazol ve L=izonikotinamid( $\dot{I}NA$ ), piridin(py), Im,  $NH_3$ ,  $Cl^-$  ve  $SO_4^{2-}$ ) [47] ve *trans*- $[(NH_3)_4Ru(imidazol)(izonikotinamid)](CF_3COO)_3$  2-propanol [48]. Her iki kompleksin molekül ve elektronik yapıları spektroskopik olarak incelenmiştir.

N-piridil bağı (NH<sub>4</sub>)[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>(İNA)](PF<sub>6</sub>)<sub>3</sub> kompleksinin kristal yapısı Chou M.H. ve arkadaşları tarafından incelenmiştir [49].

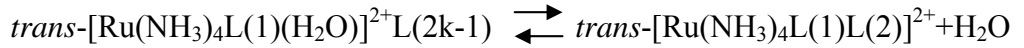
*trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO)X]<sup>n+</sup> (X= izonikotinamid, pirazin veya sülfat) ve *cis*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO)(NO<sub>2</sub>)]<sup>2+</sup> komplekslerinin hazırlanması için sentetik yöntem geliştirilmiştir [50]. Kompleksler elemental analiz, UV-vis, infrared, H<sup>1</sup>-NMR ve ESR spektroskopisi, molar iletkenlik ölçümleri ve yöntemleriyle karakterize edilmiştir.



reaksiyonunun K denge sabitinin izonikotin kompleksi için 2,5x10<sup>8</sup>dm<sup>6</sup>.mol<sup>2-</sup> olduğu belirlenmiştir.

*trans*-[Ru<sup>II</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)] kompleksinde izonikotinamid, imidazol gibi N-heterohalkaların yer değiştirme reaksiyonlarının kinetiği incelenmiştir [51]. Yerdeğişme reaksiyonunun hızının rutenyum kompleksinin yüküne bağlı olduğu saptanmıştır.

[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>(İNA)]<sup>2+</sup> (İNA=izonikotinamid) kompleksinin HOCl'nin fazlasıyla reaksiyonunun 25°C'da UV-vis spektroskopisi ile incelenmesi bu reaksiyonun iki aşamada yürüdüğünü göstermiştir [52].



yer değiştirme reaksiyonu (L(1)=fosfit, fosfin, AsPh<sub>3</sub> veya SbPh<sub>3</sub> ve L(2)=imidazol), Lima Neto B.S. ve arkadaşları [53] tarafından incelenmiştir. Elektrofilik L(2) ligandları pirazin ve izonikotinamid oldukça bulunan *trans* efekt serilerinin fosfor(III) ligandları (L(1)) için bulunan *trans* efekt serileriyle aynı olduğu tespit edilmiştir.

[Ru<sup>III</sup>(edta)(H<sub>2</sub>O)]<sup>-</sup> (edta=etilendiamin-N,N,N',N'-tetraasetat) kompleks iyonunun izonikotinamidle reaksiyonu çeşitli pH'larda (6-10), izonikotinamid konsantrasyonlarında ve iyon kuvvetlerinde spektrofotometrik yöntemlerle incelenmiştir [54].

Neto B.S.L. ve arkadaşları [55] *trans*-[Ru-(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>{P(OEt)<sub>3</sub>}(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup> kompleksinin (L=imidazol, izonikotinamid ve pirazin) kompleks oluşum reaksiyonu sulu çözeltide (I=0.10 mol.dm<sup>-3</sup> CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>Na) incelediklerinde aktifleşme verileri hacmine esaslanarak disosiyatif değişim mekanizmasını tahmin etmişlerdir.

$[\text{Ru}_3\mu_3\text{-O})(\mu\text{-CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{OH}_2)_3]^+$  formüllü trirutenyum karboksilat kompleksinde suyun izonikotinamidle yer değiştirme reaksiyonu  $\text{O}^{17}\text{NMR}$  ve UV-vis spektrofotometri yöntemiyle bir klorat çözeltisinde ( $I=1.0\text{M}$ ) incelemiştir [56].

Sulu çözeltide  $\text{trans-}[\text{Ru}^{\text{IV}}\text{L}(\text{O})(\text{H}_2\text{O})_2]$  kompleksinin  $\text{cis-}[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4(\text{INA})_2]^{2+}$  vasıtasıyla  $\text{trans-}[\text{Ru}^{\text{III}}\text{L}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  ( $L=6,7,8,9,10,11,17,18$ -oktahidroksi-6,10-dimetil-5H-dibenzo[e,n] [1,4,8,12]dioksadiazasiklo-pentadesin) kompleksine ve  $\text{trans-}[\text{Ru}^{\text{III}}\text{L}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  nin  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4(\text{bipy})]^{2+}$  vasıtasıyla  $\text{trans-}[\text{Ru}^{\text{II}}\text{L}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  ye ( $\text{bipy}=2,2$ -bipiridin) indirgenmesi Lick C. H. E. ve arkadaşları [57] tarafından incelenmiştir.

Therien M.J. ve arkadaşları [58]  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{L}(\text{His}39)$  türevlerinde ( $L= \text{NH}_3$ , piridin ve izonikotinamid) elektron transfer kinetiğini incelemişlerdir.

$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}](\text{PF}_6)_3$  ( $L=4$ -aminopiridin veya 4-metilaminopiridin)  $\text{Ru}(\text{III})$  kompleksleri ve  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}](\text{PF}_6)_2$  ( $L=$  izonikotinamid veya pirazin) formüllü  $\text{Ru}(\text{II})$  kompleksleri sentezlenmiştir.  $\text{Ru}(\text{III})$  kompleksi için LMCT bandı mavi kayma,  $\text{Ru}(\text{II})$  kompleksi için de MLCT bandında kırmızı kayma olduğu gözlenmiştir. Tüm kompleksler için  $\text{Ru}(\text{III})/\text{Ru}(\text{II})$  redoks potansiyelinin negatif istikamete kaydığı görülmüştür [59].

$\text{cis-}[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4(\text{L})_2]$  ( $L=\text{piridin}$ , 4-pikolin, izonikotinamid veya 4-asetilpiridin) ve  $\text{cis-}[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4(\text{INA})(\text{L})]$  ( $L= \text{piridin}$ , 4-pikolin, pirazin veya 4-asetilpiridin) kompleksleri 313, 365, 405, 436, 480 ve 519 nm'de asidik sulu ortamda ( $\text{pH}=3,5-4,0$ ) ve tahminen  $10^{-3}$  M konsantrasyonunda  $\text{Ru}$  kompleksinin UV spektrumları incelenmiştir [60].

Üç çekirdekli  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{INA})_3]$  kompleksinin spektroeletrokimyasal özellikleri Toma H.E. ve arkadaşları [61] tarafından incelenmiştir.

$\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{P}(\text{OME})_3(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ ,  $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{P}(\text{OPR})_3(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ ,  
 $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{P}(\text{OIPR})_3(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ ,  $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{P}(\text{OBU})_3(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$   
komplekslerinde izonikotinamid ligandının koordinasyona katıldığı spektrokimyasal analizler ile doğrulamıştır. [62].

$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}](\text{PF}_6)_n$  (izonikotinamid ve pirazin için  $n=2$ ;  $L=4$ -aminopiridin ve 4-metilaminopiridin için  $n=3$ ) kompleksinin 18-crown-6 eter(18C6) ile oluşumu



spektrofotometrik ve elektrokimyasal yöntemlerle susuz ortamda incelenmiştir [63].  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}](\text{PF}_6)_2$  için MLCT bandının kırmızı kayma verdiği gözlenmiştir.

DNA ile koordine olan *trans*- $[(\text{NH}_3)_4\text{LRu}^{\text{III}}]$  (L=piridin, 4-piridinkarboksialdehit ve izonikotinamid) kompleksinin disproporsiyon hızı tayin edilmiştir [64].

*trans*- $[\text{RuCl}(\text{Cyclam})(4\text{-acpy})](\text{BF}_4)$  kompleksinin X-ray analizi neticesinde kristallerin monoklinik simetriye ve  $I2/a$  uzay gurubuna sahip olduğu belirlenmiştir (Cyclam:1,4,8,11-tetraazasiklotetradekan, 4-acpy=4-asetilpiridin) [65]. Kristal kafesinin parametreleri;  $a=19.216(2)$ ,  $b=11.345(1)$ ,  $c=20.336(2)$  Å<sup>3</sup>,  $\beta=96.30(1)^\circ$ ,  $V=4407(1)$  Å<sup>3</sup>  $Z=8$ . Kompleks makrosiklik iskemle konformasyonlu *trans* geometriye sahiptir. Ru-N(cyclam) ortamlar arası mesafeler 2.085(6) Å' dan 2.118(7) Å'a kadar değişiyor. Onların değerleri diğer rutenyum(II) amin komplekslerinden düşük olup,  $\text{Ru}^{\text{(III)}}\text{-N}_{(\text{amin})}$  atomik mesafelerine yakındırlar. Ru(II)-N(4-acpy) atomlararası mesafe 2.057(7) Å olup bis(izonikotinamid) veya 1-metilpirazinyum  $\text{Ru}^{\text{(II)}}$ amin komplekslerindeki beklenen mesafelerden uzundur.

$[(\eta(6)\text{-aren})\text{Ru}(\text{X})(\text{Y})(\text{Z})]$  (aren=benzen veya benzen türevleri; X, Y, Z = halojenür, asetonitril veya izonikotinamid veya X, Y = etilendiamin(en) veya N-etilendiamin) tipli Ru(II) organometalik kompleksinin insan yumurtalığının kanserli hücrelerinin büyümesini durdurduğu incelenmiştir [66]. Bu çalışmada  $[(\eta(6)\text{-p-cymene})\text{Ru}(\text{en})\text{Cl}]\text{PF}_6$ ,  $[(\eta(6)\text{-p-cymene})\text{RuCl}_2$  (izonikotinamid)],  $[(\eta(6)\text{-bifenil})\text{Ru}(\text{en})\text{Cl}]\text{PF}_6$  kompleksinin X-ray diffraktometresi ile kristal yapıları tayin edilmiştir.

Qin Z. ve arkadaşları [67] piridin ligandlarında substituent gibi birli veya ikili gruplar içeren ligandların paladyum(II) ile nötral veya katyonik komplekslerinin kendiliğinden oluşan supromoleküler yapılarını incelenmişler. *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$  kompleksinde PhCN'nin L ile (L=N-metilnikotinamid (MNA), izonikotinamid veya nikotinamid) uygun olarak yer değiştirmesi ile *trans*- $[\text{PdCl}_2\text{L}_2]$  kompleksleri elde edilmiştir. *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{MNA})_2]\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin amid-amid hidrojen bağları ve Cl... H<sub>2</sub>O hidrojen bağları vasıtasıyla iki boyutlu ağ oluşturduğu gözlenmiştir.

Pentasiyano L-osmiyat(II) serisi için  $\text{K}_3[\text{Os}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)].2\text{H}_2\text{O}$  formüllü yeni kompleks hazırlanarak, UV-vis ve IR spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Zayıf asidik ortamda hidratlaşmanın kontrol edilmesiyle  $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]^{3-}$  iyonu elde

edilmiştir.  $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$  iyonlarının (L = piridin, pirazin, N-metilpirazin oluşumunun ve disosyasyon reaksiyonunun kinetiği incelenmiştir [68].

N-(2-nitrooksietil)izonikotinamid, izonikotinilklorürün 2-nitrooksietilaminle etkileşmesi neticesinde sentezlenmiş ve bu bileşiğin  $\text{PdCl}_2$  ve  $\text{PtCl}_2$  ile reaksiyonu sonucu yeni kompleksler hazırlanmıştır. Paladyum(II) *trans*-[(2-nitrooksietil)izonikotinamid-N]dikloro ve Platin(II) *cis*-bis[(2-nitrooksietil)izonikotinamid-N]dikloro . ligandının ve elde edilen yeni komplekslerin yapıları X-ray analiz yöntemiyle belirlenmiştir [69].

Çoklu hidrojen bağları oluşturabilen ligandlar (izonikotinamid) içeren iki yeni katyonik metal kompleks ( $[\text{Et}_3)_2\text{Pt}(\dot{\text{I}}\text{NA})_2](\text{NO}_3)_2$  ve  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\dot{\text{I}}\text{NA})_3](\text{OTf})_2$ , Kuehl C.J. ve arkadaşları tarafından [70] sentezlenerek X-ray analiz yöntemiyle kristal yapıları incelenmiştir.

İzonikotinic asit türevlerinin kalsiyumla oluşturduğu kompleksler Cole L.B. ve Holt E.M. tarafından incelenmiş [kalsiyumtetraaquabis(izonikotinamid)] diklorür  $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_4(\dot{\text{I}}\text{NA})_2]\text{Cl}_2$  ve kalsiyumtetraaquabis(izonikotinat)  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_4(\dot{\text{I}}\text{NAc})_2$  ( $\dot{\text{I}}\text{NAc}$ =izonikotinic asit) kompleksleri sentezlenmiştir [71].

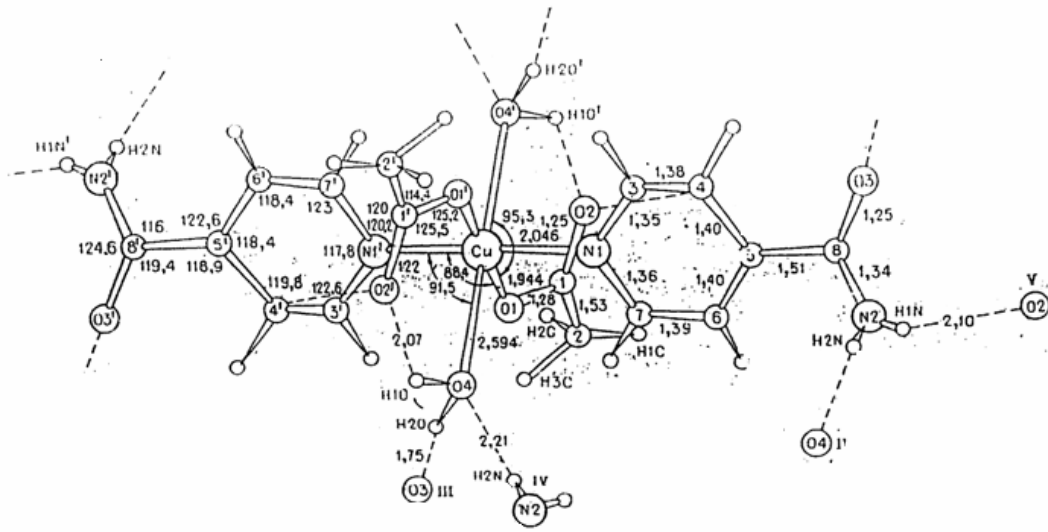
İzonikotinamidin  $\text{AgBF}_4$  ve  $\text{AgClO}_4$  ile eş yapıli kopleksleri sentezlenmiştir. Bunlardan ilki (gümüş(I)tris(izonikotinamid) tetrafloroborat  $[\text{Ag}(\dot{\text{I}}\text{NA})_3]\text{BF}_4$  ve ikincisi gümüş(I)tris(izonikotinamid) perklorat  $[\text{Ag}(\dot{\text{I}}\text{NA})_3]\text{ClO}_4$  dır. Bu bileşiklerde Ag(I) atomunun koordinasyon sayısının üç olduğu ve N-H...O hidrojen bağları vasıtasıyla üç boyutlu ağ oluşturduğu belirlenmiştir [72].

2-Metiltiyonikotinatın(2-MeSNic),  $\text{Cu}(2\text{-MeSNic})_2(\text{MeNia})_2.4\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{MeNia}$ =N-metilnikotinamid),  $\text{Cu}(2\text{-MeSNic})_2(\text{Nia})_2.2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Nia}$ =nikotinamid) ve  $\text{Cu}(2\text{-MeSNic})_2\text{L}.2$  (L=izonikotinamid veya etilnikotinat) bileşimli yeni bakır(II) komplekslerinin biyolojik özellikleri incelenmiştir [73].

$\text{CuX}_2\text{L}_2$  [ $\text{X}=\text{CH}_3\text{CHClCOO}^-$  ve L=nikotinamid, izonikotinamid veya metil-3-piridilkarbonat] kompleksleri sentezlenerek Moncol J ve arkadaşları [76] tarafından karakterize edilmiştir. Maddelerin yapılarının karakterizasyonu elemental analiz, IR, elektronik ve EPR spektrumlarına esaslanarak yapılmıştır. Bütün  $\text{CuX}_2\text{L}_2$  komplekslerinde Cu(II) atomlarının farklı oktahedral çevreye sahip olduğu belirlenmiştir.

Bakır(II) klorür, bromür, tiyosiyanat ve sülfat komplekslerinin piridin türevleriyle (nikotinik asit, nikotinamid, izonikotinamid) ile katı halde ve dimetilformamid(DMF) çözeltilisinde etkileşmesi elektron spin rezonans spektromlarıyla incelenmiştir[74].

G.V. Tsintsadze ve arkadaşları [75] tarafından bakır asetatın izonikotinamid kompleksi sentezlenerek kristal yapısı X-ray analiz yöntemiyle tayin edilmiştir. Kompleksin monoklinik kristalleri aşağıdaki parametrelere sahiptir.  $a=7.782(4)$ ,  $b=11.137(9)$ ,  $c=11.324(4)$  Å,  $\beta=97.67(4)$ ,  $V=973$  Å<sup>3</sup>,  $Z=2[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{INA})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ,  $d=1.576\text{g/cm}^3$ , uzay gurubu  $P2_1/n$  Şekil 13'de kompleksin  $a$  eksenini boyunca projeksiyonu bağ uzunlukları ve bağ açıları gösterilmektedir.

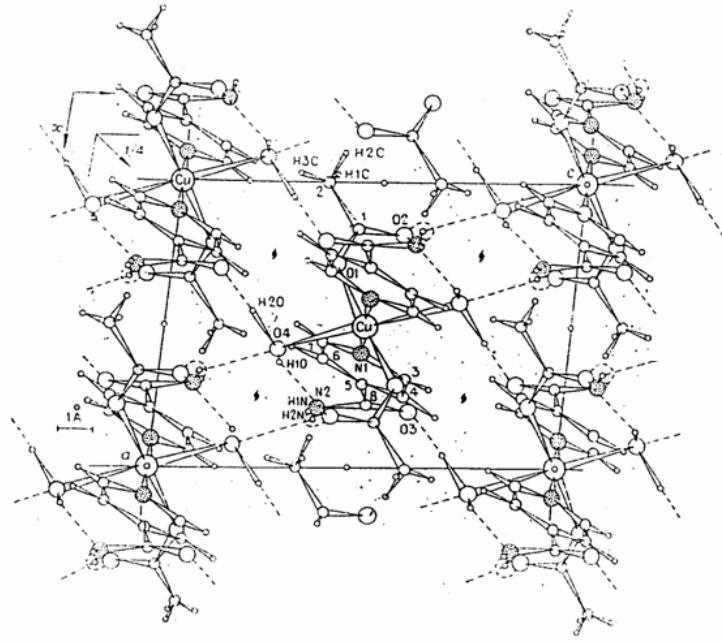


Şekil 13.  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{INA})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  kompleksinin yapısı [75].

