

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

**NİKEL, ÇİNKO VE KADMIYUMUN
p-KLOBENZOİK ASİT-NİKOTİNAMİD VE
DİETİLNİKOTİNAMİD KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE
YAPILARININ İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Songül GÖKÇE

**DANIŞMAN
Prof. Dr. Vahit ALİŞOĞLU**

HAZİRAN-2007

KARS

Songül GÖKÇE'nin Yüksek Lisans Tezi olarak hazırladığı “Nikel, Çinko ve Kadmiyumun Para-Klorbenzoik Asit-Nikotinamid ve Dietilnikotinamid Komplekslerinin Sentezi Ve Yapılarının İncelenmesi” 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. Vahit ALİŞOĞLU

Üye :Yrd. Doç. Dr. Hüseyin GEY

Üye : Yrd. Doç. Dr. Mehmet Ali KIRPIK

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

Prof. Dr. Vahit ALİŞOĞLU

Enstitü Müdürü

TEŐEKKÖR

Bu Yűksek Lisans tezi, Kafkas Ŭniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Anorganik Kimya Bilim Dalı yűksek lisans programında yapılmıŐtır.

Tezde nikel, çinko ve kadmiyumun p-klorobenzoik asit-nikotinamid ve dietilnikotinamid ile altı yeni kompleksi sentezlenip, özellikleri incelenmiŐtır.

Kafkas Ŭniversitesi Fen-Edebiyat Fakűltesi Kimya Bölümü'nde Yűksek Lisans araŐtırmamı yapabilmem için gerekli imkanları saėlayan danıŐman hocam Prof. Dr. Vahit ALIŐOĐLU ve Yűksek Lisans çalıŐmalarımın her aŐamasında her tűrlű yardım ve desteėini esirgemeyen sevgili eŐim Yrd. Doç. Dr. Gűltekin GÖKÇE'ye teŐekkűr ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	III
ÖZET.....	V
ABSTRACT	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ	VII
KISALTMALAR.....	IX
1 GİRİŞ	1
2 <i>p</i> -HALOJENOBENZOİK ASİTLERİN METAL KOMPLEKSLERİ.....	1
3 NİKOTİNAMİD VE N,N'-DİETİLNİKOTİNAMİD	22
3.1 Nikotinamid ve N,N'-Dietilnikotinamidin Biyolojik Önemleri	23
4 NİKOTİNAMİD VE N,N'-DİETİLNİKOTİNAMİD METAL KOMPLEKSLERİ.....	24
5 MATERYAL VE METOD	34
5.1 Sentez	34
5.2 Metot	35
5.2.1 Elementel analiz	35
5.2.2 Infrared spektrum	35
5.2.3 Termik analiz	35
6 BULGULAR.....	37
6.1 Elementel Analiz.....	37
6.2 Infrarek spektrumları.....	37
6.3 Termik Analiz	37
7 SONUÇ VE TARTIŞMA.....	48
8 KAYNAKLAR	56
ÖZGEÇMİŞ.....	64

ÖZET

Nikel, çinko ve kadmiyumun p-klorbenzoatlarının nikotinamid ve dietilnikotinamid ile altı adet kompleksi ilk defa sentezlenmiştir.

$[\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl})_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	I
$[\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	II
$[\text{Zn}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl})_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	III
$[\text{Zn}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	IV
$[\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl})_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	V
$[\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	VI

Komplekslerin metal: p-klorobenzoik asit: nikotinamid/dietilnikotinamid oranlarının 1:2:2 oldukları tespit edilmiştir.

$[\text{Zn}(p\text{-ClIBA})_2(\text{DENA})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin yapısı X-ışınları analizi ile aydınlatılmış ve elde edilen spektrumun, önerilen yapılarla özdeş olduğu görülmüştür.

20 °C – 900 °C sıcaklık aralığında azot atmosferinde TG-DTG, DTA termik analiz metodu kullanılarak, sentezlenen komplekslerin termal özellikleri eş zamanlı olarak incelenmiş ve sulu komplekslerin dayanıklılığının aşağıdaki sıraya göre değiştiği tespit edilmiştir.

$$\text{V} > \text{I} > \text{III} > \text{IV} > \text{II} > \text{VI}$$

Bütün komplekslerin yapılarındaki koordinasyon sularını tek basamakta kaybettikleri görülmektedir. Komplekslerdeki suların tamamının kristal suyu olup hiçbir kompleksde hidrat suyuna rastlanmamıştır. Aynı metal merkezli nikotinamid ve dietilnikotinamid komplekslerinin termal kararlılıkları karşılaştırıldığında; nikotinamid içeren komplekslerin, dietilnikotinamid komplekslerine göre daha kararlı oldukları saptanmıştır.

ABSTRACT

New six complexes of *p*-chlorobenzoates of Ni, Zn and Cd with nicotinamide and *N,N'*-diethylnicotinamide have been synthesized.

$[\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl})_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	I
$[\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	II
$[\text{Zn}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl})_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	III
$[\text{Zn}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	IV
$[\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl})_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	V
$[\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	VI

It has been found that the rates of metal : *p*-chlorobenzoic acid : nicotinamide (or *N,N'*-diethylnicotinamide) in complexes were as 1:2:2.

The molecular structure of $[\text{Zn}(\textit{p}\text{-ClBA})_2(\text{DNA})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ complex has been identified by X-ray diffractometer and it has been shown that the spectrum obtained was identical to the structures suggested.

The thermal behaviour of synthesized complexes have been investigated simultaneously by employing thermoanalytical TG-DTG, DTA methods in the temperature range of 20 – 900 °C in constant nitrogen atmosphere and it has been determined that the resistance of aqueous complexes varied to the sequence as below.

$$\text{V} > \text{I} > \text{III} > \text{IV} > \text{II} > \text{VI}$$

It has been realized that all complexes lose their coordination water in one step. The whole of water molecules in complexes are crystal water. Furthermore, the thermal stability of the same metal complex contained nicotinamide is much more than contains diethylnicotinamide.