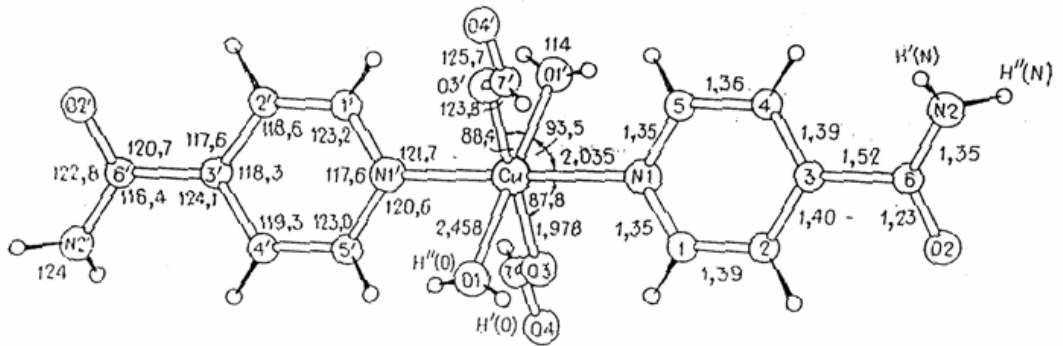
İnversiyon merkezinde yerleşen bakır atomunun çevresi bozulmuş oktahedral olup oktahedronun tepelerinde iki monodentat asetat iyonlarının iki oksijen atomu (Cu-O(1) 1.944(5) Å, iki izonikotinamid molekülünün iki halka azot atomları (Cu-N(1) 2.046(5) Å) ve iki su molekülleri (Cu-OH<sub>2</sub> 2.594(5) Å) yerleşmektedir. Metalle koordine olmayan diğer karboksilat atomu O(2) biri komşu H<sub>2</sub>O(4) diğeri ise (O(4)-H(10) ... O(2) (1-x, 1-y, 1-z) 2.66 Å) komşu molekülün amid gurubu ile olmak üzere (N(2)-H(1) ... O(2) (1-x, -y 1-z) 2.89 Å) iki hidrojen bağı oluşturmuştur. Bakır atomuna koordinasyon bağıyla bağlı su molekülü karboksil gurubun O(2) atomuyla oluşturduğu hidrojen bağı dışında iki hidrojen bağı daha oluşturmuştur. Bunlardan biri komşu izonikotinamid molekülünün karbonil oksijeni O(3) ile (O(4)-H(20) ... O(3) (1/2+x, 1/2-y, 1/2+z) 2.86Å), diğeri ise başka komşu izonikotinamid molekülünün amid gurubu ile (N(2)-H(2)N ... O(4) (3/2-x, y-1/2, 1/2-z) 2.92 Å). Yukarıda bahsedilen hidrojen bağları vasıtasıyla [Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>(İNA)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] kompleksi üç boyutlu ağ oluşturmuştur.

[Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(İNA)<sub>2</sub>(HCOO)<sub>2</sub>] formüllü kompleksi sentezlenmiş ve kristallerin yapısı X- ray analizi ile G.V. Tsintsadze ve arkadaşları tarafından [76] aydınlatılmıştır. Kompleks monomerik yapıya sahiptir. Birim hücre parametreleri;  $a=7.349(4)$ ,  $b=14.40(1)$ ,  $c=8.738(5)$  Å,  $\beta =104.62(5)$ ,  $V=895$  Å<sup>3</sup>,  $M=433.87$ ,  $Z=2$ ,  $d_{\text{hesap}}=1.61\text{g/cm}^3$  uzay gurubu P2<sub>1</sub>/a'dır. Kompleksin yapısı Şekil 15'de gösterilmektedir.

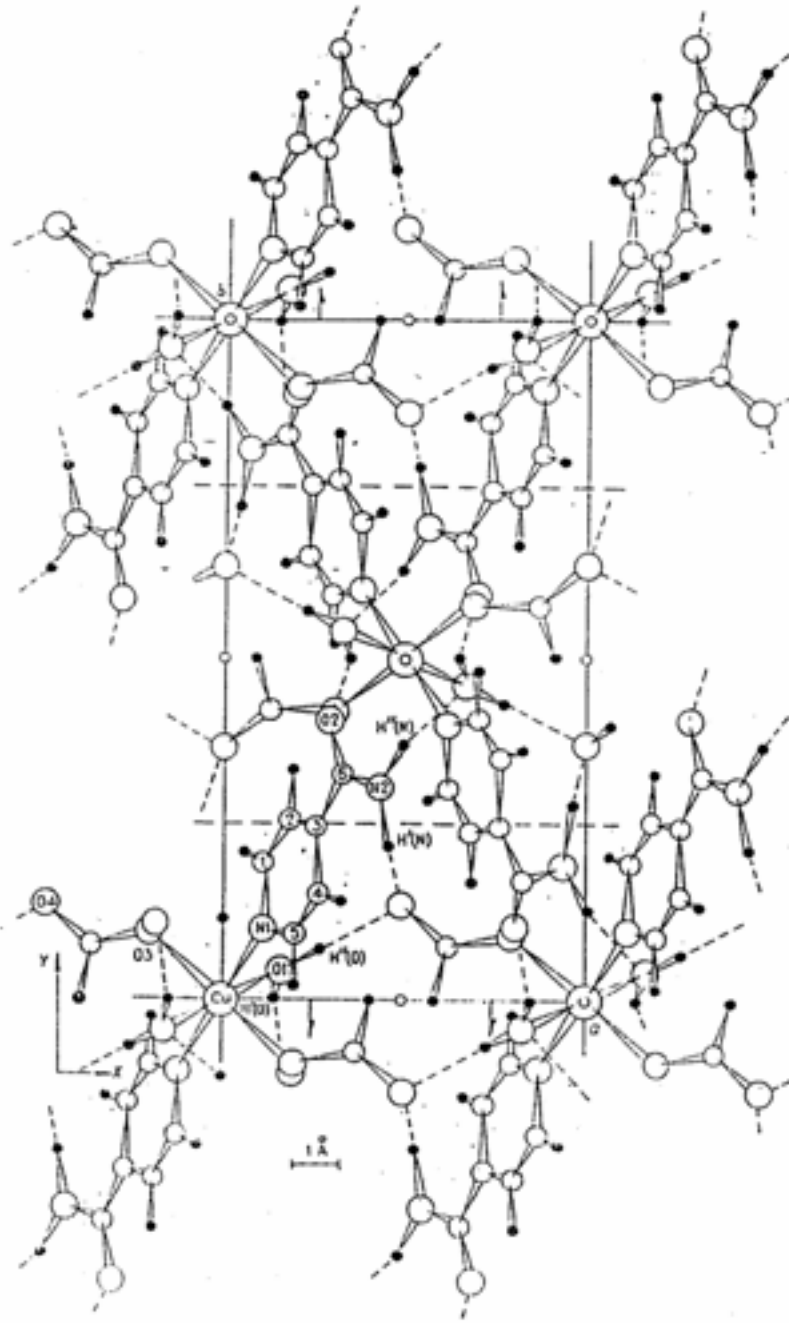
Bakır atomu simetri merkezinde olup, ikisi iki formiyat gurubuna ait (Cu... O(3)) 1.978 (6) Å ikisi ise iki su molekülüne ait (Cu...O(1)) 2.458(6) Å dört oksijen atomu ve iki İNA molekülüne ait iki azot atomu ile (Cu-N(1)) 2.035(7) Å çevrelenmiştir. Benzer çevre [Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>(İNA)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] kompleksinin yapısında da gözlenmektedir [77]. Uygun bağ uzunlukları 2.046(5), 2.544(5) ve 1.944(5) Å'dur. Bu iki kompleksin yoğunluklarını karşılaştırdığımızda asetat kompleksinin yoğunluğunun (1,58g/cm<sup>3</sup>) formiyat kompleksinden az olduğu ortaya çıkmıştır.



Şekil 14.  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{İNA})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  kompleksinin kristal yapısı [75].



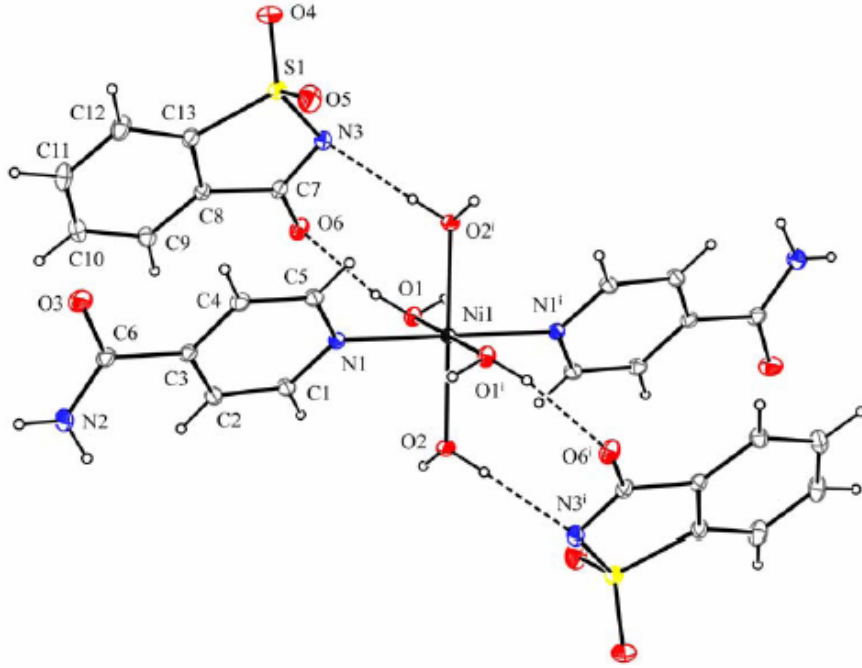
Şekil 15.  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{İNA})_2(\text{HCOO})_2]$  kompleksinin yapısı [76].



Şekil 16.  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{INA})_2(\text{HCOO})_2]$  kompleksinin yapısı [76].

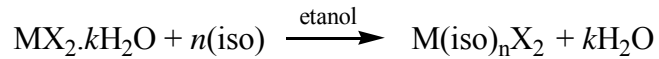
Uçar İ. ve arkadaşları [78]  $[\text{Ni}(\text{ina})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{sac})_2,(\text{NINS})$  komplekslerini hazırlamış; yapısını, spektroskopik ve termal özelliklerini belirlemişlerdir. Kompleks; monoklinik sistemde  $P2_1/c$ ,  $z=2$  uzay grubunda kristallenmiştir. Oktahedral  $\text{Ni}(\text{II})$  iyonu simetri merkezinde olup, iki tek dişli ina ligandı ve dört su ligandı ile çevrelenmiştir. Böylece  $[\text{Ni}(\text{ina})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$  birimleri oluşmuştur. Bu birimin altında ve üstünde olmak üzere iki sakkarinat iyonu moleküller arası hidrojen bağı ile bağlanmıştır.

Kompleksin yapısı aşağıda görülmektedir.



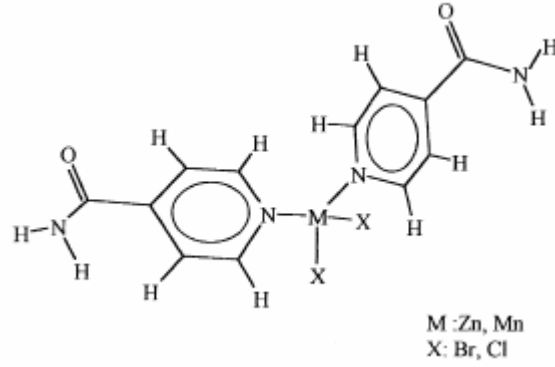
Şekil 17.  $[\text{Ni}(\text{ina})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{sac})_2,(\text{NINS})$  kompleksinin yapısı [78].

Yurdakul Ş. ve arkadaşları tarafından [79]  $\text{M}(\text{iso})_2\text{X}_2$  ( $\text{M}=\text{Co}, \text{Mn}, \text{Zn}; \text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ ; iso=isonikotinamid ve  $\text{M}(\text{iso})\text{X}_2$  ( $\text{M}=\text{Zn}, \text{Cu}; \text{X}=\text{I}; \text{M}=\text{Hg}, \text{X}=\text{Br}$ ) sitokiyometrisindeki isonikotinamidin metal(II) halojenür komplekslerinin infrared spektrumları incelenmiştir. Kompleks oluşumu için genel reaksiyon aşağıda verilmiştir.



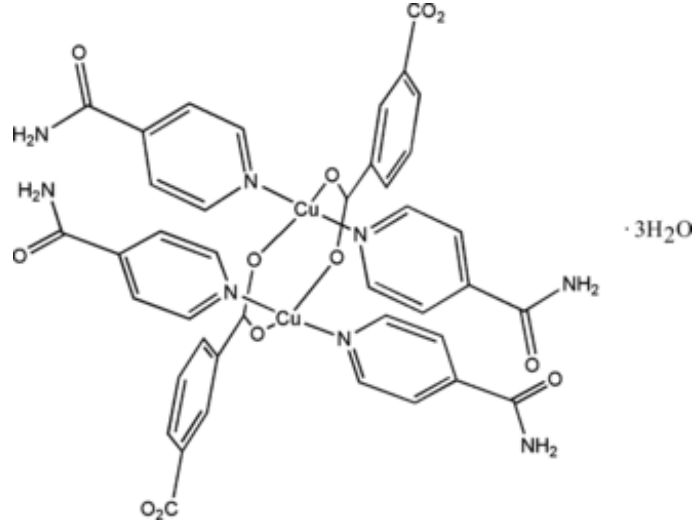
Kompleksler spektroskopik özelliklerine göre sınıflara ayrılmıştır.  $\text{M}(\text{iso})_2\text{Cl}_2$  ( $\text{M}=\text{Mn}, \text{Co}$ ) kompleksleri polimerik oktahedral konfigürasyona sahiptir. Çünkü polimerik oktahedral kompleks olan  $\text{M}(\text{iso})_2\text{Br}_2$  ( $\text{M}=\text{Mn}, \text{Co}$ ) kompleksleri ile benzerlik göstermektedir.  $\text{Zn}(\text{iso})_2\text{X}_2$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ ) kompleksleri tetrahedraldır.

İzonikotinamid molekülünde üç donör yer alır. Bunlardan ilki piridin halkasındaki azot, ikincisi amino grubunun azotu ve üçüncüsü karbonil oksijenidir. Bu üç donör tek dişli ligand gibi bağlanmıştır. Titreşim analizlerinden yola çıkılarak çinko kloro komplekslerinde çinko atomunun tetrahedral çevreye sahip olduğu görülmüştür. Komplekslerin yapısı aşağıda verilmiştir.



Şekil 18.  $(\text{Zn}(\text{iso})_2\text{Br}_2$  and  $\text{Mn}(\text{iso})_2\text{Cl}_2$ ) komplekslerinin genel moleküler yapısı [79].

Li C.B. ve arkadaşları [80]  $[\text{Cu}_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  genel formüllü kompleksi sentezlemişlerdir. Aşağıda yapısı verilen komplekste Cu(II) atomları bozulmuş trigonal bipiramid geometri göstermektedir ve üç izoftalatın üç oksijen atomu ve iki izonikotinamidin iki azot atomu ile koordine olmuştur.



Şekil 19.  $[\text{Cu}_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  genel formüllü kompleksin yapısı [80].

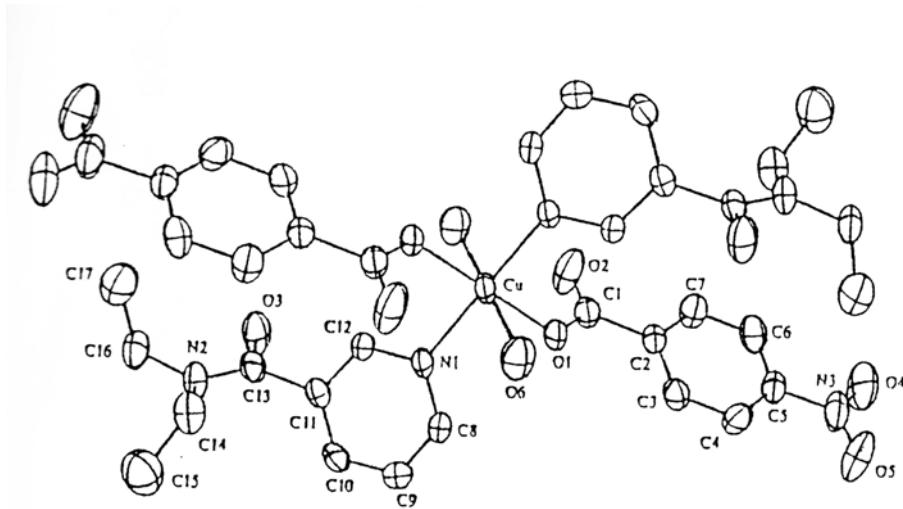


Nikotinik asidin bir türevi olan ve metabolizmada önemli bir solunum stimulantı gibi görev üstlenen *N,N'*-dietilnikotinamid (DNA)'in de metal komplekslerinin sentezi ve incelenmesi günümüzde önem kazanmıştır. Bu ligand da literatürde anlatıldığı gibi yapısında bulunan piridin halkasındaki heteroazot atomu üzerinde komplekslerdeki metal ile bağ oluşturmaktadır.

$[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_4\text{NO}_4)_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  formüllü *trans*-diaquabis (*N,N'*-dietilnikotinamid-*N'*)bis(4-nitrobenzoat-*O*)bakır(II) molekülü kristallografik olarak simetri merkezli tek çekirdekli bir kompleksdir.

Bileşik monodentant ligandlar gibi rol oynayan ikişer adet 4-nitrobenzoat iyonu, su ve dietilnikotinamid molekülleri içermektedir. N ve O atomları Cu etrafında 2,485 Å uzaklığında tarafından hafif bozunmuş tetragonal yapının oktahedral koordinasyona tamamlanmasıyla kare düzlem tertibinde formlanır. Su molekülleri karbonilin oksijen atomlarına (O...O 2,705 Å uzunluğunda) hidrojen bağlarıyla bağlanmışlardır [81, 82].

$[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$   $[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2]$  molekül formüllerine sahip olan arilkarboksilat komplekslerinin yapıları incelendiğinde de ligand olarak komplekslere giren dietilnikotinamidin, nikotinamidde olduğu gibi, yapısındaki piridin halkasında bulunan hetero azot atomu üzerinden koordinasyona dahil olduğu anlaşılmıştır. Bu tipli komplekslerin de yapıları genel olarak birbirlerinin benzeridirler [81,82, 83].