ŞEKİLLER DİZİNİ

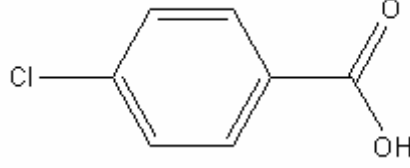
Şekil 1 $[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_3\text{Cl}_2\text{O}_2)_2(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin moleküler yapısı.....	4
Şekil 2 $\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{FC}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{ClC}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Mn}(\text{BrC}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{IC}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ diffraktogramları.....	15
Sekil 3. Elektronegatiflik değisimine göre susuzlasma sıcaklığındaki değisim grafiği	16
Şekil 4. Mangan p-bromobenzoatın termik bozunma diffraktogramları.....	17
Sekil 5. $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{p-FC}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{p-ClC}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{p-BrC}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{p-IC}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ diffraktogramları.....	18
Sekil 6. $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$, $\text{Ni}(\text{p-FC}_6\text{H}_4\text{COO})_2$, $\text{Ni}(\text{p-ClC}_6\text{H}_4\text{COO})_2$, $\text{Ni}(\text{p-BrC}_6\text{H}_4\text{COO})_2$, $\text{Ni}(\text{p-IC}_6\text{H}_4\text{COO})_2$ diffraktogramları.....	19
Şekil 7 $[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin xz dzlemine projeksiyonu	25
Şekil 8 $[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin yapısı.....	25
Şekil 9 $[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_4\text{NO}_4)_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin xz düzleme projeksiyonu	26
Şekil 10 $[\text{Zn}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_4(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin xz düzleme projeksiyonu	27
Şekil 11 $[\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_4(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2]$ kompleksinin xz düzleme projeksiyonu	28
Şekil 12 $\text{ZnCl}_2 (\text{DNA})_2$ kompleksinin molekül yapısı.....	31
Şekil 13 $\text{ZnI}_2(\text{DNA})_2$ kompleksinin molekül yapısı.....	32
Şekil 14 $\text{Cd}(\text{DNA})(\text{NSC})_2$ kompleksinin molekül yapısı.....	32
Şekil 15 $\text{Zn}(\text{DNA})_2(\text{NSC})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ kompleksinin molekül yapısı.....	33
Şekil 16 $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{DNA})_2(\text{H}_2\text{O})$ kompleksinin molekül yapısı.....	33
Şekil 17. p-klorobenzoik asidin IR spektrumu.....	38
Şekil 18. $[\text{Zn}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin IR spektrumu.....	39
Şekil 19 $[\text{Zn}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl})_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin IR spektrumu.....	40
Şekil 20 $[\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl})_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin IR spektrumu.....	41
Şekil 21 $[\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin IR spektrumu.....	42
Şekil 22 $[\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl})_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin IR spektrumu.....	43
Şekil 23 $[\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin IR spektrumu.....	44

Şekil 24 $[\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl})_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksininTG-DTG-DTA eğrileri	45
Şekil 25 $[\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksininTG-DTG-DTA eğrileri	45
Şekil 26 $[\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksininTG-DTG-DTA eğrileri	46
Şekil 27 $[\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl})_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksininTG-DTG-DTA eğrileri	46
Şekil 28 $[\text{Zn}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl})_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksininTG-DTG-DTA eğrileri	47
Şekil 29 $[\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksininTG-DTG-DTA eğrileri	47
Şekil 30 $[\text{Zn}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin yapısı.....	50
Şekil 31 I, III ve V No'lu komplekslerin muhtemel açık yapıları.....	55
Şekil 32 II, IV ve VI No'lu komplekslerin muhtemel açık yapıları.....	55

KISALTMALAR

PCIBA	: p-klorobenzoik asit
NA	: Nikotinamid
DENA	: Dietilnikotoinamid
TG	: Termogravimetri

1 GİRİŞ



Yukarıda açık formülü verilen p-klorobenzoikasit (4-klorbenzoik asit, p-karboksiklorbenzen ve kloradraklik asit gibi isimlerle de adlandırılabilir), ilk olarak 1930 yılında sentezlendiğinden beri bilim adamları onun uygulamalarını geliştirmek ve yapay teknikleri düzeltmek için çok çaba sarf etmişlerdir. Günümüzde p-klorobenzoik ASİT çok kullanılan organik bir ajandır. Bu bileşik boya hammaddesi, bitki ve böcek öldürücü ilaç ve tıpta ara ürün olarak kullanılmaktadır. Biyolojik açıdan önemli olan bu ligandın metal ve halojen etkilerinin incelenmesi çok önemlidir [1]. Önemli bir reaktif olarak bu bileşiğin termodinamik özellikleri sadece ilgili teorik araştırma çalışmalarından dolayı değil uygulamalarının pratikliğinden dolayı da önemlidir [2].

2 p-HALOJENOBENZOİK ASİTLERİN METAL KOMPLEKSLERİ

2 molibden grup bileşiği, $\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{DTP})_3(p\text{-klorobenzoat})(\text{Py})\cdot\text{EtOH}$ (I) (DTP=dietilditiyofosfat) ve $\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{DTP})_3(p\text{-klorobenzoat})(\text{DMF})$ (II) farklı çözücülerde p-klorobenzoik asitle $\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{DTP})_4(\text{H}_2\text{O})$ veya $\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{DTP})_3\text{CCl}_3(\text{Py})$ 'nin reaksiyonuyla oransal olarak sentezlenmiştir.

Kristal yapıları X-ışınları difraktogramı ile belirlendi. Kolayca söylenebilir ki $\text{Mo}_2\text{-O}(\text{DMF}'\text{nin})$ kısa mesafesi Mo_3S_4 merkezi ve DMF arasında daha kuvvetli bir kovalent bağın göstergesidir [3].

210K'de tetrakis(2-iyodobenzoat)bis(kafein)dibakır(II)'nin yapısı monoklinik boşluk grubu $P2_1/n$ (NO.14). Birim hücre parametreleri $a=13,900(4)$, $b=13,5900(2)$, $c=14,5370(4)\text{Å}$ $Z=2$ ve $D_{\text{calc}}=2,07\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Yapı sentrosimetrik $[\text{Cu}_2(2\text{IbzO})_4(\text{caf})_2]$ birimlerinden oluşmuştur. Bu binükleer birimler van der Waals kuvvetleri tarafından karşılıklı olarak tutulmuştur. Cu atomları "basal" düzlemde 4 karboksilik O atomları

ve kafein molekülünden gelen bir “eksenel” N atomuyla olmak üzere 5 koordinatlanmıştır. Cu---O bağ uzunlukları 1,961(3); 1,969(3); 1,969(2);1,974(3) Å ve C---N bağ uzunlukları 2,238(3) Å'dir [4].