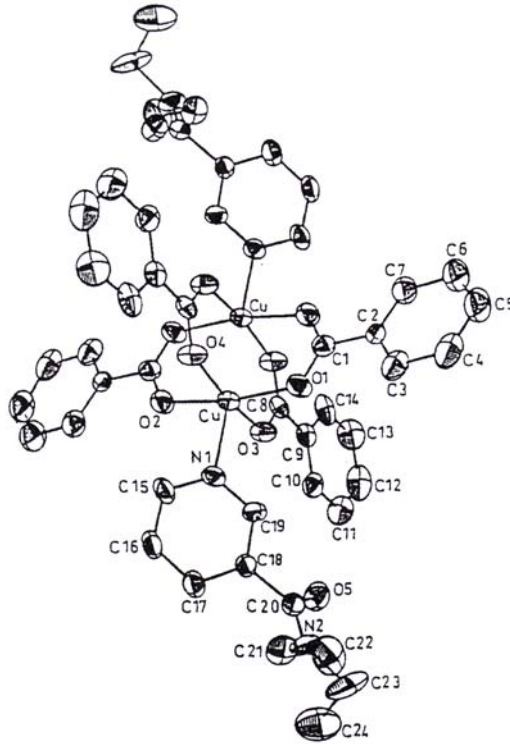


Şekil 20.  $[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_4\text{NO}_4)_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  kompleksinin *xz* düzleme projeksiyonu [81,82].

$[\text{Zn}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_4(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  formüllü iki çekirdekli simetri merkezli çinko kompleksi, dört benzoat ligandı ve köprü halinde birbirine bağlanmış ( $\text{Zn}\cdots\text{Zn}'$  6,685 Å) iki adet çinko atomu içermektedir.

Her bir çinko atomu hafif bozunmuş tetrahedral koordinasyon geometrisiyle *N,N'*-dietilnikotinamid ligandından gelen azot ve üç ayrı oksijen atomu tarafından koordine olmuştur [84].

$[\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_4(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2]$  formüllü bileşik kristallografikal simetri merkezli iki çekirdekli bir kompleks olup, 4 adet benzoat ligandı ile köprü oluşturmuş iki adet bakır atomu ev iki adet dietilnikotinamid ligandı içermektedir. Her bir bakır atomu etrafındaki en yakın dört oksijen atomu, *N,N'*-dietilnikotinamid ligandının piridin halkasındaki azot atomu tarafından kare-piramidal koordinasyona tamamlanmasıyla kare düzlem tertibinde biçimlenir [85].



Şekil 21.  $[\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_4(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2]$  kompleksinin *xz* düzleme projeksiyonu [85].

Khodashova ve arkadaşları [86]  $ZnCl_2(DENA)_2$  formüllü komplekslerin kristal yapısını çözmüşlerdir.  $ZnCl_2(DENA)_2$  kristalleri moleküler yapıya sahiptirler. Çinko atomunun deforme olmamış tetrahedrik çevresinde iki klor ve iki monodentant DENA molekülünün hetero azot atomları bağ oluşturmuştur. İki Zn-Cl mesafesine eşit demek mümkündür. 2,211(2) ve 2,216(2) Å. Aynı şeyi iki Zn-N bağ uzunluğu (2,54(6) ve 2,055(6) Å) hakkında da söylenebilir. Cl-Zn-N ve N-Zn-N açıları tetrahedrik değerlere yakındırlar. 105,5–109,8°. Cl-Zn-Cl açısı ise bir o kadar büyümüştür (119,8). DENA moleküllerinin geometrilerinde fazla fark görülmemektedir. Her iki piridin halkası düzlemseldir. Ama atomları ortalama düzlemden yeterince sapmaktadırlar (0,1-0,2 Å). Piridin halkalarıyla C=O düzlemleri arasındaki açılar 49 ve 86°'dir.  $C_{\text{karbonil}}$  ve  $N_{\text{amid}}$  düzlemleri arasındaki dihedral açılar daha az farka sahiptir: 1,5 ve 7,3°.  $N_{\text{amid}}$  atomları etrafında bağ koordinasyonları düzleme çok yakındırlar. Primal deformasyon demek oluyor ki yoktur.  $N_{\text{amid}}$  atomları etrafındaki bağ açılarının toplamı uygun olarak 358,7° ve 359,7°. N-O bağ uzunlukları farklıdır. N- $C_{\text{karbonil}}$  1,34(1) Å, N-C bağ uzunlukları 1,45-1,48 Å aralığındadır. Tüm bu geometrik özellikler  $N_{\text{amid}}$  atomundaki  $\sigma$ -bağlarının tam  $sp^3$  hibritleşmesinin olmadığı ve N- $C_{\text{karbonil}}$  bağını kuvvetlendirilen  $\pi$ -karşılıklı etkileşmenin göstergesidir.

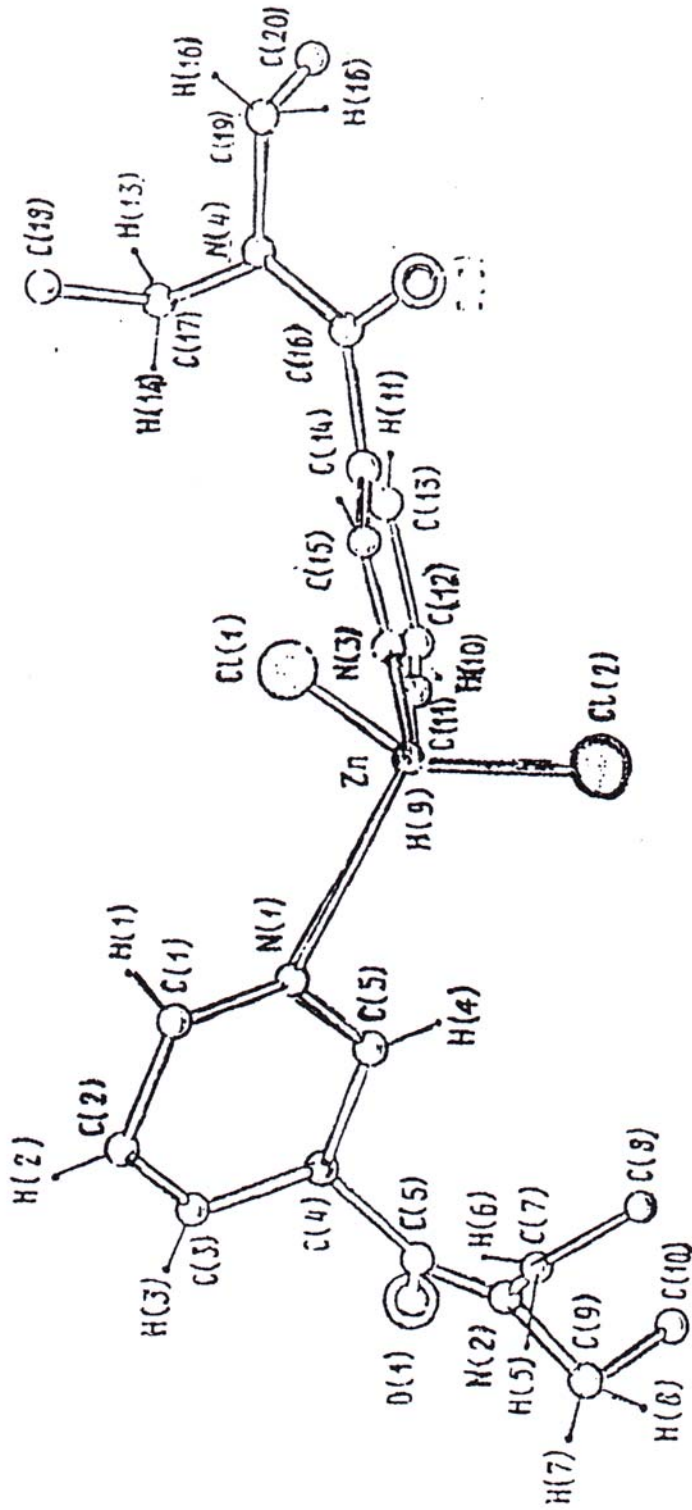
$ZnI_2(DENA)_2$  komplekslerinin kristal yapısı klor analogunun yapısına benzemektedir. Kristal yapı birimleri kristallografik 2 ekseninde yerleşen monomerik kompleks molekülleridirler. Zn atomu deforme olunmuş tetrahedronun köşelerinde yerleşen iki iyot ve iki adet monodentant DENA molekülünün  $N_{\text{piridin}}$  atomuyla koordine olunmuştur. Zn-I 2,5444 (1) Å, Zn-N 2,068(7) Å uzunlukları diğer tetrahedrik Zn komplekslerindeki uygun değerlere uymaktadırlar. Bu yapıdaki tetrahedronun açı deformasyonları I-Zn-I açısının 120,89°'ye dek büyümesi ve N-Zn-N açısının 95,6°'ye dek küçülmesi molekül içi I...I itme kuvvetleriyle izah edilebilir. I...I mesafesi 4,426 Å iyodun iyon yarıçapının (4,40 Å) iki katına yakındır. DENA molekülünün geometrik parametreleri önceki komplekslerde bulunan değerlere yakındır.  $C_{\text{karbonil}}$  atomuna bağlı atomlar hakkında aynı şeyi söylemek mümkündür (bağ açıları toplamı 360°- $sp^2$  hibritleşme). Bu iki düzlemin  $C_{\text{halka}}-C_{\text{karbonil}}$  bağları etrafında dönme açıları 57,2.  $N_{\text{amid}}$  atomuna bağlı atomlar da

düzlemseldirler. Çok az primidal deformasyon vardır. Bu düzlemin komşu düzlemle  $C_{\text{halka}}-N_{\text{amid}}$  bağı boyunca dönme açısı 4,2 (Cl analogunda 10,8 ve 7,5) [87].

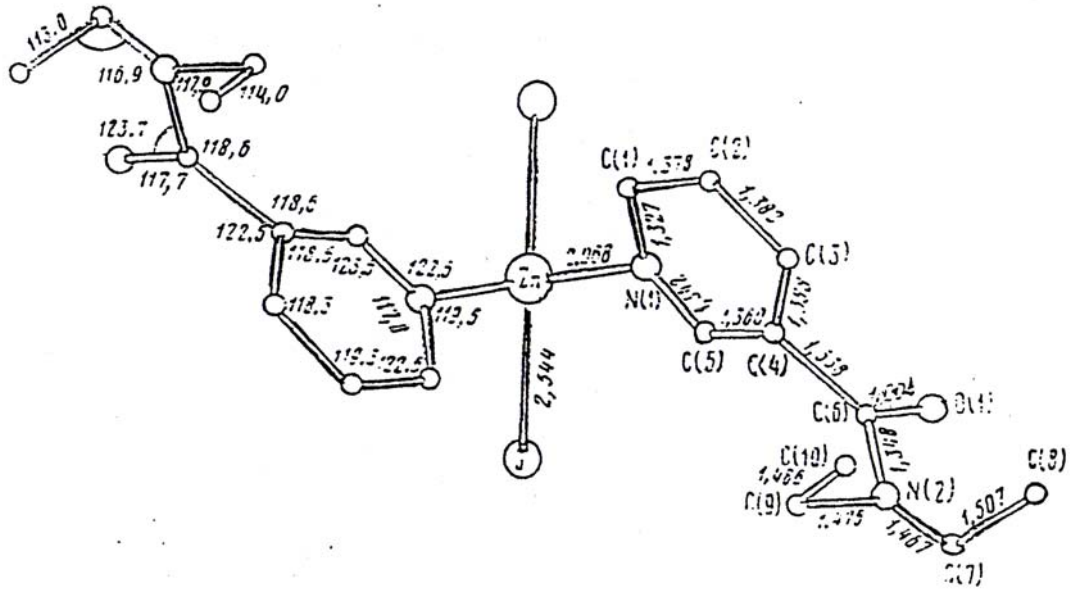
$Cd(DENA)(NSC)_2$  kompleksinin kristal yapısı Bigoli ve arkadaşları [88] tarafından çözülmüştür. Kristalin yapısı köprü tiyosiyanat anyonları ve DENA molekülleri vasıtasıyla birbirine bağlanan üç boyutlu oktahedronlar ağından ibarettir. Cd atomunun etrafındaki oktahedron kısmen deforme olunmuştur. Oktahedronun köşelerinde, iki NSC anyonunun iki azot, iki NSC anyonunun iki kükürt, organik ligandın bir azot (Py) ve bir oksijen (karbonil) atomları yerleşmişlerdir. İki Cd –NSC bağı birbiriyle eşittir (2,295(4) ve 2,92(6) Å). Ama Cd-N-C açıları farklılık gösterirler (164,3(4) ve 253,4(4)°). Farklılık Cd-NSC bağ uzunluklarında (2,705(5) ve 2,621(3) Å) ve uygun açılarda (Cd-S-C 95,6(2) ve 101,8(2)°) gözlemlenmektedir. Cd ve  $N_{\text{py}}$  arasındaki mesafe (Cd- $N_{\text{py}}$  2,355(4) Å) Cd-NSC bağlarından uzundur. Piridin halkasında C-C bağ uzunlukları 1,378:1,378:1,378:1,375 Å (ortalama C-C 1,377 Å). C-N bağ uzunlukları ise 1,325(5) ve 1,348(7) Å (ortalama C-N 1,333(4) Å). Altı atomlu halka tam düzlemsel değildir. Karşı uçlarında  $N_{\text{py}}$  ( $\Delta = +0,021$  Å) ve  $C_{\text{karbonil}}$  ( $\Delta = +0,012$  Å)'e bağlı atomlar bir düzlem üzerindedir.  $N_{\text{amid}}$ 'e bağlı atomlarda ise düzlemden sapmalar vardır.  $N_{\text{amid}}$ 'in ortalama düzlemi  $C_{\text{karbonil}}$  düzlemiyle 8,1° oluşturur. Piridin halkası ve amid grubu arasındaki karbon karbon bağı 1,486(5) Å. İki  $sp^2$  karbon atomu arasındaki bağ uzunluklarına daha yakındır (1,50 Å). C karbonil grubundaki C=O bağ uzunluğu 1,237(5) Å. Amid azotunun oluşturduğu C-N bağ uzunlukları ( $N_{\text{amid}}-C_{\text{karbonil}}$  1,341(6) Å,  $N_{\text{amid}}-C_{\text{etil}}$  1,45886) Å ve 1,478(7) Å literatürdeki uygun değerlere uyum sağlamaktadırlar.

$Zn(DENA)_2(NCS)_2(H_2O)_2$  bileşiğinin kristal yapısı su moleküllerinin oluşturdukları hidrojen bağları vasıtasıyla birbirine bağlanan oktaedrik komplekslerden ibarettir. Koordinasyon polihedronu simetri merkezine sahiptir. Köşelerinde trans pozisyonunda  $N_{\text{py}}$ ,  $N_{\text{SCN}}$  ve  $O_{\text{su}}$  atom çiftleri yerleşmektedirler. Cd kompleksinden farklı olarak bu komplekste organik ligand yalnız bir donör atomuyla [ $N_{\text{py}}$ ] çinko atomuna bağlanır. Karbonil grubunun oksijen atomu koordinasyon dışındadır. Zn-O bağı (2,129 Å) hekzaaquaçinko katyonundaki (2,064–2,130 Å aralığında değişen) bağ uzunluklarıyla mukayese edilebilir. Burada bu bağın zayıf olduğu kanaatine varılır [89].

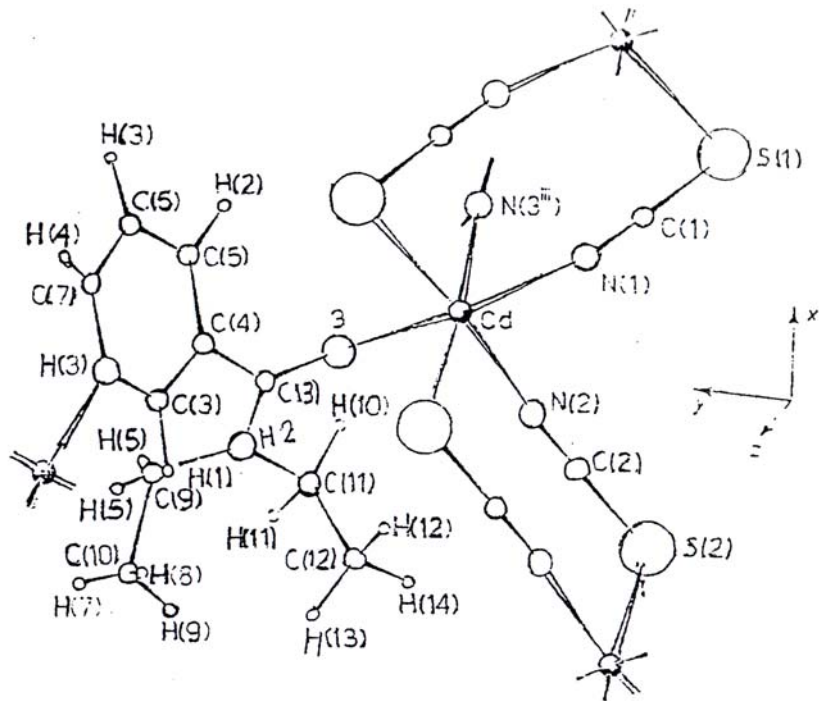
Sergenko ve arkadaşları [90] kadmiyum asetatın DENA kompleksinin kristal yapısını çözmüşlerdir. Kristalin yapısı monomerdir. Kompleksin simetri merkezi vardır ve metal-ligand mesafeleri de standart değerlerden pratik olarak pek farklı değildir. Piridin halkaları düzlemseldirler.  $C_{py}-C_{karbonil}$  ve  $C_{karbonil}-N_{amid}$  bağları etrafındaki açıları uygun olarak  $54,19^\circ$  ve  $7,42^\circ$  dirler. Yapıda ilgi çekici özellik koordine olunmuş  $H_2O$  molekülünün asetat grubunun oksijen atomlarından oluşturduğu molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarıdır.  $O...O$  bağ uzunluklarının yakın olmasına ( $2,640$  ve  $2,678 \text{ \AA}$ ) rağmen molekül içi bağ zayıftır ve eğilmiştir ( $O...H$   $2,1 \text{ \AA}$  ve  $O...H...O$  açısı  $132^\circ$ ). Moleküller arası bağ ise doğrusal olup, yeterince serttir ( $O...H$   $1,8 \text{ \AA}$  ve  $O...H...O$  açısı  $165^\circ$ ).



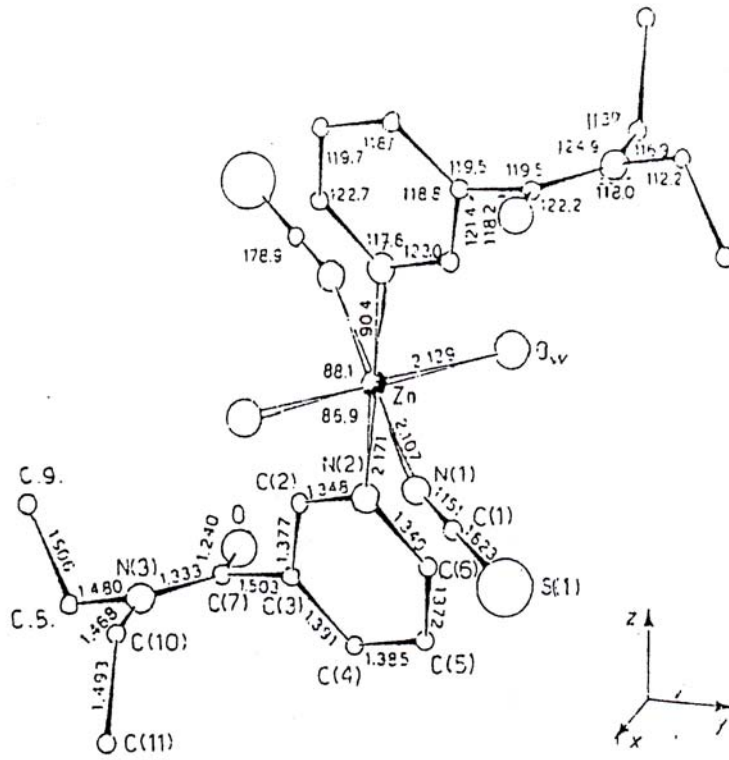
Şekil 22.  $\text{ZnCl}_2(\text{DENA})_2$  kompleksinin molekül yapısı [86]



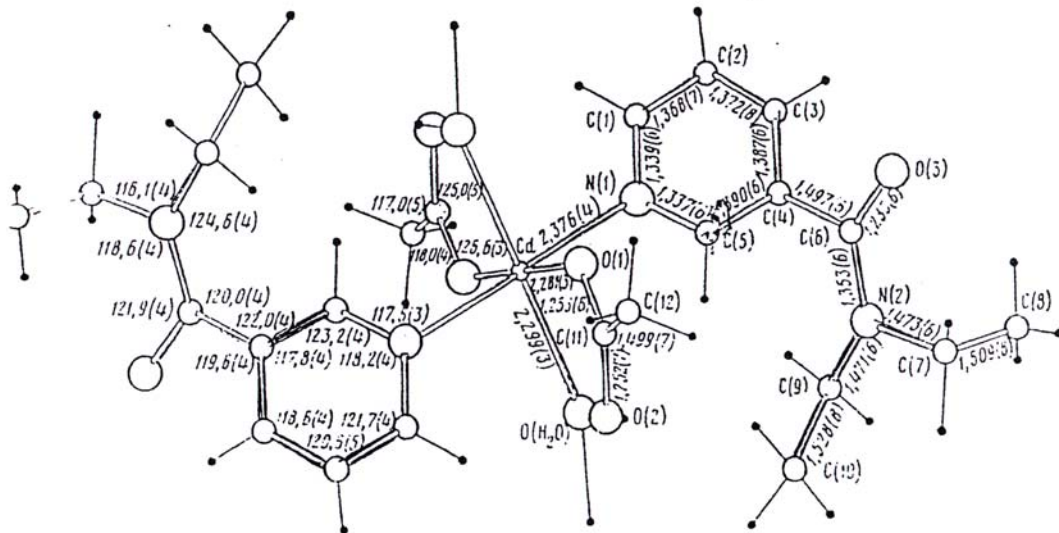
Şekil 23.  $ZnI_2(DENA)_2$  kompleksinin molekül yapısı [87]



Şekil 24.  $Cd(DENA)(NSC)_2$  kompleksinin molekül yapısı [88]



Şekil 25.  $\text{Zn}(\text{DENA})_2(\text{NSC})_2(\text{H}_2\text{O})_2$  kompleksinin molekül yapısı [89]



Şekil 26.  $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{DENA})_2(\text{H}_2\text{O})$  kompleksinin molekül yapısı [90]

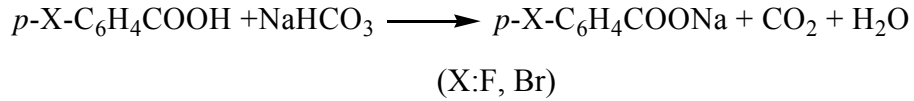


## 5. MATERYAL VE METOD

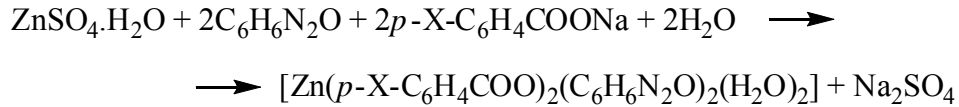
### 5.1. Sentez

Komplekslerin sentezinde, Merck çinko sülfat ( $ZnSO_4 \cdot H_2O$ ), sodyum bikarbonat; Fluka *p*-florobenzoik asit, *p*-bromobenzoik asit, nikotinamid ve izonikotinamid; N,N'-dietilnikotinamid “OAO TATKHFARMPREPARAT” (Kazan, Tataristan) % 25’lik DENA çözeltisi (Kordiamin) kapsüllerinden kullanılmıştır.

Sodyum *p*-floro- ve *p*- bromobenzoatların eldesi için ayrı ayrı 0,02 mol *p*-floro- ve *p*- bromobenzoik asitler, 0,02 mol sodyum bikarbonatın sudaki çözeltisi ile reaksiyona sokuldu. Tepkime esnasında oluşan karbondioksit ortamdan tamamen uzaklaşınca kadar karıştırıldı.

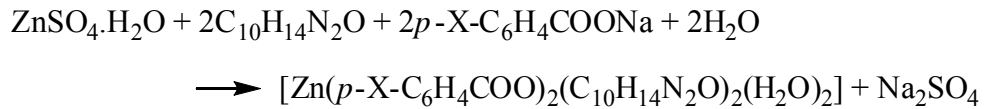


Çinko *p*-floro- ve *p*- bromobenzoatların nikotinamid ve izonikotinamid ligandlı kompleksleri aşağıdaki gibi sentezlendi:



Bir beherde 0,01 mol çinko sülfatın sudaki çözeltisi 0,02 mol nikotinamidin ve izonikotinamidin sudaki çözeltisi ile karıştırıldı. Oluşan karışımın üzerine de daha önceden hazırlanan 0,02 mol sodyum *p*-floro- ve *p*- bromobenzoat çözeltileri ilave edildi.

Çinko *p*-floro- ve *p*- bromobenzoatların N,N'-dietilnikotinamid ligandlı kompleksleri aşağıdaki gibi sentezlendi:



Bir beherde 0,01 mol çinko(II) sülfatın sudaki çözeltisi 0,02 mol N,N'-dietilnikotinamidin sudaki çözeltisi ile karıştırıldı. Oluşan karışımın üzerine de daha önceden hazırlanan 0,02 mol sodyum *p*-floro- ve *p*- bromobenzoatların çözeltileri ilave edildi.

Elde edilen çözeltiler oda sıcaklığında kristalleşene kadar bekletildi. Beyaz kristaller süzülerek saf suyla yıkandı ve oda sıcaklığında kurutuldu.

Komplekslerin bileşimleri ve yapıları aşağıdaki metotlar kullanılarak incelendi.

## **5.2. Metot**

### **5.2.1. Elemental Analiz**

Elemental analiz çalışmalarıyla komplekslerin içerdiği elementlerin miktarları hakkında kesin bir veri elde edilebilir. Bu elde edilen deneysel verilerle teorik verilerin karşılaştırılması suretiyle komplekslerin yapısında hangi ligandan ne oranda bulunduğu hakkında kesin olmasa da bir fikir yürütebilmemize yardımcı olur. Elemental analizler (C, H, ve N analizi) TÜBİTAK Ankara Test ve Analiz laboratuvarında LECO CHNS 932 cihazı ile yapıldı.

### **5.2.2. Infrared Spektrum**

Komplekslerin bünyesinde bulunan fonksiyonel gruplar, bağlanan atomlar ve bu atomların bağlanma pozisyonları IR spektroskopisi ile belirlenebilir. Bunun yanında bu fonksiyonel grup ve atomların oluşturduğu titreşim frekanslarından da faydalanmak suretiyle komplekslerin geometrik şekilleri ve de yapıda bulunan bağların türleri hakkında da fikirler yürütülebilir.

Infrared çalışmaları, MATTSON 1000 FTIR Model IR spektrometresiyle yapıldı. Sentezlenen katı komplekslerin IR spektrumları KBr ile disk yapılarak 4000 - 500  $\text{cm}^{-1}$  aralığında kaydedildi.

### **5.2.3. Termik Analiz**

Günümüzde termik analiz çalışmaları, koordinasyon kimyasında çok yoğun ve yaygın olarak kullanılmaktadır. Metal kompleksleri genel bir özellik olarak basamaklı bir bozunma gösterirler. Bu şekilde bozunma da çeşitli termik analiz metodları kullanılarak sistematik araştırmalarda önemli rol oynar.

Komplekslerin termik kararlılıklarında, uçan ve kalan parçalanma ürünlerinden gitmek vasıtasıyla stokiyometrinin belirlenmesinde termogravimetri (TG) kullanılmaktadır. TG analizi bozunmalar sonucu oluşan katı ara ürünlerin

termik kararlılıkları için de kullanılır. Bozunma ürünlerinin tespit edilmesiyle komplekslerin bozunma mekanizmaları tahmin edilebilir. TG sonuçları ve bunlara karşılık gelen DTG eğrileri komplekslerin bozunma kinetiklerinin belirlenmesinde önemli derecede rol oynar.

Diferansiyel Termik Analiz (DTA), komplekslerin bozunma sıcaklık aralıklarının, erime noktalarının ve bozunma olaylarının aydınlatılmasında sıkça kullanılmaktadır. DTA, erime entalpileri, süblimasyon entalpilerinin bulunmasında ve kısmen de metal-ligand bağ enerjisinin belirlenmesinde kullanılmaktadır.

Termik analiz metodlarının birlikte kullanılmasıyla yapılan termik analiz çalışmaları metal kompleksler için çok önemlidir. Erime sonucu meydana gelen bozunmayı anlamamızda TG ve DTA eğrileri kullanılmaktadır. Bu eğrilerde erime olayı keskin bir DTA piki ile anlaşılır. Oluşan bu pike karşılık gelen TG eğrisinde bir ağırlık kaybı yoktur. Bozunma olayı olduğunda ise DTA piki geniş ve endotermik olup buna karşılık gelen TG eğrisinde ise ağırlık kaybı gözlenir. Elde edilme şartları aynı olan bir numunenin TG ve DTA sonuçları dikkate alınarak ağırlık azalmaları ve bozunma sıcaklıkları arasında bir bağıntı kurulabilir. TG ve MS (kütle spektroskopisi) eğrilerinin birleştirilmesi sonucu ortamdan uçan bozunma ürünlerinin nitelikleri belirlenebilir [106].

Termik analiz çalışmalarında, Rigaku marka TG 8110 termik analizörlü TAS 100 Model Termik Analiz cihazı kullanıldı. TG, DTG ve DTA eğrileri aşağıda belirtilen şartlarda eşzamanlı olarak kaydedildi.

Termik analiz eğrilerinin alındığı şartlar:

Referans: Sinterleşmiş  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,

Isıtma hızı: 20 °C/dak.

Kroze: Platin

Atmosfer: Azot atmosferi,

Gaz akış hızı: 100 ml/dak,

Numune miktarı: 3-10 mg,

Sıcaklık aralığı: 20-900 °C

Komplekslerin bozunmasıyla uçucu ürünlerin uzaklaşması sonucu meydana gelen ağırlık azalması TG eğrilerinden hesaplandı. Ağırlık azalması ve kalan son bozunma ürünlerinden metal-ligand oranları bulundu.

## 6. BULGULAR

### 6.1. Elemental Analiz

İlk kez sentezlenen komplekslerin elemental analiz sonuçları Çizelge 1’de verilmiştir.

Çizelge 1. Komplekslerin elemental analiz verileri.

Kompleksler	%C		%H		%N	
	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik
Zn( <i>p</i> -FBA) <sub>2</sub> (NA) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (I)	49,61	50,05	2,44	3,88	5,80	8,98
Zn( <i>p</i> -FBA) <sub>2</sub> (DENA) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (II)	55,60	55,33	4,64	7,36	7,63	7,59
Zn( <i>p</i> -FBA) <sub>2</sub> (INA) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (III)	51,95	50,05	2,77	3,88	9,26	8,98
Zn( <i>p</i> -BrBA) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (IV),(VI)	33,45	33,53	2,13	2,41	0,03	0,00
Zn( <i>p</i> -FBA) <sub>2</sub> (DENA) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (V)	47,78	47,25	4,66	4,89	6,54	6,48
Zn( <i>p</i> -BrBA) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (VI)	33,77	33,53	2,41	2,41	0,03	0,00

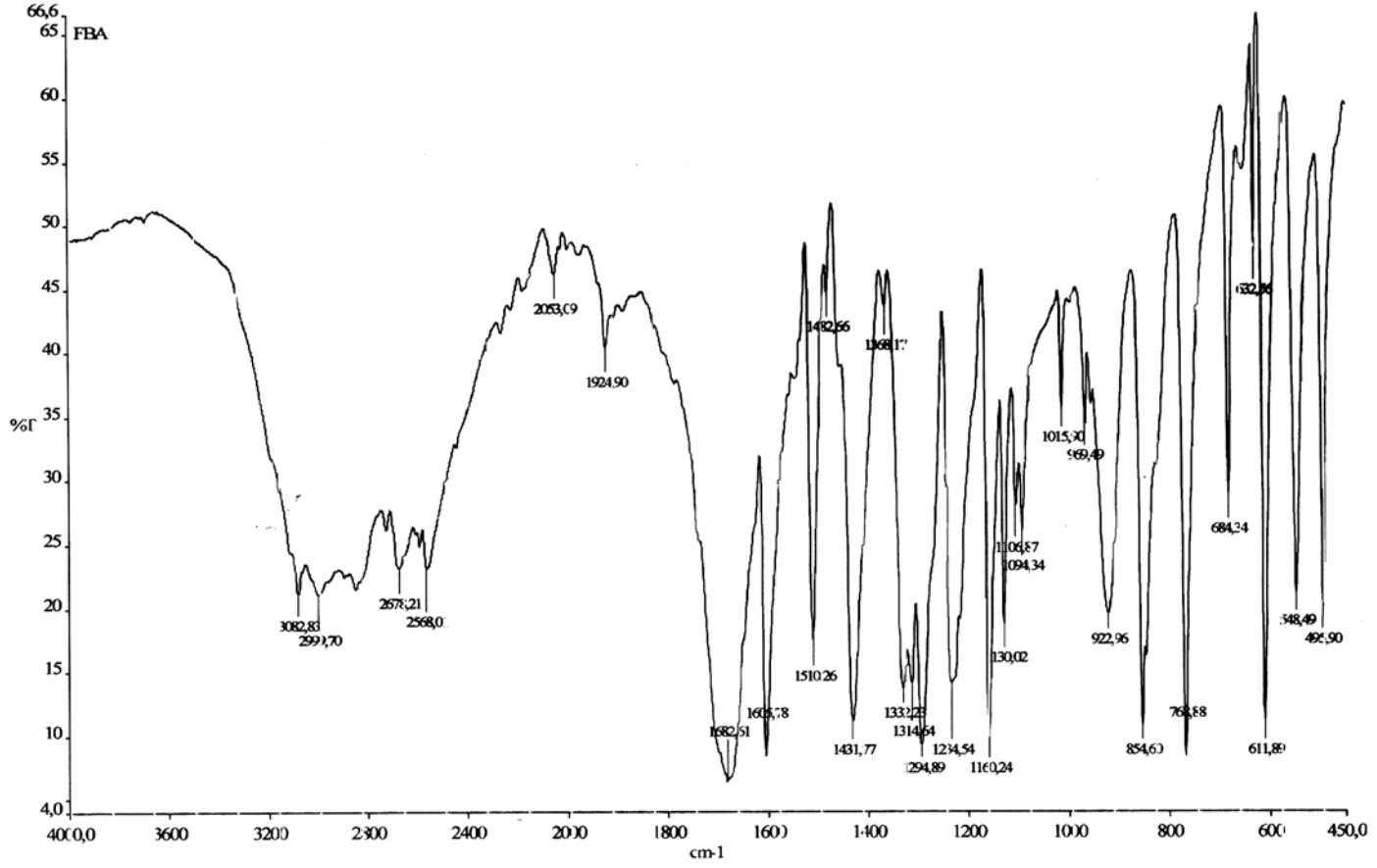
I, II, III, V numaralarıyla gösterilen kompleksler tahmin ettiğimiz genel formüllere sahip olup, IV ve VI numaralı komplekslerde ise azot miktarından görüldüğü üzere nikotinamid ve izonikotinamid ligandları yapıya katılmamıştır. IV ve VI numaralı komplekslerin elemental analiz verilerinden yola çıkılarak aynı yapıya sahip olduklarına karar verilmiştir. *p*-florobenzoik asid ve *p*-bromo benzoik asid ise sırasıyla **a** ve **b** ile gösterilmiştir.

### 6.2. Infrared Spekrum

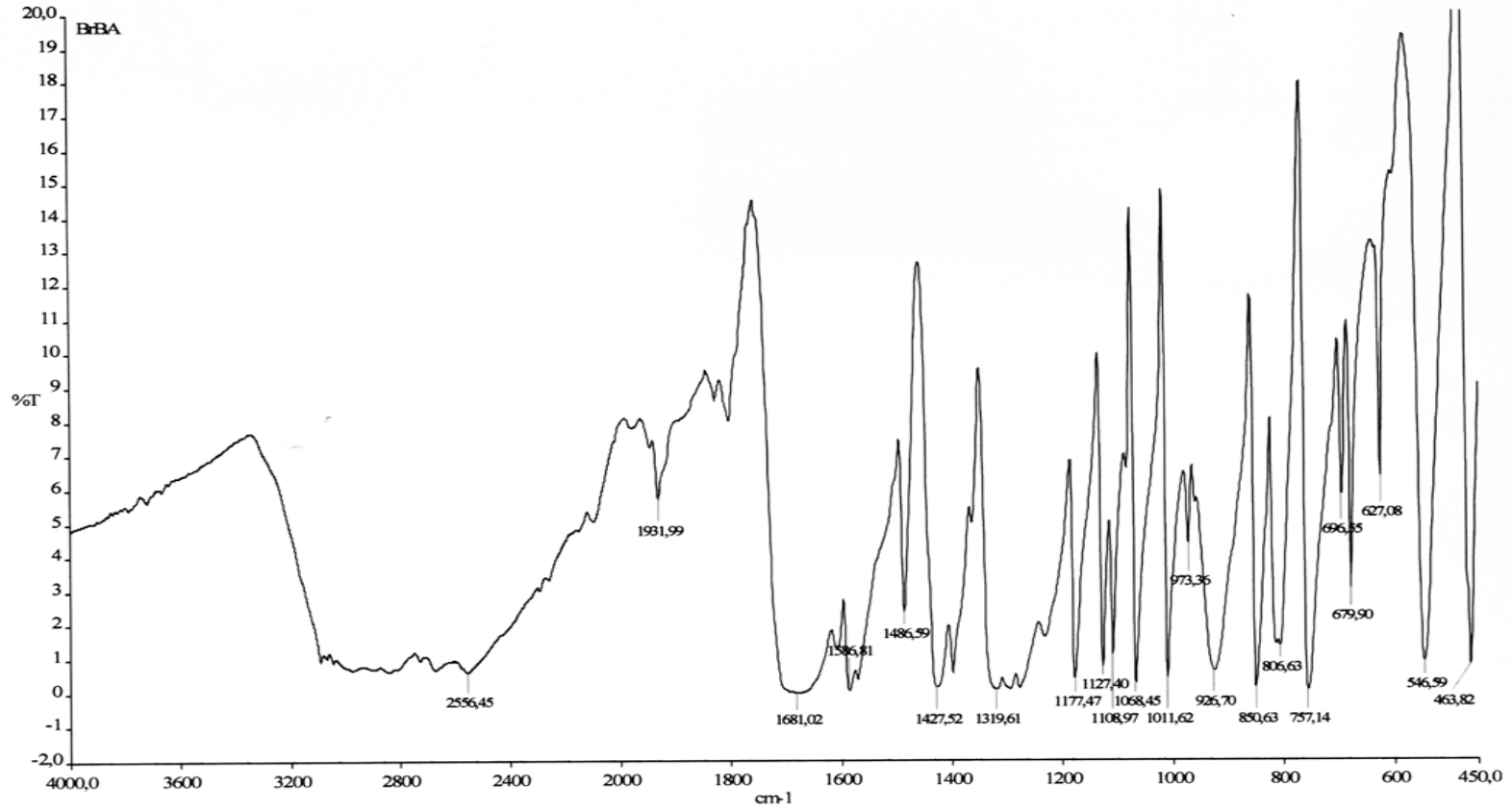
*p*-floro- ve *p*-bromobenzoik asidlerin ve sentezlenen komplekslerin infrared spektrumları Şekil 27-34’de verilmiştir.