77 K'de meydana gelen monomerik tüleri kadar iyi olan bakır(II)p-klorobenzoatlar[Cu₂R₄.CH₃OH.2H₂O] ve [Cu₂R₄.CH₃COCH₃.2H₂O](II) dimerik kompleksleri IR ve ESR spektroskopileriyle incelenmiştir[5].

o-, *m*-, *p*-iyodobenzoik asidin Ca, Mn, Zn komplekslerinin NMR(¹H ve ¹³C) spektrumu ve FT-IR ve FT-Raman titreşimleri incelenmiştir. Orto-iyodo benzoik ASİT kompleksleri sulu çözeltide 800–4000 cm⁻¹ bölgesinde ölçülürken diğer tüm komplekslerin katı halde 400–4000 cm⁻¹ bölgesinde ölçülmüştür. İncelenen bileşiklerin titreşim spektrumlarında gözlenen bantların ayrımı, daha basit kompleksler için normal mod hesaplamaları ve daha önceki deneysel veriler üzerine gözlenmiş ve tartışılmıştır. Halka titreşimleri ve karboksilik anyon gerilme ve bozulmasına metalin etkisi araştırılmıştır. İyotun halkadaki pozisyonuna bağlı olarak karboksilik anyonun ve aromatik halkaya iyot substitusyonunun etkisi de tartışılmıştır. Çözünebilen bileşiklerin sulu çözelti örneklerinin karakteristik bantlarının dalga numaraları katı haldeki örneklerin benzer bantlarıyla karşılaştırılmıştır [6].

Tiyüre ile propionatlar, Zn(II) benzoatlar ve onların kloro türevleri ve komplekslerinin termal bozunması TG, DTG, DTA, IR, ZRD toz difraksiyonu ile incelenmiştir. İncelenen bozunmalar karşılaştırılmış ve sonuçlar Zn(II) halojen propionat ve halojenbenzoatların termal bozunmasının farklı özelliklerini göstermiştir. Zn(II) halojenbenzoatlarda halojen ne bozunma karakterini ne de final ürününün karakterini etkilemektedir [7].

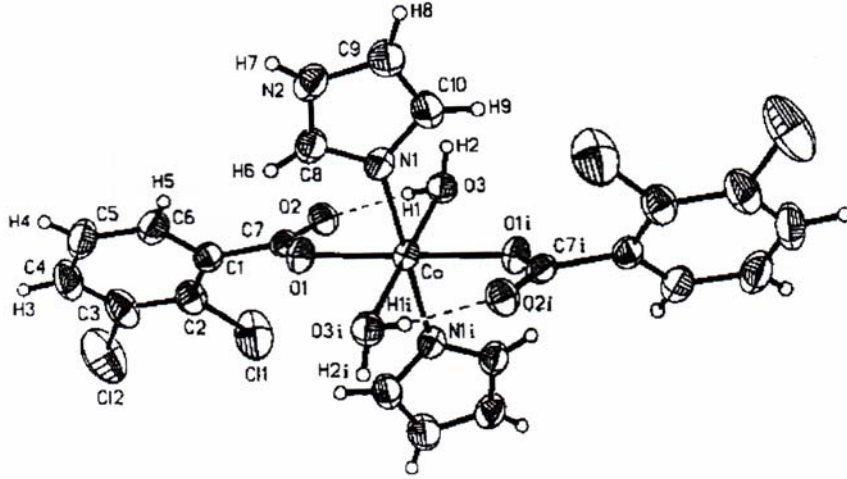
Cu(II) 2-klorobenzoat ve imidazol, ve Cu(II) 2,3-diklorobenzoat ve imidazolün reaksiyon ürünleri CuL'₂.3imd ve CuL".3imd olarak formüllendirilmiş, (L'=C₇H₄ClO₂, L"=C₇H₄Cl₂O₂⁻, imd=imidazol) sentezlenmiş ve termokimyasal özellikler, yapısal ve spektroskopik ölçümlerle karakterize edilmiştir. Mavi (1) ve yeşil (2) bileşikleri C2/c boşluk grubuyla monoklinik sistemde kristallenir. Hücre parametreleri 1 için a=20,753(4), b=8,414(2), c=14,429(3)Å, β=90,15°(3), V=2519,5 Å³ Z=4; 2 için a=21,335(4), b=8,417(2), c=15,030(3)Å, β=94,11°(3), V=2692,1 (10) Å³, Z=4 olarak belirlenmiştir. Kompleksler 483 K'de bozunmuştur [8].

Cu(II) 2-klorobenzoat ve 4-aminopiridin (1) ve Cu(II) 2,6-diklorobenzoat ve 4-aminopiridin $\text{CuL}'_2(4\text{-apy})_2$ ve $\text{CuL}''_2(4\text{-apy})_2$ ($\text{L}'=\text{C}_7\text{H}_4\text{ClO}_2^-$, $\text{L}''=\text{C}_7\text{H}_3\text{Cl}_2\text{O}_2^-$, 4-apy=4-aminopiridin) sentezlenmiş ve spektroskopik ölçümler, termokimyasal özellikler ve manyetik duyarlıkları karakterize edilmiştir. Bileşik (1) ortorombik sistemde kristallenir, $a=8,875(2)$, $b=13,236(4)$, $c=21,603(3)\text{Å}$, $V=2537,7(10)\text{Å}^3$, $Z=4$ ve Bileşik 2 monoklinik sistemde kristallenir, $a=11,516(2)$, $b=8,749(2)$, $c=13,469(3)\text{Å}$, $\beta=103,36(3)^\circ$, $V=1320,3(5)\text{Å}^3$, $Z=2$ olarak belirlenmiştir. Kompleks (1) ve Kompleks (2) sırasıyla 473 ve 513 K'de gaz haline gelerek bozunmuştur [9]

Cu(II) 3,5-diklorobenzoat trihidrat incelenmiştir. 293 K'de suda çözünürlüğü $4 \cdot 10^{-4}\text{ mol.dm}^{-3}$ olarak bulunmuştur. Sentezlenen kompleksin IR spektrumu kaydedilmiş ve onun havada termal bozunması araştırılmıştır. Trihidrat kompleksi 343 K'de kristal suyunu kaybetmeye başlar. Sonra CuO veya gaz halindeki ürüne kadar bozunur. $[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_3\text{Cl}_2\text{O}_2)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]$ monoklinik sistemde kristallenir ve birim hücre parametreleri $a=16,854(3)$, $b=8,330(2)$, $c=13,655(3)\text{Å}$, $\beta=104,20(3)^\circ$, $V=1858(5)\text{Å}^3$, $Z=4$, $D_c=1,778$, $D_m=1,78\text{ g/cm}^3$ olarak belirlenmiştir [10].

$[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_2\text{Cl}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]_2$ formüllü yeni bakır(II) kompleksi triklinik sistemde kristallenmiştir. Birim hücre parametreleri $a=7,267(3)$, $b=10,687(2)$, $c=10,934(3)\text{Å}$, $\beta=96,25(3)^\circ$, $V=827,1(5)\text{Å}^3$, $Z=1$, $D_c=1,853$, $D_m=1,85\text{ g/cm}^3$ olarak belirlenmiştir. Moleküldeki iki bakır atomu organik ligantların dört karboksilat grubuyla tutunur ve her bir bakır atomu bir su molekülüne diğer bağını yapar. Cu-O(karboksilat) uzaklığı 1,955(2) 1,975(2) Å arasında olup ve Cu-O (su) ve Cu-Cu uzaklığı sırasıyla 2,166 (2) ve 2,605 (1) Å'dur [11].

İmidazolle Co(II) 2,3- ve 2,5-diklorobenzoatın reaksiyon ürünlerinin $(2\text{-CoL}_2 \cdots 2\text{imd} \cdot 2\text{H}_2\text{O})$, $\text{L}=\text{C}_7\text{H}_3\text{Cl}_2\text{O}_2^-$, imd=imidazol) spektroskopik ve termokimyasal özellikleri karakterize edilmiştir. Bileşikler monoklinik sistemde kristallenir. Kompleksler kristal sularını 333 K'de bir adımda kaybederler ve sonra Co_3O_4 ara ürün oluşumuyla CoO'e bozunur. Sentezlenen kompleksin yapısı aşağıdaki verilmiştir [12].



Şekil 1 $[Co(C_7H_3Cl_2O_2)_2(C_3H_4N_2)(H_2O)_2]$ kompleksinin moleküler yapısı

Byun JC; Kim GC; Han CH tarafından yapılan çalışmada yardımcı ligantlarla $cis-[Cr([14]-dekan)(OH_2)_2]^+$ ([14]-dekan=*rac*-5,5,7,12,14-hekzametil-1,4,8,11-tetrazasiklotetradekan)'ın reaksiyonu yeni bir bileşik olan $[Cr([14]-dekan)(bz)_2ClO_4]$ 'i oluşturur. Bu bileşikler elementel analiz, iletkenlik IR ve Vis spektroskopisi, kütle spektroskopisi ve X-ışınları kristallografisi'nin bir birleşimi ile karakterize edilmiş ve $[14]-dekan(cbz)_2]^+$ kompleksinin kristal yapısı belirlenmiştir. Kompleks oktahedral koordinasyon çevresi gösterir. N-eksenel-Cr-N-eksenel açısı kusursuz bir oktahedron için 180° ideal değerinden $14,5^\circ$ 'ye kadar sapma gözlemlenmiş ve Cr(III) iyonu ve p-klorobenzoat ligandı arasındaki *cis*-O-Cr-O bağ açısı 90° 'ye yakın olduğu saptanmıştır. $Cis-[Cr([14]-dekan)(OH_2)]^+$ çözeltisi (10ml) (40ml etanolde çözülmüş) p-kloro benzoik asit ile asitlendirilmiştir. Karışım bir saat geri soğutulmuştur. Daha sonra doygun bir sulu $NaClO_4$ çözeltisi (4ml) sıcak çözelti üstüne eklenmiştir. Son karışım iki saat geri soğutma işleminden sonra oda sıcaklığına kadar soğutulmuş, pembe çökelek metanolde ve eterde iki kez yıkanmış, filtre edilmiş ve vakumda kurutulmuştur [13].

Zhu HL; Qiu XY; Yang S; Shao SC; Ma JL; Sun L tarafından yapılan çalışmada $[Ag-2(C_7H_4ClO_2)_2(C_5H_6N_2)_2]$ bileşiği ters bir merkezde dağılık olarak bulunmuş ve Ag atomu iki oksijen ve bir azot atomu olmak üzere üç farklı ligandla üç koordinatlanmıştır. 4-kloro benzoat anyonu bir dimer içindeki bileşiğin körpüleneni iki ters bağlı Ag atomu bir ligand gibi davrandığı gözlenmiş ve yapıda moleküller arası N-H...O zayıf hidrojen bağları bulunmuştur [14].

Zhu HL; Usman A; Fun HK; Wang XJ tarafından bulunan $[Ag_2(C_7H_6ClO_3)_2(H_2O)_2]$ bileşiği kısa Ag-Ag temasıyla tutunan sentrosimetrik dimerik bir kompleksdir. Ag-I atomu biri su molekülünden diğeri yakın lineer bir geometrideki benzoat'dan olmak üzere iki O atomuyla koordinatlandığı ve kristal yapısı iki tip O-H...O hidrojen bağıyla kararlılaşan moleküler kolonlardan oluştuğu belirtilmiştir. Moleküller arası Ag... Ag ve Ag... O kısa temasları da gözlenmiştir [15].

Zhang CG; Leng YJ; Yan DY; Sun J; Kong XF tarafından $[Cu_2(II)(dmpa)_2(p\text{-Cl-C}_6\text{H}_5\text{COO})_2]$ bakır kompleksi hazırlanmış ve yapısı X ışınları difraktografisi kullanılarak belirlenmiştir. Kompleks $a=11,384(2)$, $b=14,636(5)$, $c=9,609(2)$ Å, $\alpha=100,07(2)$, $\beta=104,33(3)$, $\gamma=72,79(2)^\circ$ $V=1471,8(7)$ Å³ ve $Z=2$ triklinik boşluk grubunda kristallenir. Cu...Cu mesafesi 2,9765 Å'dür [16].

Albela B; Corbella M; Ribas J; Castro I; Sletten J; Stoeckli-Evans H tarafından yapılan çalışmada üç farklı tip polinükleer Mn(II) kompleksi ile karboksilat köprüleri, $Mn(RCOO)_2$ ile 2,2-bipiridinin reaksiyonundan elde edilmiştir. Dinükleer kompleks $R=2\text{-ClPh}$, 3-Cl-Ph , 4-Clph , $Ph(1,4)$ le $[Mn_2(Mu\text{-RCOO})_6(bpy)_4(ClO_4)_2]$ X ışınları difraksiyonu ile karakterize edilmiştir. Kompleks-I triklinik sistemde kristallenir. Boşluk grubu P-1. Kompleks 10 monoklinik sistemde kristallenir. Diğer kompleksler bilinen S-ışınları kristal (1) yapısına benzer kompleksleriyle karşılaştırılmıştır. Dinükleer komplekslerde ve sayısız zincirlerde Mn-Mn mesafeleri benzer ve trinükleer komplekslerden daha uzun olduğu belirtilmektedir. Tüm polinükleer kompleksler çok zayıf antiferromanyetik birleşme göstermişlerdir [17].