### 6.3. Termik Analiz

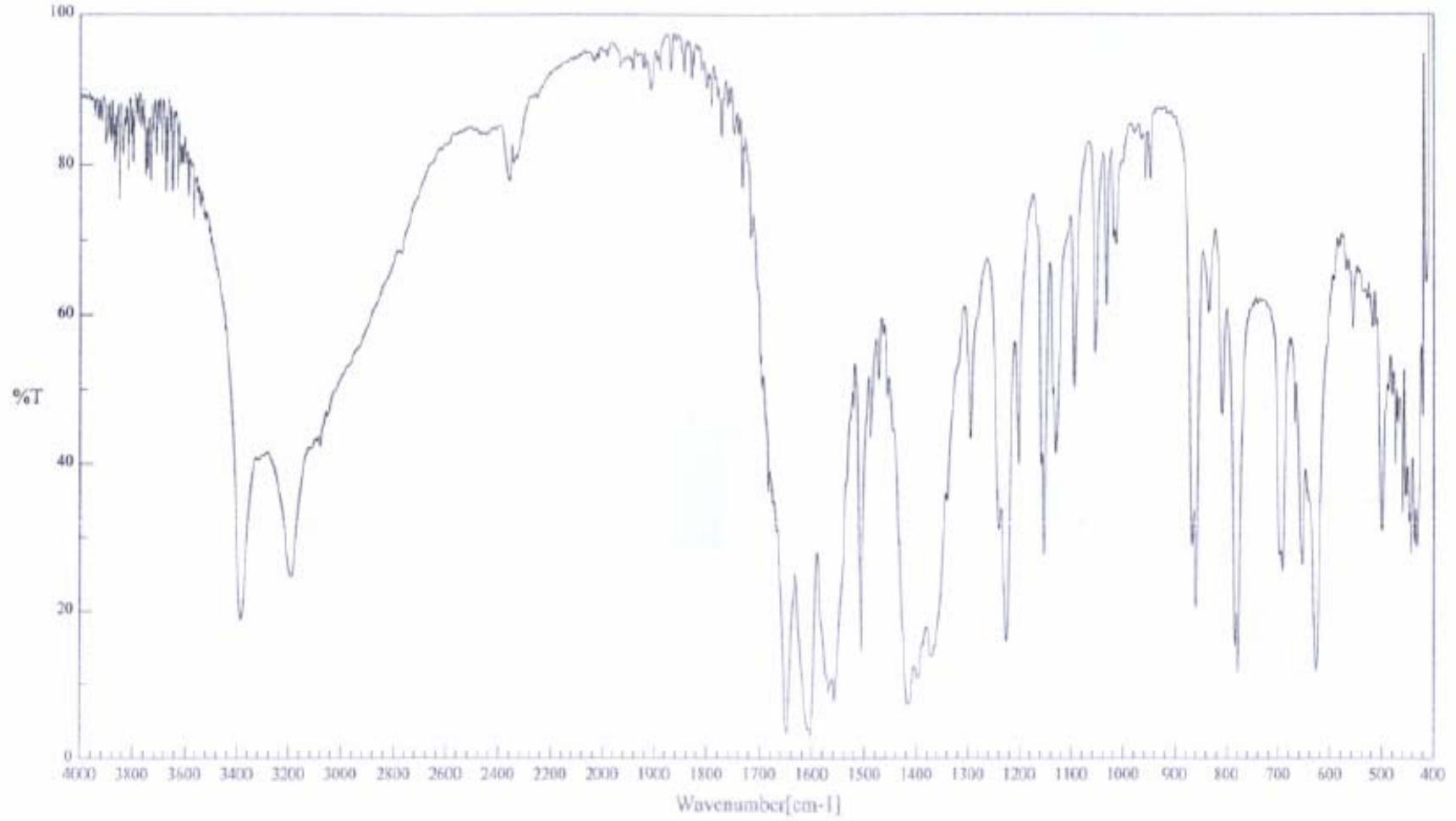
Komplekslerin termik analiz eğrileri Şekil 40- 48’de verilmiştir.



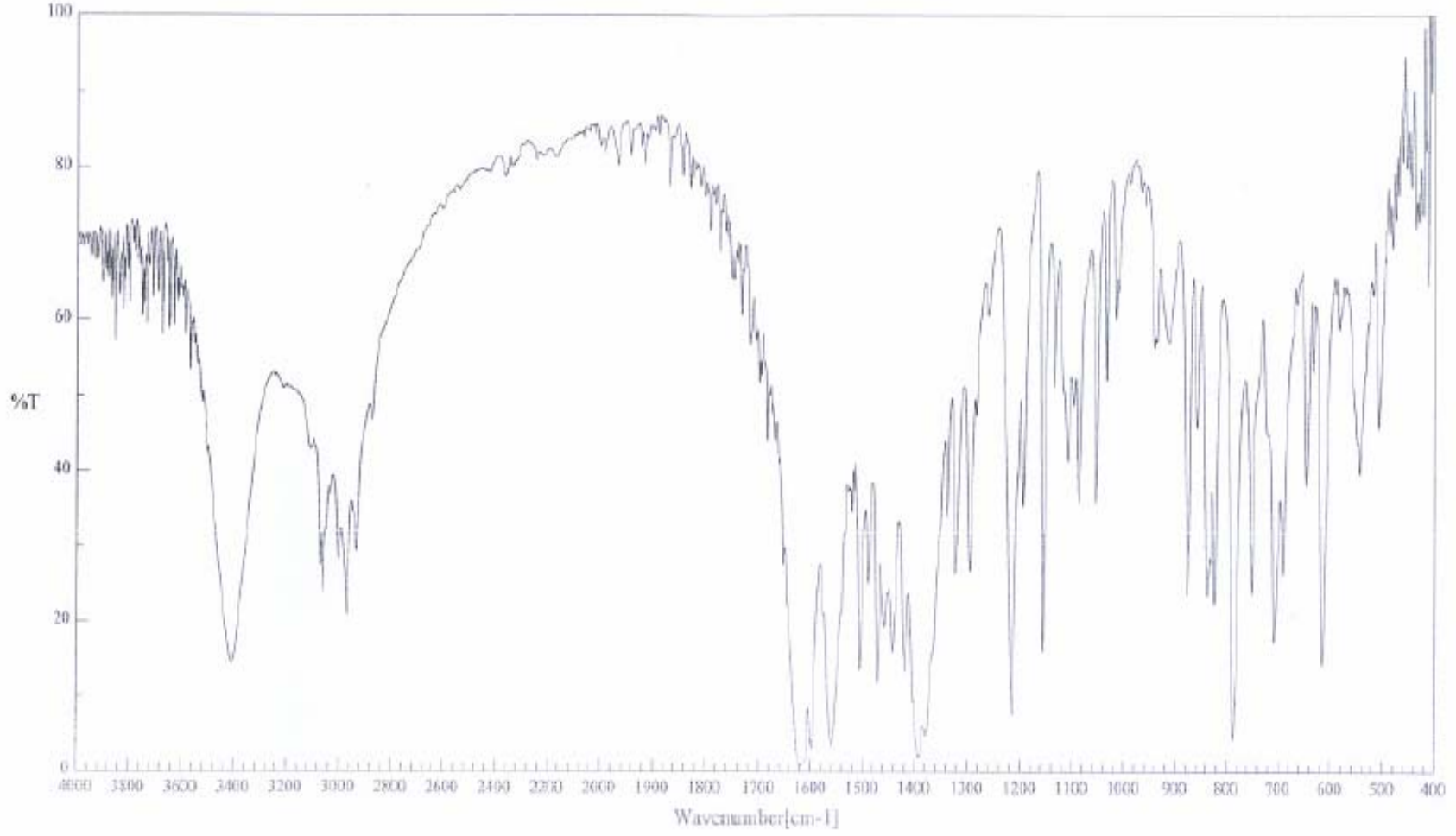
Şekil 27. *p*-florobenzoik asidin IR spektrumu



Şekil 28. *p*-bromobenzoik asidin IR spektrumu

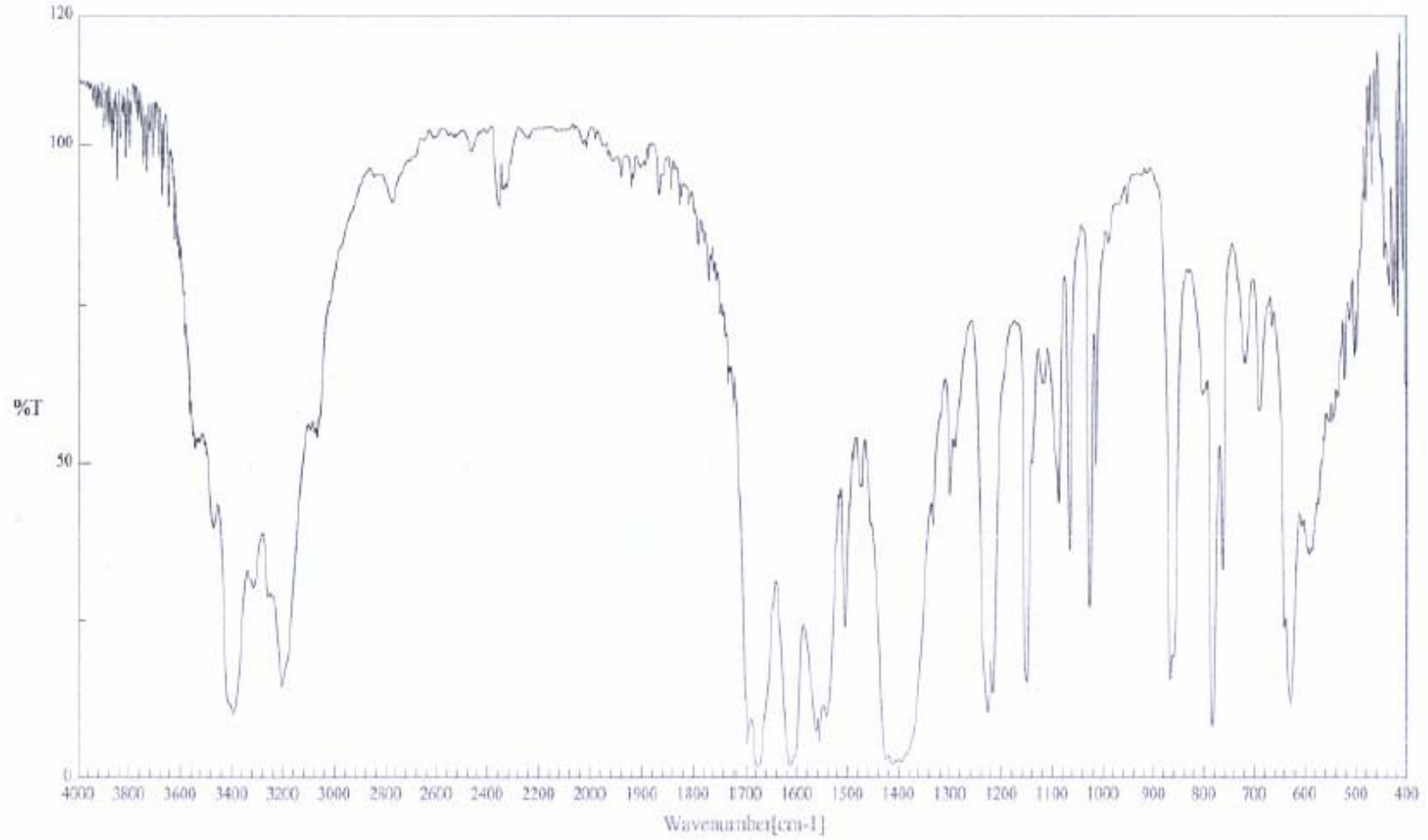


Şekil 29. Çinko (II) *p*-florobenzoat nikotinamid kompleksinin IR spektrumu.

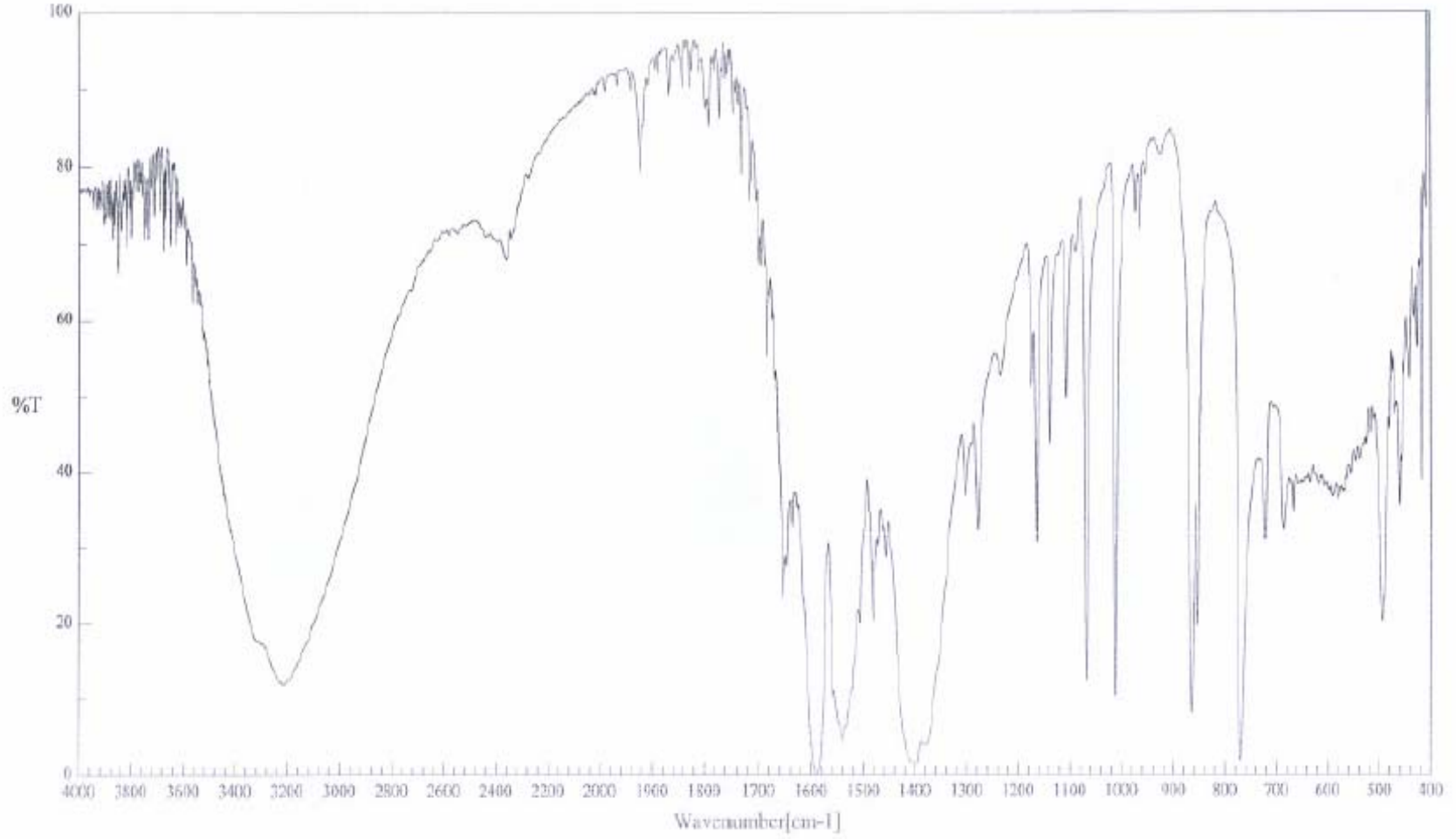


Şekil 30. Çinko (II) *p*-florobenzoat N,N'-diethylnikotinamid kompleksinin IR spektrumu.