Teoh SG; Ang SH; Looi ES; Keok CA; Teo SB; Declercq JP'in çalışmasında 1:2 stokiometrik miktarda 2-amino-5-kloro benzoik asit ile di-n-butil kalay oksidin reaksiyonu altı koordinatlı diorganokalay dikarboksilat monomeri gibi kristallenen bileşik vermiştir. Bileşiğin kristal yapısı bir asimetrik trapezodal bipiramid geometrisinde kristallografik bükülmüş bir ekseninde kısımlanan kalay atomları oluşturmuştur. Trapezodal plan iki asimetrik şelatlanmış karboksilat grubuyla açıklanmıştır. Sn-O bağları 2,123 ve 2,484 Å dur ve C-Sn-C açısı $141,7^\circ$ dir. Karboksilat ligandının amino grubundaki azot atomu kalay atomuyla herhangi bir önemli etkileşimde bulunmadığı belirtilmiştir [18].

Distannoksanlar $[(n\text{-Bu}_2\text{SnO}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-O-CH}_3)_{12}\text{O}]_2$ (1), $[(n\text{-Bu}_2\text{SnO}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-O-Cl})_2\text{O}]_2$ (2) ve $[(n\text{-Bu}_2\text{SnO}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-O-OH})_2\text{O}]_2$ (3) uygun substitue benzoik asit ve $n\text{-Bu}_2\text{SnO}$ 'un bir karışımından azeotropik dehidrasyonla Narula SP; Kaur S; Shankar R; Bharadwaj SK; Chadha RK tarafından elde edilmiştir. Tek kristal X-ışını difraksiyonu hem bir hem de ikinin tetranükleer simetri merkezli dimerik yapılaraya sahip olduğunu ortaya çıkarmıştır. Yapısal olarak önemli olan bağ uzunlukları ve bağ açıları (1:Sn(1)-O(3) için 2,992 Å; Sn(2)O(2) için 2,929 Å ; C(1)-Sn(1)-C(5) 134,8°; C(9)-Sn(2)-O(2)137,7°) (2:Sn(1)-O(3) için 3,012 Å,Sn(2)-O (2) için 2,975 Å, C(1)-Sn(1)-C(5) 135,4 (5)° ve C(9)-Sn(2)-C(13) 136,3° (7) . Endosiklik ve ekzosiklik kalay atomlarında biçimi daha az bozulan trigonal bipiramit yapıları ortaya çıkmıştır. Multinükleer (H-1, C-¹³ ve Sn-119) NMR ve IR spektrumu ve X ışını verileriyle aynı olduğu saptanmıştır. Elde edilen bileşiklerden Bileşik-3 organik çözücülerde aşırı derecede çözünmektedir. IR Spektrumu büyük bir alanı kaplayan hidrojen bağları ortaya çıkarmış ve bu hidrojen bağlarında daha yüksek sıcaklıklarda azalma gözlenmiştir. Bu sıcaklıklarda çözeltide onun Sn-119 NMR daima beş ve altı koordinatlı organo kalay türü veren sinyaller göstermiştir. Bu türler muhtemelen katı halde bulunan 3'ün yapısının kırılmasıyla ortaya çıkmıştır [19].

Sundberg MR; Uggla R; Kivekas R tarafından yapılan çalışmada bileşiğin kristal ve moleküler yapısı tek kristal X-ışını metoduyla belirlenmiştir. Bileşik triklinik sistemde kristallenmiştir. $a = 10.477(3)$, $b = 12.309(2)$, $c = 13.420(3)$ Å, $\alpha = 85.40(2)$, $\beta = 78.39(2)$, $\gamma = 71.46(2)$ ° $Z = 2$, $D_c = 1.47$, $D_m = 1.46(1)$ g cm⁻³. Yapı kristalografik olarak bir koordinatlanmamış 4-klorobenzoat anyonu ve iki kristal su molekülü olmak üzere iki bağımsız birimden oluşmaktadır. Her iki kompleks birimi şelat halkaları oluşturan 1,3-diaminopropan ile benzer C-i simetrisine sahip olduğu ve eksen bölgeleri 4-klorobenzoat anyonlarıyla dolu olduğu belirtilmiştir. Düşük spinli merkez kobalt katyonları +3 yükseltgenme basamağına sahiptir ve Co-N mesafeleri 1,963(2) -1,972(2) Å, aralığında olduğu belirtilmiştir. 2 kompleks birimindeki temel farklılıklar eksenindeki bağ uzunlukları ve açılarda görülmüştür. Kompleks biriminde bir eksensel bağ uzunluğu 1,926 Å ve şelat halkasının toplam bükülümü 0,510 Å dur. b biriminde karşılık gelen değerler 1,909 ve 0,585Å'dur. Karşılık gelen N(1)-Co-N(2) açıları 93,03 (9) ve 88,76 ° dir. 2 konformasyonel izomer hidrojen bağı ve benzoat anyonlarının üst üste gelmesi

farklılıklardan ortaya çıkmıştır. Anyonun kompleksleşmesi karşılaştırılan O (koordinatlanmamış)-C bağındaki kıvrılmadan ileri geldiği düşünülmektedir. Eksenel M-O bağı uzunluğu ve bileşiğe benzerlik içeren yapıdaki O (koordinatlanmamış)-C aromatik açısı arasındaki ilişki kuvvet olduğu da belirtilmiştir [20].

Sundberg MR tarafından trans-di(2-klorobenzoat-O)bis(1,3-diaminopropan-N,N') nikel(II)'nin yapıları tek kristal X-ışını metoduyla belirlenmiştir. Her bileşikteki şelat halkası bir zincir konformasyonu göstermekte ve merkez metal kasyonu etrafında trans koordinasyon olduğu belirtilmektedir. Merkez nikel (II) kasyonu etrafındaki polihedron koordinasyon C-i nin alan simetrisiyle sahte oktahedron biçimi bozulmuştur. Hidrojen bağı örgüleri iki boyutta kompleks birimlerine birleşir. Ne var ki üç boyuttaki fark dikkate değerdir. Çünkü üç boyutta aromatik bir halkada bir klor substituentinin pozisyonu benzoat anyonlarının biçimi bozulmuştur. Kristal verileri şu şekildedir: $[\text{Ni}(\text{tn})_2(2\text{ClbzO})(2)]$, $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{NiO}_4$, $M_r=518,08$, ortorombik, boşluk grubu $Pbca$ No. 61, $a=10,219(3)$, $b=10,247(2)$, $c=22,336(7)$ Å, $Z=4$. $[\text{Ni}(\text{tn})_2(3\text{ClbzO})(2)]$, $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{NiO}_4$, $M_r=518,08$, monoklinik, boşluk grubu $P2(1)/a$ No.14, $a=11,555(2)$, $b=8,162(2)$, $c=12,650(2)$ Å, $\beta=106,17(2)^\circ$, $Z=2$. $[\text{Ni}(\text{tn})_2(4\text{-ClbzO})_2]$, $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{NiO}_4$, $M_r=518,08$, monoklinik, boşluk grubu $P2(1)/c$ No. 14, $a=10,538(3)$, $b=9,099(2)$, $c=12,801(3)$ Å, $\beta=92,83(2)^\circ$, $Z=2$; $\text{tn}=1,3$ -diaminopropan, $\text{bzO}=\text{a}$ benzoat anyonu [21].

Sundberg MR tarafından yapılan çalışmada bileşiğin kristal ve moleküler yapısı Tek kristal X-ışını metoduyla belirlenmiştir. Bileşik monoklinik sistemde kristallenmiştir. Kristal verileri $a = 6,0513(12)$, $b = 23,834(3)$, $c = 13,138(2)$ Å, $\beta = 95,871(15)^\circ$, $V = 1885,0(6)$ Å³ and $Z = 4$. Yapı 1,3-diaminopropanla köprülenen di(4-klorobenzoat)çinko(II) parçalarından ibaret olduğu belirtilmiştir. Düzlemsel zincirler ac-yönü boyunca köşegen olarak uzanmakta ve 4-klorobenzoat anyonlarının bağı yapmamış oksijenleriyle hidrojen bağı ile bağlanmaktadır. Zn(II) etrafındaki koordinasyon yaklaşık olarak tetrahedraldir. İki Zn-N bağı uzunluğu 2,058 ve 2,049 Å dur. 4-kloro benzoat anyonları arasında oldukça kısa moleküller arası mesafeler bulunmuştur.

Di(1,3-diaminopropan)-3,5-(diaminopropan) 3,5(dinitrobenzoat)bakır(II) 3,5(dinitrobenzoat) da bağı yapmamış oksijene karşılık gelen elektron yoğunluğu daha yüksektir, -0,670. Bu oksijen de hidrojen bağı yapabileceği belirtilmiştir.

O₂···H₄-N₂ kısmı için bulunan uzaklıklar önemli etkileşim gösterecek kadar uzun olabilir. Kalan iki hidrojen bağı Zn-t_n-Zn zincirlerine paralel bağlanmıştır. Bağ yapmamış oksijen atomları bu etkiyle bir amin grubuyla yalnızca bir hidrojen bağı oluşturmuştur. Daha önceki bir raporda bir oksijenin üç benzer hidrojen bağı oluşturduğu rapor edilmiştir. C-Cl arası uzaklıkları için değerler trans-di(4-klorobenzoat)bis(1,3-diaminopropan)bakır(II) ve trans-di(3-klorobenzoat)bis(1,3-diaminopropan)bakır(II) için rapor edilenlerle benzerlik gösterdiği de belirtilmiştir. Bileşikte en kısa moleküller arası C-C uzaklığının, bu bileşikten ve trans-di(3-iyodobenzoat)bis(1,3-diaminopropan)bakır(II)'dekinden daha kısa olduğu belirtilmiştir. Klor atomlarındaki elektron yoğunluğu gaz fazında anyon için elde edilen değerle mukayese edildiğinde katı durumda biraz azalması dikkate değerdir. Komşu karbon atomlarında bunun zıttı olur [22].

Potocnak I; Dunajjurco M; Cernak J tarafından yapılan çalışmada Zn(4-ClC₆H₄COO)₂(H₂O)₂] kompleksinin kristal yapısı burada rapor edilmiştir. Kompleksin molekülleri hidrojen bağlarıyla köprülenmiştir. Zn atomunun koordinasyon geometrisi dört normal Zn-O bağıyla biçimi çok bozulmuş tetrahedraldir. Zn-O bağları [1,973 (5)(2X) ve 1,991(5)Å (2x)] Daha uzun Zn...O mesafelerinde iki ilave zayıf etkileşim bulunduğu belirtilmiştir [23].

2,3-diklorobenzoik ASİT ile Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) kompleksleri hazırlanmış ve 295 K'de sudaki çözünürlükleri 10–2–10–1 mol/dm³, IR spektrumu X-ışını diffraktogram kompleksleri kaydedilmiş ve onların havadaki termal bozunması araştırılmıştır. Isıtma sürecince hidratlaşan kompleksler bir adımda kristal suyunu kaybeder. Susuz bileşikler oksitlere veya gaz ürünlere bozunur [24].

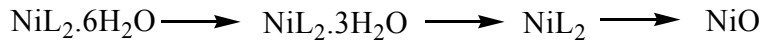
Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) 2,5-diklorobenzoatlar hazırlanmış ve 295 K'de sudaki çözünürlükleri ve bileşenleri belirlenmiştir. Elde edilen komplekslerin IR spektrumu ve X-ışını diffraktogramları kaydedilmiştir. Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) organik liganda metalin 1:2 molar oranında ve hidrasyonun farklı derecelerinde katı olarak elde edilmiştir. 10 K.min⁻¹ ısıtma hızında ısıtıldığında Ni, Cu, Cd'nin tamamının ve Co, Zn'nin bazı hidratlaşan kompleksleri kristal su moleküllerini kaybeder ve sonra Co, Ni MO bileşimli metal oksitlerine bozunurlar, Cu, CD, Zn gaz halindeki ürünlere bozunur. 5 K.min⁻¹ ısıtma hızında ısıtıldığında Ni(II) ve Cu(II)'nin komplekslerinde bazı Ni veya tüm Cu komplekslerinin kristal su

moleküllerini kaybederler ve sonra direkt olarak MO bileşimli metal oksitlerine bozunurlar [25].