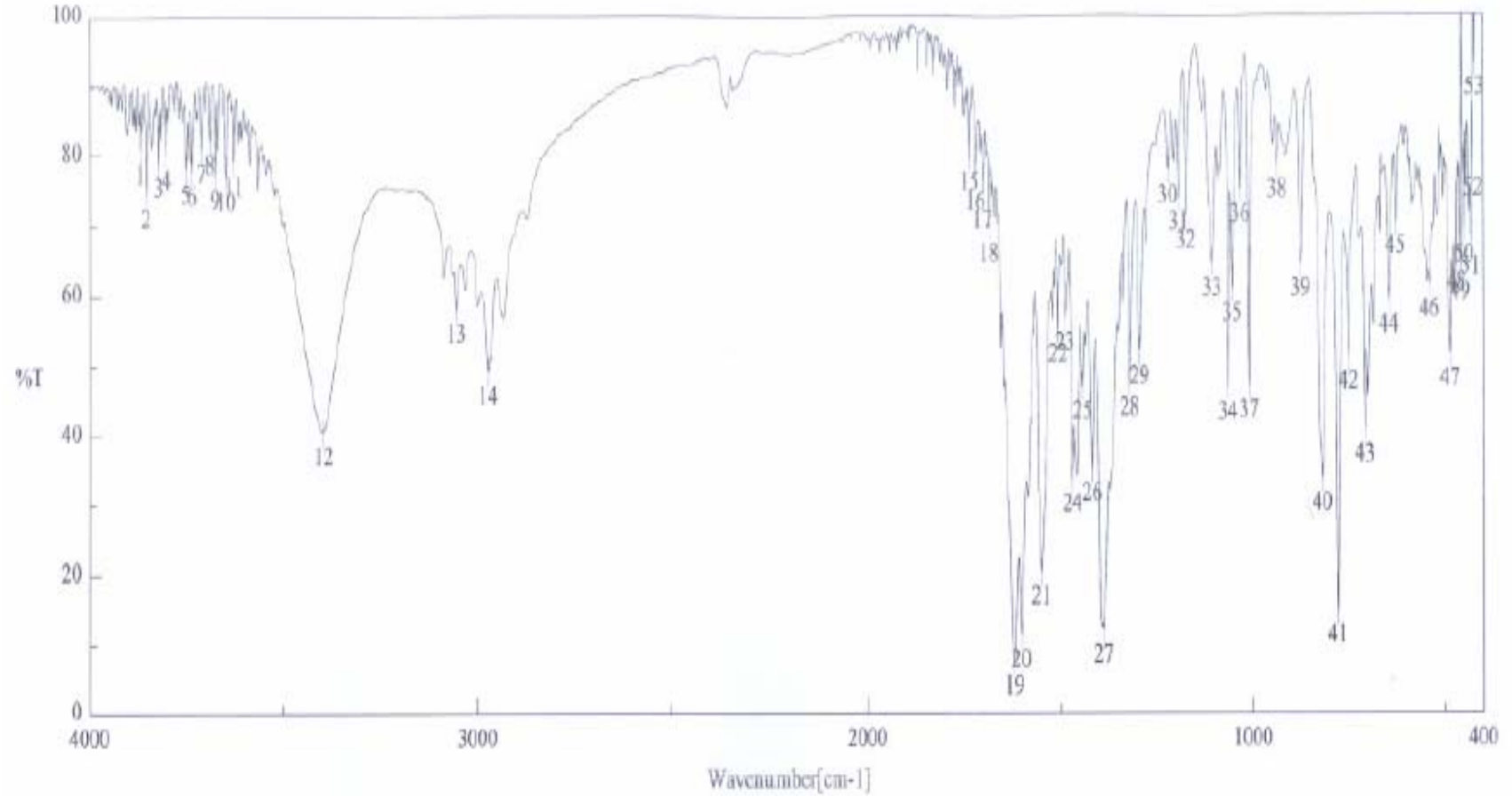




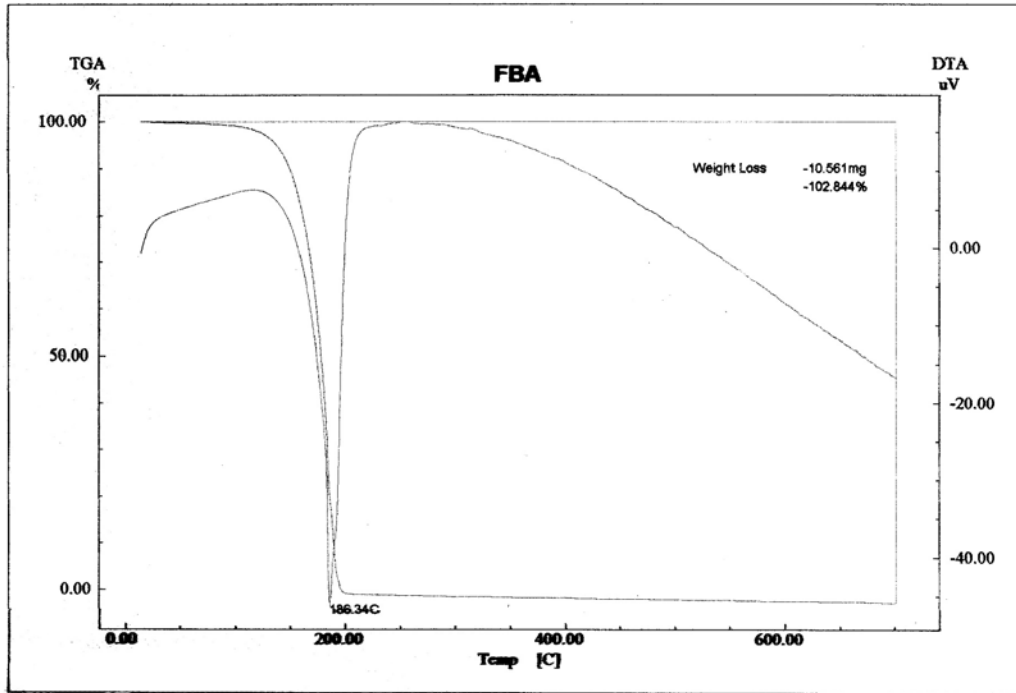
Şekil 31. Çinko (II) *p*-florobenzoat izonikotinamid kompleksinin IR spektrumu.



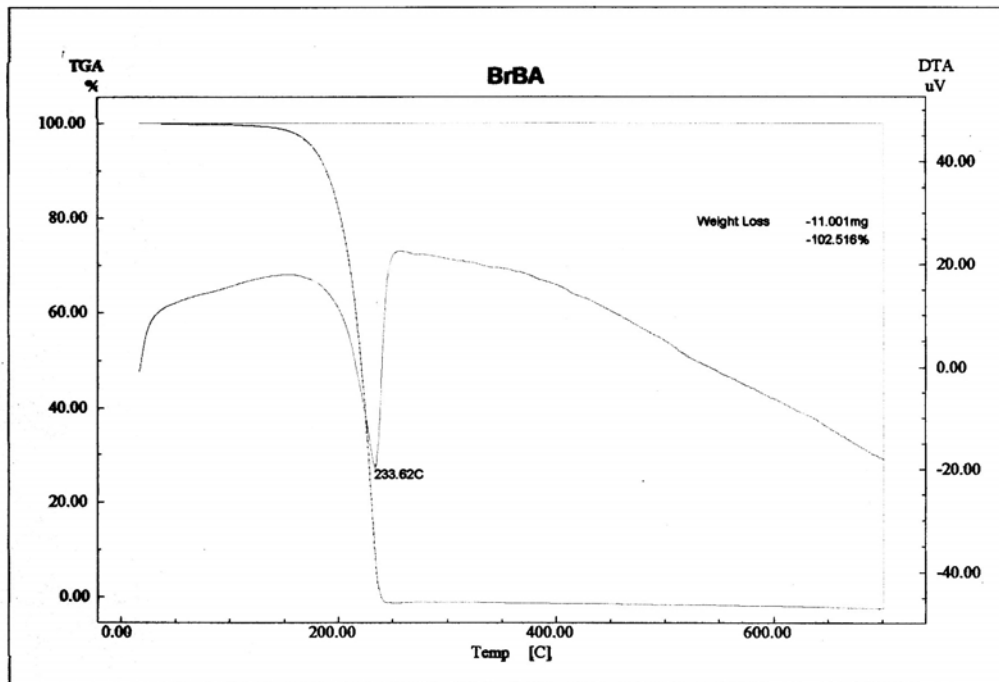
Şekil 32. Çinko (II) *p*-bromobenzoatın IR spektrumu.



Şekil 33. Çinko (II) *p*-bromobenzoat N,N'-diethilnikotinamid kompleksinin IR spektrumu.



Şekil 34. *p*-florobenzoik asidin TG-DTG-DTA eğrileri

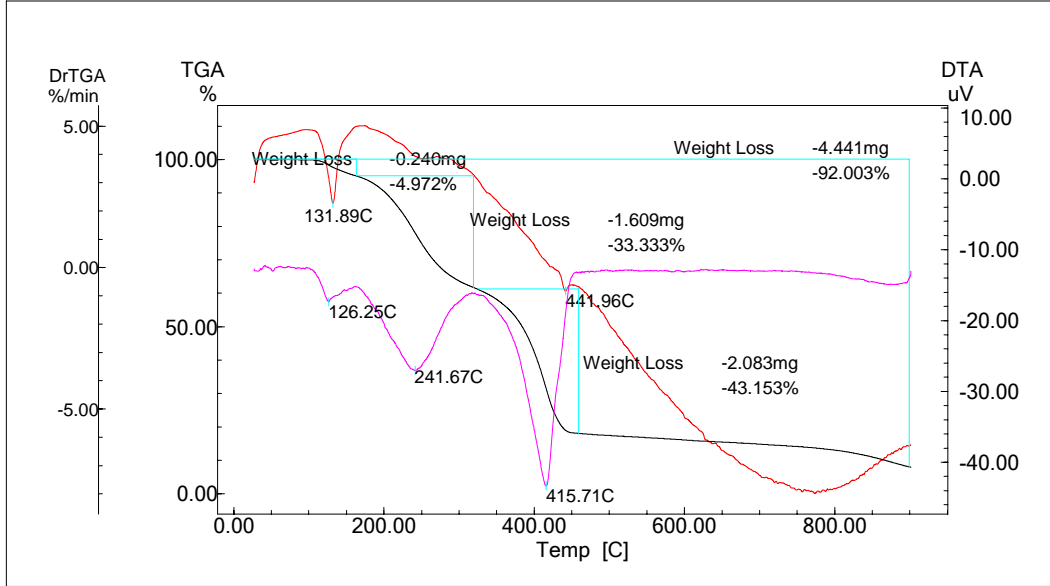


Şekil 35. *p*-bromobenzoik asidin TG-DTG-DTA eğrileri

File Name: Necef-S1A.tad  
Detector: DTG60H  
Acquisition Date 07/08/22  
Acquisition Time 09:05:04  
Sample Name: Necef-S1A  
Sample Weight: 4.827[mg]

S1A

[Temp Program]  
Necef-S1A.tad DTA Temp Rate Hold Temp Hold Time  
Necef-S1A.tad TGA [C/min] [ C ] [ min ]  
Necef-S1A.tad DrTGA 10.00 900.0 0

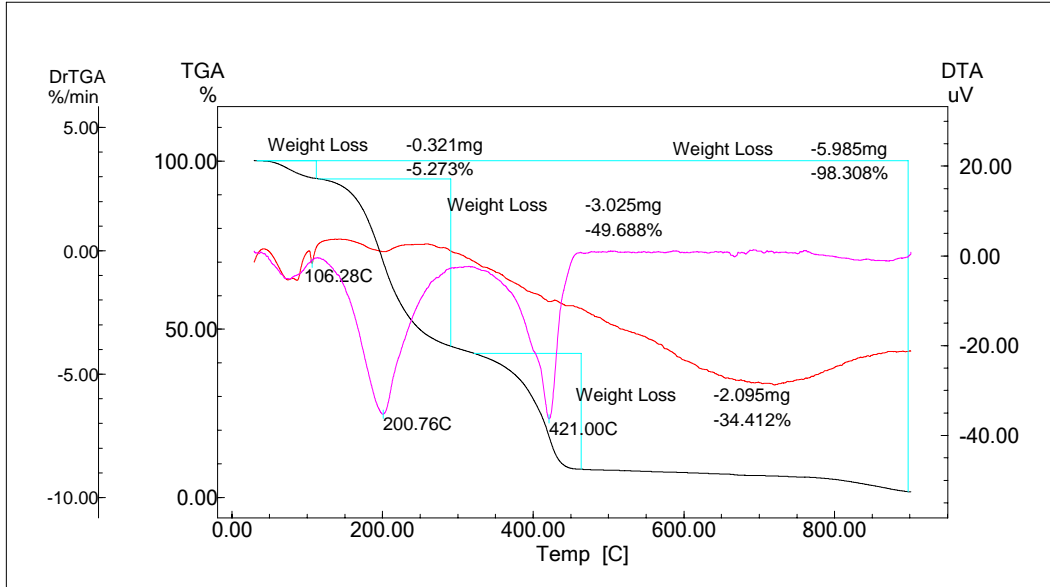


Şekil 36. Çinko (II) *p*-florobenzoat nikotinamid kompleksinin TG-DTG-DTA eğrileri

File Name: Necef-S2.tad  
Detector: DTG60H  
Acquisition Date 07/08/23  
Acquisition Time 13:32:45  
Sample Name: Necef-S2  
Sample Weight: 6.088[mg]

S2

[Temp Program]  
Necef-S2.tad DTA Temp Rate Hold Temp Hold Time  
Necef-S2.tad TGA [C/min] [ C ] [ min ]  
Necef-S2.tad DrTGA 10.00 900.0 0

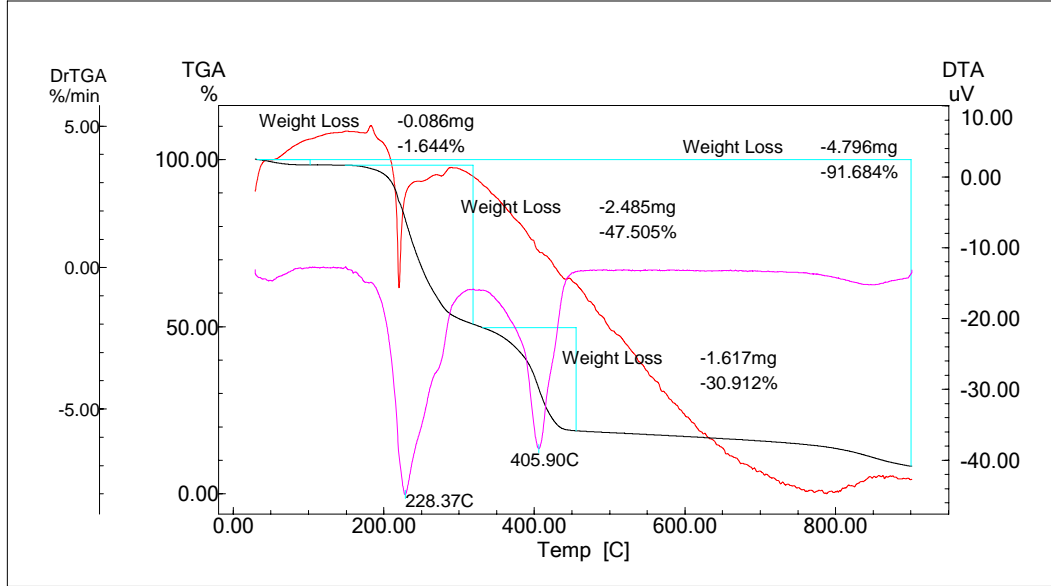


Şekil 37. Çinko (II) *p*-florobenzoat N,N'-dietilnikotinamid kompleksinin TG-DTG-DTA eğrileri

File Name: Necef-S3.tad  
Detector: DTG60H  
Acquisition Date 07/08/21  
Acquisition Time 12:02:03  
Sample Name: Necef-S3  
Sample Weight: 5.231[mg]

S3

[Temp Program]  
Temp Rate Hold Temp Hold Time  
[C/min] [ C ] [ min ]  
Necef-S3.tad DTA 10.00 900.0 0  
Necef-S3.tad TGA  
Necef-S3.tad DrTGA

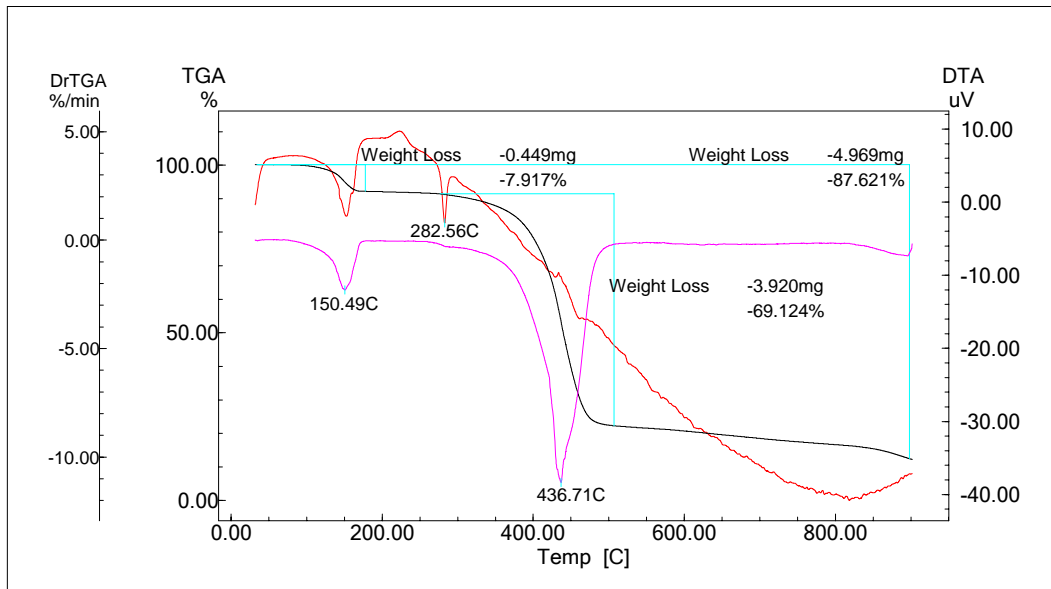


Şekil 38. Çinko (II) *p*-florobenzoat isonikotinamid kompleksinin TG-DTG-DTA eğrileri

File Name: Necef-S7.tad  
Detector: DTG60H  
Acquisition Date 07/08/22  
Acquisition Time 11:52:50  
Sample Name: Necef-S7  
Sample Weight: 5.671[mg]

S7

[Temp Program]  
Temp Rate Hold Temp Hold Time  
[C/min] [ C ] [ min ]  
Necef-S7.tad DTA 10.00 900.0 0  
Necef-S7.tad TGA  
Necef-S7.tad DrTGA

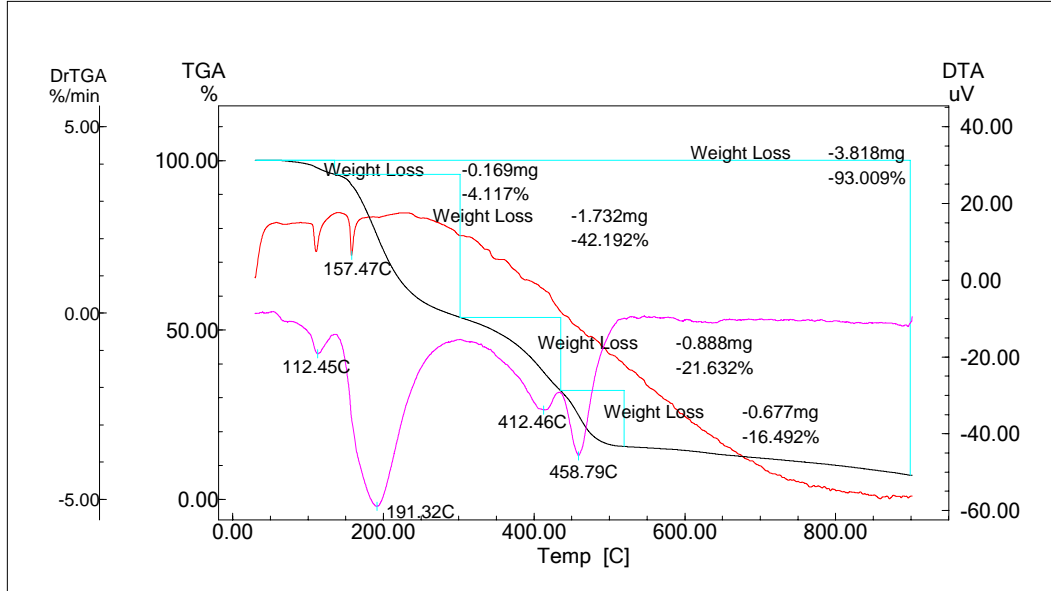


Şekil 39. Çinko (II) *p*-bromobenzoatın TG-DTG-DTA eğrileri

File Name: Necef-S8.tad  
Detector: DTG60H  
Acquisition Date 07/08/20  
Acquisition Time 13:30:45  
Sample Name: Necef-S8  
Sample Weight: 4.105[mg]