$[Pt(NH_3)(pmbah)Cl_2]$, $[Pt(NH_3)(pcbah)Cl_2]$, $[Pt(NH_3)(pmbah)X_2]$ ve $[Pt(NH_3)(pcbah)X_2]$ (pmbah= 4-metoksibenzoik asit hidrazit, pcbah= 4-klorobenzoik asit hidrazit; X=Cl, Br, I) sentezlenmiş, 1H NMR, IR, elektronik spektrum elektrik iletkenliği ve elementel analiz ile karakterize edilmiştir. NH_2 grupları üzerinden geçen hidrazid ligandlarıyla bir cis-meydansal plan yapısı bu bileşikler için önerilmiştir. Bu kompleksler serbest ligandlar değildir [26].

Anhidrit komplekse bakır(II)- bis(2-hidroksi-5-iyodobenzoat)dihidrat ve uygun gelen monohidratlara bakır(II)- bis(2-hidroksi-5-iyodobenzoat)trihidrat, bakır(II)- bis(2-hidroksi-5-bromobenzoat)dihidrat, bakır(II)bis(2-hidroksi-5-klorobenzoat)dihidrat'ın termal bozunmasının kinetik ve termodinamikleri sabit sıcaklıklarda TG ve DOC ile incelenmiştir. Termal bozunma süreci, iki su molekülünün kaybı, faz sınırlayıcı reaksiyon mekanizması üzerinden yürümektedir [27].

Co(II), Ni(II) ve Cu(II) 2,6-d,klorobenzoatların oluşum şartları incelenmiş ve 293 K'de suda kantitatif bileşimleri ve çözünürlükleri, yapılan komplekslerin IR spektrumu kaydedilmiş ve havada termal bozunmaları araştırılmıştır. Isıtma süresince Co, Ni oksitlere ve Cu gaz halinde ürünlere bozunmadan önce $M(C_7H_3O_2Cl_2).nH_2O$ bileşimli hidratlaşan kompleksler iki adımda kristal sularını kaybederler. Sonuçlar hidratlaşan Co (II), Ni(II) ve Cu(II) 2,6-diklorobenzoatların termik parçalanmasının aşağıdaki şekilde olduğunu gösterir [28] :

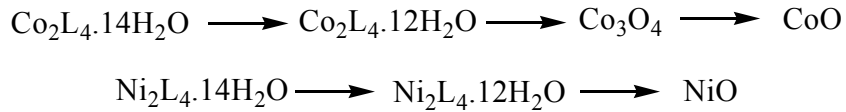


Kristalin nadir toprak elementleri (Y, La,-Lu) ile 2,4-diklorbenzoatların kompleks oluşturma şartları incelenmiştir. Onların kantitatif bileşimleri, 293 K'de suda çözünürlüğü 1×10^{-5} M çözeltilerinde molar iletkenliği belirlenmiştir. Y, La-Er'in kompleksleri liganda metalin 1:3 oranıyla hidratlaşmış ve dehidratlaşan nadir toprak elementlerinin ,4-diklorobenzoat için IR spektrumları ve X-ışını diffraktogramları kaydedilmiştir. Kompleksler ısıtılmaları üzerine tamamen veya

kısmen dehidratlaşmış ve sonra LnOCl ara ürünü oluşumuyla Ln₂O₃, Pr₆O₁₁, Tb₄O₇'ye bozunmuşlardır. Dehidratlaşan Ce(II)'nin 2,4-diklorbenzoat kompleksi direkt olarak CeO₂'ye bozunmuştur [29].

Co(II) ve Ni(II) 3,5-diklorobenzoatların oluşumu incelenmiş ve onların bileşimleri ve 293 K'de suda çözünürlüğü belirlenmiştir. Hazırlanan komplekslerin IR spektrumu kaydedilmiş ve havada termal bozunmaları araştırılmıştır. Isıtılan kompleksler sularını kaybederler ve sonra MO bileşimli oksitlerine bozunur. [M(H₂O)₆]L₂, [ML₂(H₂O)₄].4H₂O (L:C₆H₃Cl₃COO⁻) genel formüllü iso yapılı kompleksler triklinik sistemde kristallenir. Birim hücre parametreleri Co(II) kompleksi için a=7,36(1)Å, b=8,55(2)Å, c=18,05 Å, α=83,1(3), β=88,5(3), γ=84,8(3), V=1122,4(4) Å³ Z=1 Dc=1,645 mg/m³, Dm=1,65mg/m³ ve Ni(II) kompleksi için a=7,33(2)Å, b=8,51(3)Å, c=18,04(5) Å, α=82,6(3), β=88,1(3), γ=84,7(3), V=1108(4) Å³ Z=1 Dc=1,662 mg/m³, Dm=1,66 mg/m³.

Sonuçlar hidratlaşan Co(II), Ni(II) 3,5-diklorobenzoatların termik parçalanmasının aşağıdaki şekilde olduğunu gösterir [30]:



Skandiyum(III) 2,4-dinitro-, 3,5-dinitro-, 2,4-dikloro- ve 3,4-diaminobenzoatlar yapılmıştır. Onların kantitatif bileşimi ve 22 °C de suda çözünürlükleri belirlenmiştir. Skandiyum 2,4-dinitrobenzoat bir hidroksi tuzu olarak metalin liganda oranı 1:2, bir hidroksi tuzu olarak 3,5-dinitrobenzoatın 1:1 oranında, bir oksi tuzu olarak 2,4-diklorobenzoat 5:3 oranında ve bir oksi tuzu olarak 3,4-diaminobenzoat 4:6 oranıyla hazırlanmıştır. Metal ligand bağı iyonik iyonik karakterli ve onun koordinasyonu COO⁻ grubunun oksijen atomlarından oluşur. Di-benzoik asitlerle nadir toprak elementlerinin kompleksleri çok bilinmektedir. Y'nin ve lantanidlerin 2,4-diklorobenzoatları ve liganda metalin 1:3 oranıyla dihidrat tuzları olarak hazırlanır. Onların X ışını ve IR spektrumları kaydedilmiş ve suda çözünürlükleri belirlenmiştir. Hava atmosferinde bu komplekslerin termal bozunmaları da incelenmiştir. Bu kompleksler kristalindir ve ısıtma sırasında patlayarak bozunmaktadır. Lantanid 2,4-dinitrobenzoatların çözünürlüğü 10⁻²

mol.dm⁻³ tür. Metalin koordinasyonu karboksilik grubun oksitleriyle birlikte meydana gelmektedir. 3,5-dinitro-, 2,4-dikloro- ve 3,4-diaminobenzoik asitlerin nadir toprak elementleri ile bileşikleri bilinmemektedir [31].