S8

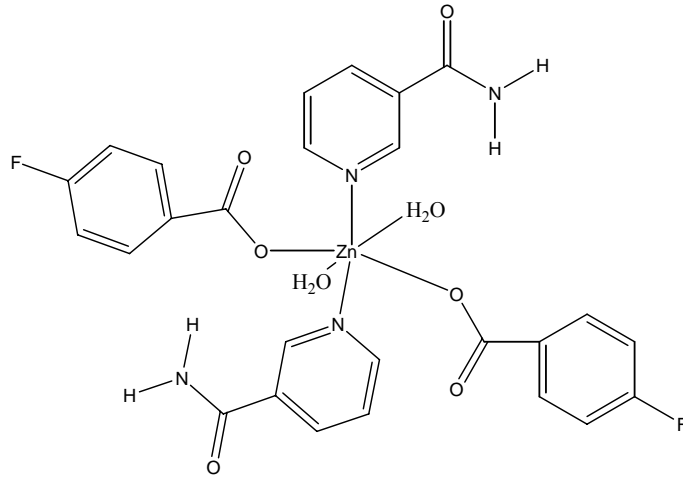
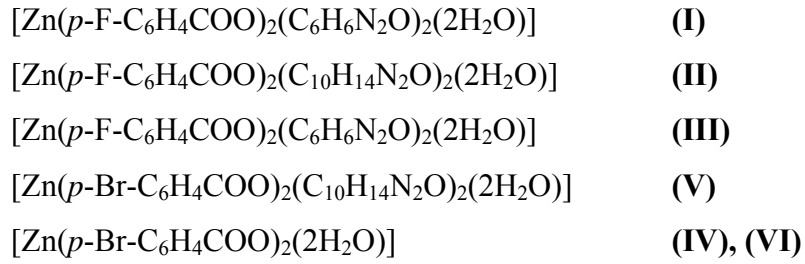
	[Temp Program]		
	Temp Rate	Hold	Temp Hold Time
	[C/min]	[C]	[min]
— Necef-S8.tad DTA	10.00	900.0	0
— Necef-S8.tad TGA			
— Necef-S8.tad DrTGA			



Şekil 40. Çinko (II) *p*-bromobenzoat N,N'-dietilnikotinamid kompleksinin TG-DTG-DTA eğrileri

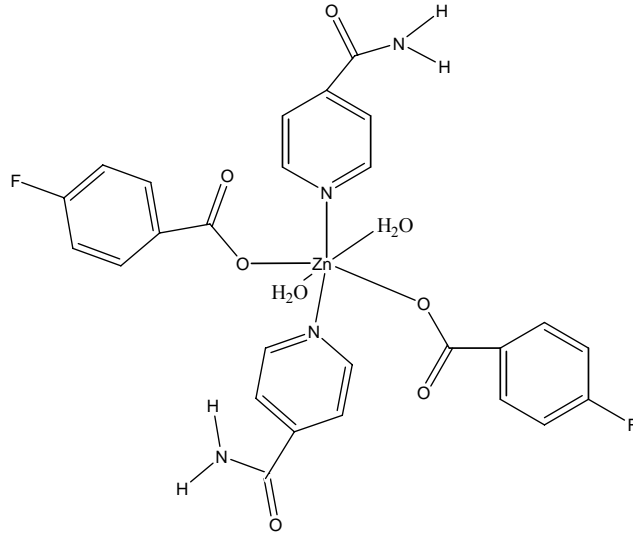
## 7. SONUÇ VE TARTIŞMA

İlk kez sentezlenen komplekslerin yapılan elemental analizleri sonucu komplekslerde metal: *p*-florobenzoat: nikotinamid/  
N,N'-dietilnikotiamid/isonikotinamid oranlarının 1:2:2 ve *p*-bromobenzoat:N,N'-  
dietilnikotiamid oranının 1:2:2 ve metal:*p*-bromobenzoat oranının 1:2 olduğunu göstermiştir. Yapılan elemental analiz sonuçlarına göre (Çizelge 1) komplekslerin formüllerinin aşağıdaki gibi oldukları belirlenmiştir.

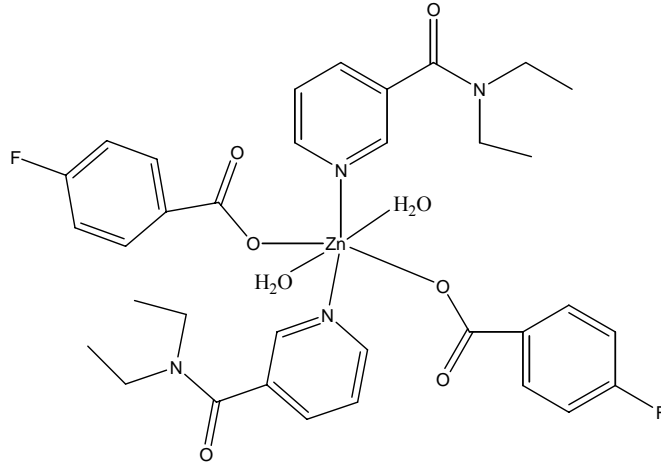


Şekil 41.  $[Zn(p-F-C_6H_4COO)_2(C_6H_6N_2O)_2.2H_2O]$  (I) kompleksinin yapısı

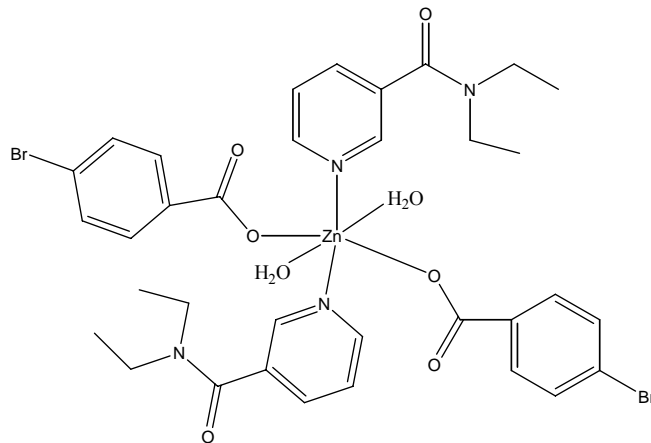




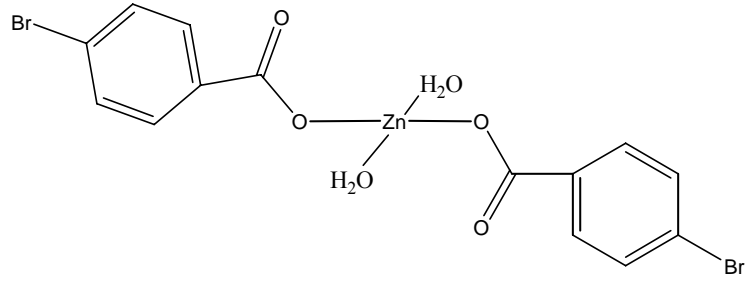
Şekil 42.  $[Zn(p-F-C_6H_4COO)_2(C_6H_6N_2O)_2.2H_2O]$  (III) kompleksinin yapısı



Şekil 43.  $[Zn(p-F-C_6H_4COO)_2(C_{10}H_{14}N_2O)_2.2H_2O]$  (II) kompleksinin yapısı



Şekil 44.  $[Zn(p-Br-C_6H_4COO)_2(C_{10}H_{14}N_2O)_2.2H_2O]$  (V) kompleksinin yapısı



Şekil 45.  $[Zn(p\text{-Br-C}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  (IV, VI) kompleksleri için önerilen yapı.

Komplekslerin IR spektrumları Şekil 29-33'de görülmektedir. Komplekslerde bu bantlar  $809\text{ cm}^{-1}$  (I),  $823\text{ cm}^{-1}$  (II),  $866\text{ cm}^{-1}$  (III),  $852\text{ cm}^{-1}$  (IV), (VI)  $818\text{ cm}^{-1}$  (V), denk gelmektedir.

Asitlerin karbonil grubu (C=O) için absorpsiyon bantları:  $1510\text{ cm}^{-1}$  (a),  $1586\text{ cm}^{-1}$  (b), iken komplekslerde  $1558\text{ cm}^{-1}$  (I),  $1558\text{ cm}^{-1}$  (II),  $1559\text{ cm}^{-1}$  (III),  $1539\text{ cm}^{-1}$  (IV), (VI),  $1549\text{ cm}^{-1}$  (V), alanlarına kaydığı görülmektedir. Amidin karbonil grubu ise komplekslerinde:  $1652\text{ cm}^{-1}$  (I),  $1617\text{ cm}^{-1}$  (II),  $1652\text{ cm}^{-1}$  (III),  $1617\text{ cm}^{-1}$  (V) titreşim frekanslarında ortaya çıkmaktadır. Bu sonuçlar bize literatüre uygun olarak amid grubundan koordinasyona katılma olmadığını göstermektedir.

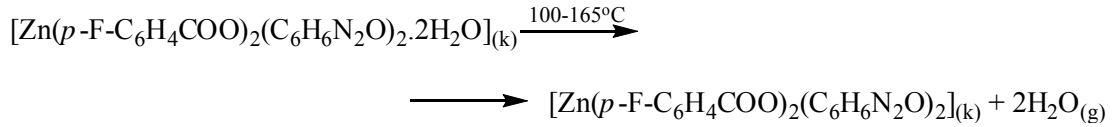
Karboksilik grubun  $\text{COO}^-$  absorpsiyon bantları:  $1417\text{ cm}^{-1}$  (I),  $1392\text{ cm}^{-1}$  (II),  $1410\text{ cm}^{-1}$  (III),  $1398\text{ cm}^{-1}$  (IV),(VI),  $1388\text{ cm}^{-1}$  (V), titreşim frekanslarına denk gelmektedir. Piridin halkasının C-N grubunun absorpsiyon bantları  $1032\text{ cm}^{-1}$  (I),  $1033\text{ cm}^{-1}$  (II),  $1066\text{ cm}^{-1}$  (III)  $1033\text{ cm}^{-1}$  (V), deformasyon pikleri vermektedir.

N-H gerilme piki ve eğilme piki sırasıyla  $3193\text{ cm}^{-1}$  ve  $1603\text{ cm}^{-1}$  (I),  $3204\text{ cm}^{-1}$  ve  $1612\text{ cm}^{-1}$  (III) titreşim frekanslarında ortaya çıkmaktadır. Dietilnikotinamid içeren komplekslerde etil grubuna karşılık gelen absorpsiyon bantları:  $2969\text{ cm}^{-1}$  (II),  $2973\text{ cm}^{-1}$  (V) titreşimlerini vermektedir.

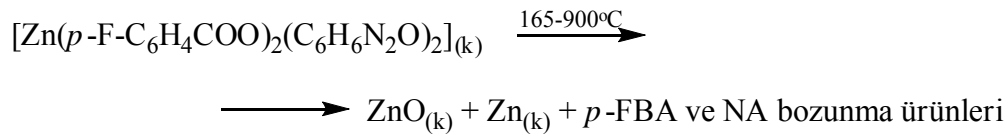
Komplekslerin temelini oluşturan Me-N ve Me-O bağlarına uygun gelen absorpsiyon bantları da  $778\text{ cm}^{-1}$  ve  $692\text{ cm}^{-1}$  (I),  $786\text{ cm}^{-1}$  ve  $691\text{ cm}^{-1}$  (II),  $782\text{ cm}^{-1}$  ve  $686\text{ cm}^{-1}$  (III),  $778\text{ cm}^{-1}$  ve  $645\text{ cm}^{-1}$  (V) ve p-bromobenzoat komplekslerindeki Me-O bağlarına uygun gelen absorpsiyon bantlarına  $686\text{ cm}^{-1}$  (IV), (VI) uygun gelirler.

Komplekslerin yapısındaki suyun –OH grubundan dolayı oluşabilecek olan absorpsiyon pikleri 3300-3500 cm<sup>-1</sup> aralığında gözlenmiştir.

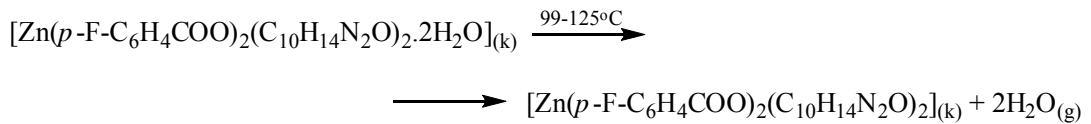
Zn(II) (*p*-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COO)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O kompleksinin **(I)** DTG eğrisi incelendiğinde 126, 241, 415 °C maksimum sıcaklıklarına karşılık gelen üç bozunma basamağı görülmektedir. 100-165°C sıcaklık aralığındaki ilk bozunma ile kompleks iki mol suyunu kaybeder.



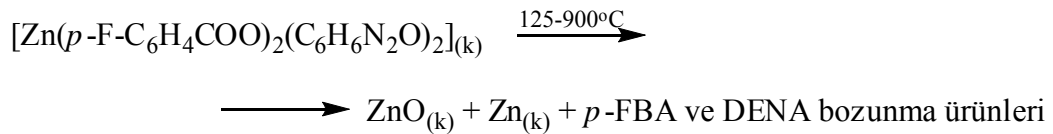
Suyunu kaybeden kompleksin yapısındaki organik ligandların bozunması 165-900°C arasında iki basamakta gerçekleşmektedir. Deneysel kütle kaybına bakıldığında termik parçalanmanın Zn, ZnO karışımı oluşumu ile sonuçlandığı tahmin edilmektedir.



Zn(II) (*p*-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COO)<sub>2</sub>(C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O kompleksinin **(II)** DTG eğrisi incelendiğinde 106, 200, 421 °C maksimum sıcaklıklara karşılık gelen üç bozunma basamağı görülmektedir. 99-125 °C sıcaklık aralığındaki ilk bozunma ile kompleks iki mol suyunu kaybeder.

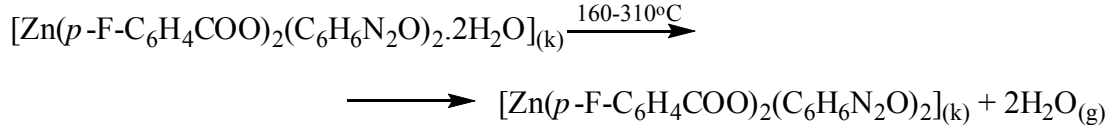


Suyunu kaybeden kompleksin yapısındaki organik ligandların bozunması 125–900°C arasında iki basamakta gerçekleşmektedir. Deneysel kütle kaybına bakıldığında termik parçalanmanın Zn, ZnO oluşumu ile sonuçlandığı tahmin edilmektedir.

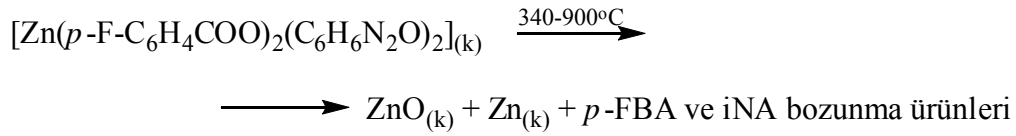


Zn(II) (*p*-Br-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COO)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O kompleksinin **(III)** DTG eğrisi incelendiğinde 228, 405°C maksimum sıcaklıklara karşılık gelen iki bozunma

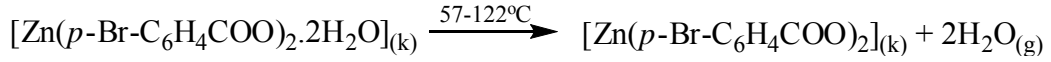
basamağı görülmektedir. 160-310°C sıcaklık aralığındaki ilk bozunma ile kompleks iki mol suyunu kaybeder.



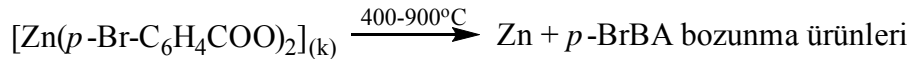
Suyunu kaybeden kompleksin yapısındaki organik ligandların bozunması 340-900°C arasında dört basamakta gerçekleşmektedir. Deneysel kütle kaybına bakıldığında termik parçalanmanın Zn, ZnO oluşumu ile sonuçlandığı tahmin edilmektedir.



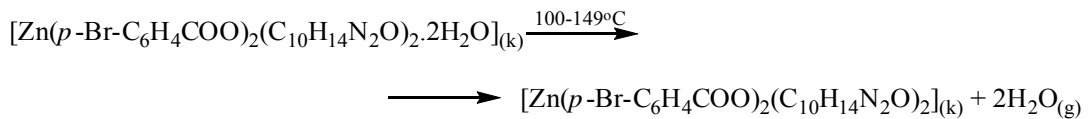
Zn(II) (*p*-Br-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O kompleksinin (IV) DTG eğrisi incelendiğinde 150, 436°C maksimum sıcaklıklara karşılık gelen iki bozunma basamağı görülmektedir. 57-122°C sıcaklık aralığındaki ilk bozunma ile kompleks iki mol suyunu kaybeder.



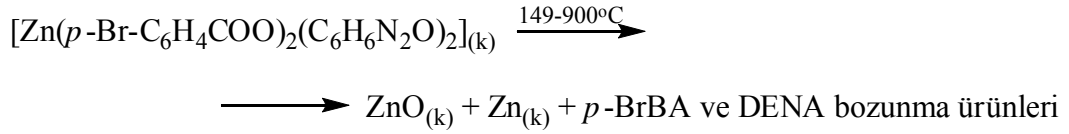
Suyunu kaybeden kompleksin yapısındaki organik ligandların bozunması 400–900°C arasında tek basamakta gerçekleşmektedir. Deneysel kütle kaybına bakıldığında termik parçalanmanın Zn oluşumu ile sonuçlandığı tahmin edilmektedir.



Zn(II) (*p*-Br-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COO)<sub>2</sub>(C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O kompleksinin (V) DTG eğrisi incelendiğinde 112, 191, 412, 458°C maksimum sıcaklıklara karşılık gelen dört bozunma basamağı görülmektedir. 100-149°C sıcaklık aralığındaki ilk bozunma ile kompleks iki mol suyunu kaybeder.



Suyunu kaybeden kompleksin yapısındaki organik ligandların bozunması 149–900°C arasında üç basamakta gerçekleşmektedir. Deneysel kütle kaybına bakıldığında termik parçalanmanın Zn, ZnO oluşumu ile sonuçlandığı tahmin edilmektedir.



Zn(II) *p*-florobenzoat Nikotinamid/isonikotinamid/N,N'-Dietilnikotinamid içeren kompleksler için susuzlaşma sıcaklıkları **II<I<III** şeklindedir. Zn(II) *p*-florobenzoat N,N'-Dietilnikotinamid ve Zn(II) *p*-bromobenzoat N,N'-Dietilnikotinamid kompleksleri için susuzlaşma sıcaklıkları ise **II<V** olarak belirlenmiştir. Komplekslerin kararlılık sıralaması ise Zn(II) *p*-florobenzoat Nikotinamid/isonikotinamid/N,N'-Dietilnikotinamid içeren kompleksler için **II<I<III** şeklindedir. Zn(II) *p*-bromobenzoat N,N'-Dietilnikotinamid kompleksleri için kararlılık sıralaması ise **II<V** olarak belirlenmiştir.

## 8. KAYNAKLAR

1. Lewandowski W., Kalinowska M., Lewandoska H., The influence of halogens of biologically important ligands: spectroscopic study of halogenobenzoic acids, halogenobenzoates and 5-halogenouracils, 2005, *Inorganica Chimica Acta*, 358, pp.2155-2166.
2. Dodoff N., Grancharov K., and Spassovska N., Platinum(II) complexes of 4-methoxy- and 4-chlorobenzoic acid hydrazides. Synthesis, characterization, and cytotoxic effect, December 1995, *Journal of Inorganic Biochemistry* Volume 60, Issue 4, pp. 257–266.
3. Musayev N., Çıragov M., Gambarov G., Mamedov S., Mangan(II) benzoatlar ve onun p- halojenbenzoatlarının termik bozunması, 1986, *Koordinasyon Kimyası*, 12, pp. 493-498. (Rusça)
4. Çıragov M., Musayev N., Gambarov G., Mamedov S., Kobalt(II) p- halojenbenzoatların sentezi ve fizikokimyasal olarak incelenmesi, 1986, *İnorganik Kimya Dergisi*, 31, pp. 1773-1780. (Rusça)
5. Çıragov M., Musayev N., Gambarov G., Mamedov S., Nikel(II) p- halojenbenzoatların sentezi ve fizikokimyasal olarak incelenmesi, 1986, *İnorganik Kimya Dergisi*, 31, pp. 1853-1859. (Rusça)
6. Tsivadze A.Yu., Tsintsadze G.,et al.,1975a, *Koord.Khim.*, p.1-1221
7. Elvehjem, C.A.et al., 1937, Relation of nicotinic acid and nicotinic acid amid to canine black tangle.*J.Amer.chem.Soc.*59, p. 1767
8. Goldberger, J., Wheeler, GA. et al., 1928, *Publ. Health Rep.Wash.* 43, p. 1385
9. Tsivadze A.Yu., Tsintsadze G.,et al.,1977,*Koord.Khim.*, pp.3-564p.
10. Tsivadze A.Yu., Tsintsadze G.,et al.,1978a,*Zh Neorg.Khim.*, 23/2, pp.447-453.
11. Tsivadze A.Yu., Tsintsadze G.,et al.,1975b,*Koord.Khim.*, 9, pp.1212-1220.
12. Hökelek T. and Necefoğlu H., trans-Diaquabis(nicotinamide) bis (p-hydroxybenzoato)cobalt(II), 1999a, *Acta Cryst.*, C55, pp.1438-1440.
13. Hökelek T. and Necefoğlu H., 1999b, trans-Diaquabis(nicotinamide)bis(p-aminobenzoato)cobalt(II), *Analytical Sciences.*,October,Vol.15,1043-1044p.
14. Hökelek T. and Necefoğlu H., trans-Diaquabis(nicotinamide)bis(p-nitrobenzoato)cobalt(II),1998, *Acta Cryst.*,C54,pp.1242-1244.

15. Hoang N.N., Valanch F., Menlik M., 1999, Zeitschrift Für Kristallographie 208, Iss 1,Part 1, pp 27-33.
16. Hoang N.N., Valanch F., Dunajjurco M., Bis(2-chloro-6-fluorobenzoato)bis(nicotinamide)copper(II), 1995, Acta Cryst.Sec. C-Crystal Structure Comm., 51, Iss Jun, pp.1095-1097.
17. Antsyshkina A.S., Poray-Koshist M.A.; et al., 1979, Koord.Khim., 5, p1716.
18. Ahuja I., Prasat I., .1976, Inorg. Nucl. Chem. Lett, 12, 777.
19. Barcalay J.A.and Kennard O.H., 1961, J.Chem.Soc., 12, 3289, p.522420. Bukowska-Strezewsta M., The crystal structure of copper(II) formate dihydrate 1965, Acta Cryst., 19, p.357.
21. Kirijima R.and Ibomoto H., The crystal structure of cupric formate tetrahydrate,  $\text{Cu}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 1954, Acta Cryst., 7, p.482.
22. Tsintadze G.V., Kiguradze R.A., et al., 1984, Zh.Strut.Khim., 25(6), p.82-87.
23. Usubaliyev B.T., Movsumov E.M.,Musaev F.N., et al, 1980, Koord.Khim., 6,7 p.1091
24. Tarkhova T.N. and Ablov A.V., 1968, Kristallografiya, 13, 4, p.611
25. Davey G.and Stephens F.S., 1970, J.Chem.Soc.(A), 17, p.2803.
26. Minacheva L.Kh., Khodashava T.S., Poray-Koshist M.A., Sadikov G.G.; Butman L.A., Sakharova V.G., Tsintsadze G.V., 1979, Koord.Khim., 5(12), pp.1889-1995.
27. Antsyshkina A.S., Chiragov F.M., Poray-Koshist M.A., 1980, Koord.Khim.,15, pp.1098-1103
28. Davidovich R.L., Tkachev V.V. and Ativmyan L.O., Crystal structure of ethylenediaminediaminonium(2+)hexachlorobismuthate(1)clihydrate, 1995, Koord.Khim., 21, p.20.
29. Skorsepa J.S., Gyoryova K.and Menlik M.Diidobis (nicotinamide-N-acetateo) zinc(II), 1995a, J.Tehrm.Anal., 44,Iss.1, pp169-171.
30. Wong P.Q., Zhou B.X., et al., 1995, Therm.Anal., 45, pp.221-226.
31. Hökelek T and Necefoglu H., trans-Diaquabis(N,N'-diethylnicotinamide-N) bis(4-nitrobenzoato-O)copper(II), 1997a, Acta Cryst., C53, pp.1049-1051.
32. Hökelek T and Necefoglu H., trans-Diaquabis(N,N'-diethylnicotinamide-N) bis(4-nitrobenzoato-O)copper(II),1997b, Acta Cryst., C53, pp.187-189.

33. Hökelek T. and Necefoğlu H., trans-Diaquabis(N,N'-diethylnicotinamide-N)bis(4-nitrobenzoato-O)cobalt(II),1997a, Acta Cryst., C52, pp.1128-1131.
34. Hökelek T. and Necefoğlu H., trans-Diaquabis(N,N'-diethylnicotinamide-N)bis(4-nitrobenzoato-O) zinc(II), 1997a, Acta Cryst., C52, pp.2470-2473.
35. Hökelek T. and Necefoğlu H., trans-Diaquabis(N,N'-diethylnicotinamide-N)bis(4-nitrobenzoato-O)copper(II),1997a, Acta Cryst., C51, pp.2020-2023.
36. Khodashova T.S., Poray-Koshits M.A., Rubinchik B.Ya., Butman L.A., Tsintzade G.V., 1973, Koord. Khim. 4(11).
37. Segienko V.S., Poray-Koshist M.A., Rubinchik B.Ya., Butman L.A., Tsintsadze G.V., Koord.Khim 1978, 4(11), p.1760.
38. Bigoli F., Braibanti A., Pellinmghelli M.A., Tiripicchio A., 1972, Acta Crystallogr., B 28., p.962.
39. Bigoli F., Braibanti A., Pellinmghelli M.A., Tiripicchio A., 1973, Acta Crystallogr., B29., p2344.
40. Segienko V.S., Shurkina V.N., Khodashova T.S., Poray-Koshist M.A., Tsintsadze G.V.,1980, Kood Khim.; 6(10), P.1606.
41. İçbudak H., 1996, Doktora Tezi, Samsun.
42. Köse D.A., 2000, Yüksek Lisans Tezi, Kars.
43. Hökelek T., Budak K., Şendil K. and Necefoğlu H., trans-Diaquabis (4-hydroxybenzoato-O)bis(nicotinamide-N)copper(II), 1998, Acta Cryst., C54, pp. 347-348.
44. S. Çakır, I. Bulut, P. Naumov, Et. Al. Synthesis and spectroscopic studies of novel Cu(II), Co(II), Ni(II) and Zn(II) mixed ligand complexes with saccharin and nicotinamide, 2001, Journal of Molecular Structure 560, 1-7.
45. Silva H.A.D., McGarvey B.R., Santos R.H.D., Bertotti M., Mori V., Franco D.W., 2001, Canadian Journal Of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie,79(5), p. 679-687
46. Batista A.A., Santiago M.O., Donnici C.L., Moreira I.S., Healy P.C.; Berners Price S.J., Queiroz S.L., . Electrochemical and spectroscopic studies on RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> N<sub>2</sub> and RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(N-N) complexes, 2001,Polyhedron 20(17), p. 2123-2128



47. Lachancegalang K.J., Doan P.E., Clarke M.J., Rao U., Yamano A., Hoffman B.M., Epr and nmr-spectra as probes of spin-density distribution in heterocyclic ligands coordinated in trans-[L (Im)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> Ru-III]-implications for long-range electron-transfer-crystal-structure of trans-[(Im) (2) (NH<sub>3</sub>) (4)Ru] Cl-3-center-dot-H<sub>2</sub>O, 1995, Journal Of The American Chemical Society, 117(12), p. 3529-3538
48. Wishart J.F., Zhang X.H., Isied S.S., Potenza J.A., Schugar H.J., 1992, Inorganic Chemistry, 31, Iss (31), p. 3179-3181
49. Chou M.H., Szalda D.J., Creutz C., Sutin N., 1994 Inorganic Chemistry, 33(8), p. 1674-1684
50. Gomes M.G., Davanzo C.U., Silva S.C., Lopes L.G.F., Santos P.S., Franco D.W., Cis-and trans-nitrosyl tetraammine ruthenium (II). Spectral and electrochemical properties and reactivity, 1988, Journal Of The Chemical Society-Dalton Transactions, Iss 4, p. 601-607
51. Luo J., Isied S.S., 1988, Langmuir, 14(13), p. 3602-3606
52. Saha B., Stanbury D.M., Oxidation of [Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>(isn)] (BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> by hypochlorous acid and chlorine in aqueous acidic media, 2001, Inorganic Chemistry, 40(20), p. 5139-5149
53. Neto B.S.L., Nascimento J.C., Franco D.W., 1996, Polyhedron, 15(12), p. 1965-1970
54. Chatterjee D., Bajaj H.C., Pyridyl to amido and amido to pyridyl isomerization in an isonicotinamide complex of ruthenium (III), 1995, Journal Of The Chemical Society-Dalton Transactions, Iss 20, p. 3415-3417
55. Neto B.S.L., Franco D.W., Vaneldik R., Substitution-reactions of trans-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(P(OET)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O))<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> revisited-mechanistic elucidation from a volume-profile analysis, 1995, Journal Of The Chemical Society-Dalton Transactions, Iss 3, p. 463-466
56. Powell G., Richens D.T., Powell A.K., Terminal water ligand-exchange and substitution by isonicotinamide on the oxo-centered triruthenium (III) complex [Ru-3(MU<sub>(3)</sub>-O)(MU-CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>(6)</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>(3)</sub>]<sub>(+)</sub> -crystal-structure of [Ru-3(MU<sub>(3)</sub>-O)(MU-CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>(6)</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>(3)</sub>]ClO<sub>4</sub>-HClO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O, 1993, Inorganica Chimica Acta, 213(1-2), p. 147-155

57. Lick, C.H.E. C.M., Tong W.F., Lai T.F., . Mechanism of the 2-electron reduction of trans-oxo-aquaruthenium (IV) to trans-diaquaruthenium (II), 1992, Journal Of The Chemical Society-Dalton Transactions, Iss 5, p. 813-816
58. Therien M.J., Bowler B.E., Selman M.A., Gray H.B., Change I.J., 1991, Advances In Chemistry series Iss 228, p. 191-199
59. Ando I., Fujimoto H., Nakayama K., Ujimoto K., Kurihara H., 1991 Polyhedron, 10(10), p. 1139-1141
60. Pavanin L.A., Darocha Z.N., Giesbrecht E., Tfouni E., 1991, Inorganic Chemistry, 30(9), p. 2185-2190
61. Toma H.E., DA Chunha C.L., 1989, Canadian Journal Of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie, 67(10), p. 1632-1635
62. Donascimento J.C., Franco D.W., 1986 Inorganica Chimica Acta, Vol 113, Iss p. 1, 55-60
63. Ando I., Ishimura D., Mitsumi M., Ujimoto K., Kurihara H., . The effect of 2Nd-sphere coordination 2 adduct formation between  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}](\text{PF}_6)_N$  (N= 2 and 3) and 18-crown-6 ether in solution and the effect on redox behavior, 1992, Polyhedron, 11(18), p. 2335-2340
64. Frei C.A., LaChance-Galang K.J., Determination of the disproportion rates of trans- $[(\text{NH}_3)_4\text{LRu}(\text{III})]$  coordinated to DNA, where L; Pyridine, 4-Pyridine carboxaldehyde and isonicotinamide, 1999, Abstracts Of Papers Of The American Chemical Society, 217, p 617
65. Da Silva R.S., Gambardella M.T.P., Santos R.H.A., Mann B.E., Tfouni E., Structural properties of trans-chloro (4-acetylpyridine) (1,4,8,11-tetraazocyclotetradecane) Ru (II) tetrafluoroborate, trans  $[\text{RuCl}(\text{cyclam})(4\text{-acpy})](\text{BF}_4)$ , by X-ray diffraction and NMR spectroscopy, 1996, Inorganica Chimica Acta, 245(2), p. 215-221
66. Morris R.E., Aird R.E., Murdoch P.D., Chen H.M., Cummings J., Hughes N.D.; Parsons S., Parkin A., Boyd G., Jodrell D.I., Sadler P.J., Inhibition of cancer cell growth by ruthenium (II) arene, 2001 Journal Of Medicinal Chemistry, 44(22), p. 3616-3621

67. Qin Z., Jennings M.C., Puddephatt R.J., Self assembly of polymer and sheet structures from Palladium (II) complexes by hydrogen bonding between Carboxamide substituents, 2001, *Inorganic Chemistry*, 40(24), p. 6220-6228
68. Slep L.D., Albores P., Baraldo L.M., Olabe J.A., . Kinetics and mechanism of ligand interchange in pentacyano-L-osmate (II) complexes, 2002, *Inorganic Chemistry*, 41, p. 114-120
69. Fedorov B.S., Golovina N.I., Fadeev M.A., Strukov G.V., Kedrov V.V., Shilov G.V., Boiko G.N., Atovmyan L.O., Synthesis and the crystal structures of N-(2-nitroxyethyl) isonicotinamide and its complexes with PdCl<sub>2</sub> and PtCl<sub>2</sub> as potential antitumor medicines 2001, *Russian Chemical Bulletin*, 50(3), p. 520-524
70. Kuehl C.J., Tabellion F.M., Arif A.M., Stang P.J., Single and double stranded chains assembled via concomitant metal coordination and hydrogen bonding, 2001, *Organometallics*, 20(10), p. 1956-1959
71. Cole L.B., Holt E.M., 1989, *Inorganica Chimica Acta*, 162(2), p. 291-295
72. Aakeroy C.B., Beatty A.M., Helfrich B.A., 1988 , *Journal Of The Chemistry Society-Dalton Transactions*, Iss 12, p. 1943-1945
73. Aakeroy C.B., Beatty A.M., 1988, *Materials Research Bulletin*, p. 39-49
74. Dudova B., Hudecova D., Pokorny R., Mikulasova M., Palicova M., Segla P., Melnik M., Copper complexes with bioactive ligands part I – Antimicrobial activity, 2001, *Folia Microbiologica*, 46(5), p. 379-384
- 75.
76. Moncol J., Koman M.; Melnik M., Cernakova M.; Glowiak T., . Study of copper (II) chloro- and dichloropropionates, crystal and molecular structure of trans-bis(methyl-3-pyridyl carbomate) bis(alpha, alpha-dichloropropionato) copper(II), 2000, *Polyhedron*, 19(26-27), p. 2573-2577
77. Ahuja I.S., Tripathi S., . Electron-spin –resonance studies on some copper (II) complexes with a few nitrogen donors derived from pyridine, 1991, *Spectrochimica Acta Part A-Moleculer and Biomoleculer Spectroscopy*, 47(5), p. 637-641
78. Uçar İ., Karabulut B., et. all. , X-ray crystal structure and Cu<sub>2</sub>C doped EPR studies of tetraaquabis (isonicotinamide)zinc(II) and -cobalt(II) disaccharinate 1.5 hydrate single crystals, 2006, *Journal of Molecular Structure*, 787, 38–44.

79. Yurdakul Ş. , Atac A. Synthesis, spectroscopic and structural studies on metal halide complexes of isonicotinamide, 2003, *Vibrational Spectroscopy*, 31, 41–49.
80. Li C.B., Liu B., Gao G.-G, Che G. –B, Hydrogen bonding and  $\pi$ - $\pi$  stacking in di- $\mu$ -isophthalato-bis[bis(nicotinamide)copper(II)] trihydrate, 2005, *Acta Crystallographica*, E61, m1705-m1707.
81. Karapehlivan K., 1998, Yüksek Lisans Tezi, Kars.
82. Kupriël-Gorgol R. and Brzyska W., 1985, *Polish Journal of Chemistry*, 59, p.345.
83. Kupriël-Gorgol R., 1986, *Polish Journal of Chemistry*, 60, p.749.
84. Kupriël-Gorgol R., 1991a, *Polish Journal of Chemistry*, 65, p.1185.
85. Kupriël-Gorgol R., 1991b, *Polish Journal of Chemistry*, 65, p.2175.
86. Kupriël-Gorgol R., 1993, *Polish Journal of Chemistry*, 67, pp. 1329-1337.
87. Khakimov Kh., Azizov M.A., Kantsepolskaya K.M.; Khamrayev A.D., 1965, *Zh.Struct Khim.*, 10/6, pp.1036-1040.
88. Brzyska W. and Kupriël–Gorgol R., 1991, *Polish Journal of Chemistry*, 65, p.509.
89. Kozlevcar B., Fajfar S.,Petric M.,Pohleven F.and Segedin P., Copper(II) carboxylates-synthesis, structure and biological activity, III synthesis, characterization and fungicidal activity of selected copper(II) carboxylates with nicotinamide 1996, *Acta Chimica Slovenica*, 43/4,p.385-395.
90. Khakimov Kh., Azizov M.A., Kantsepolskaya K.M., Khamrayev A.D.,1965, *Zh. Struct Khim.*, 10/6, pp.1036-1040.
91. Conte L., Napoli M., Gambaretto G.P., Carlini F.M, Bonini D., *p*-Fluorobenzaldehyde and *p*-fluorobenzoic acid by oxidation of *p*-fluorobenzyl derivatives, 1998, *Journal of Fluorine Chemistry*, 87, 19-23.

## **ÖZGEÇMİŞ**

26.05.1981 tarihinde Kars'ta doğdu. İlk ve orta öğrenimini Kars'ta tamamladı. Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Programı'ndan 2005 yılında Kimyager Ünvanı ile mezun oldu. 2005 yılında Kars Uğur Dersanesi'nde Kimya Öğretmeni olarak göreve başladı. Görevine Şamilhan Dersanesi'nde devam etmektedir.

***Songül EDEBALI***