Skandiyum 2,4-dinitrobenzoat, 3,5-dinitrobenzoat, 2,4-diklorobenzoat ve 3,4-diaminobenzoatın termal bozunması incelenmiştir. Isıtıldığında karboksilatlar iki adımda bozunmaktadır. Hidratlaşan kompleksler kristal sularını kaybeder ve Sc₂O₃'e bozunur. Komplekslerin susuzlaşması endotermik bir pikle ortaya çıkar ve anhidrit veya monohidratın bozunması güçlü ekzotermik bir efektle tamamlanır. Skandiyum 2,4-dinitrobenzoat ve 3,5-dinitrobenzoat patlayarak bozunur. Dibenzoik asitlerin nadir toprak elementleriyle tuzları çok fazla bilinmemektedir. Literatürde Y, La ve lantanidlerin 2,4-dinitrobenzoatlardan bahsedilmiştir. Bu tuzlar 1:3 oranında anyona bir metalle dihidratlar olarak hazırlanmışlardır. IR ve X-ray spektrumları kaydedilmiş ve onların havada termal bozunmaları incelenmiştir. Bu bileşikler kristalin yapıda olup suda az çözünür. Isıtıldığında yalnızca Y, La ve lantanidlerin 4-dinitrobenzoatlar kristal sularını kaybeder ve patlayarak bozunur. Hava atmosferinde ısıtıldığında incelenen skandiyum karboksilatlar iki adımda bozunmaktadır. İlk adımda 40–325° C'de endotermik olarak susuzlaşırlar ve -695° C'de oluşan Sc₂O₃ bozunmanın final ürünüdür [32].

Skandiyum(III) o-nitrobenzoat, o-klorobenzoat, o-metilbenzoat, o-aminobenzoat, -hidroksibenzoat, o-aminobenzoat hazırlanmıştır. Onların kantitatif bileşimleri ve 220° C'de suda çözünürlükleri belirlenmiştir. Skandiyum (III) ° C'de o-kloro-, o-metil-, o-aminobenzoatlar bir bileşik olarak liganda metalin 1:3 oranıyla, o-nitrobenzoat bir oksit tuzu olarak 1:2 oranıyla, o-hidroksibenzoat, o-hidroksibenzoat 2:5 oranıyla bir hidroksi tuzu olarak hazırlanmıştır. IR ve X ray spektrumları komplekslerin kristalin olduğunu gösterir. Metal-ligand bağı iyonik değildir. Koordinasyon COO⁻ gruplarına ait olan oksijen atomlarından oluşur. Tandon ve arkadaşları Ln(ClC₆H₄COO)₃.3H₂O formüllü Nd ve Pr'nin o-klorobenzoatlarını hazırlamıştır. Y, La ve lantanidlerin o-metilbenzoatları nötral tuzlar olarak hazırlanmıştır [33].

Skandiyum o-nitrobenzoat, o-klorobenzoat, o-metilbenzoat, o-hidroksibenzoat ve o-aminobenzoatın termal bozunma şartları incelenmiştir. Isıtıldığında, karboksilatlar 2 adımda bozunur ve sadece skandiyum antranilat bir

adımında bozunur. Hidratlaşan kompleksler ilk olarak kristal sularını kaybederler ve sonra Sc_2O_3 'e dönüşür. Komplekslerin susuzlaşması endotermik bir süreçtir ve susuz komplekslerin bozunması ekzotermiktir. Skandiyum o-nitrobenzoat patlayarak bozunmaktadır. o-benzoik asitlerle skandiyum(III) kompleksleri çok fazla bilinmemektedir. Crookes tarafından amonyum o-metilbenzoat ve skandiyum (III) nitrat çözeltisinin reaksiyonuyla bazik skandiyum (III) o-metilbenzoat $(CH_3C_6H_4COO)_2Sc(OH)_3 \cdot H_2O$ elde edilmiştir. Bu bileşik $150^\circ C$ 'de kristal suyunu kaybeder. $30-120^\circ C$ sıcaklık aralığında incelenen skandiyum(III) o-benzoatların DTA eğrilerinde ekzotermik bir efekt gözlenmiştir [34].

Skandiyum (III) 2-kloro-, 3-kloro-, 4-kloro- and 2,4-diklorobenzoatlar su-etanol çözeltilerinde hazırlanmıştır. Bu kompleksler hidrasyonun çeşitli aşamalarında metal:ligand 1:3 oranında kullanılarak hazırlanmıştır. Skandiyum (III) 2-kloro- ve 2,4-diklorobenzoatlar yarı hidratlaşmış tuzlardır. Skandiyum (III) 3-klorobenzoat monohidrat tuzudur ve skandiyum (III) 4-klorobenzoat bir buçuk hidrat tuzudur. X-ray bulguları bu komplekslerin kristalin olduğunu ve IR spektrumları metal ligand bağının iyonik olmadığını ve koordinasyonun COO^- gruplarındaki oksijen atomlarından ibaret olduğunu göstermektedir [35].

Skandiyum (III) 2-kloro-, 3-kloro-, 4-kloro- ve 2,4-diklorobenzoatların hava atmosferinde termal bozunması incelenmiştir. Hidratlaşan skandiyum (III) klorobenzoatların termal bozunma şartları incelenmiştir. Isıtıldığında karboksilatlar birkaç adımda bozunurlar. Hidratlaşan kompleksler ilk olarak bir veya iki adımda kristal sularını kaybederler. $Sc_2O(CO_3)_2$ ara ürününün oluşumunun ardından son ürün olan Sc_2O_3 oluşur. Komplekslerin susuzlaşması endotermik bir efektle ve anhidritlerin bozunması kuvvetli endotermik efektle sonucu ortaya çıkar. Anhidrit kompleksler $255-300^\circ C$ 'de erir. Skandiyum (III) sulu çözeltide sıklıkla oktahedral koordinasyon oluşturur. Skandiyum (III) bileşikleri hidroliz ve polimerizasyona uğramaktadır. Süreç çözeltinin pH ve konsantrasyonuna bağlıdır. Karboksilik asitlerle skandiyum(III) komplekslerinin hazırlanması bu asitlerin suda çok az çözünmesi ve tuzlarının çözeltilerinin genellikle $pH > 4$ olmasından dolayı zordur [36].

3,4-diklorobenzoik asitler hariç dikloro benzoik asitle nadir toprak elementlerinin kompleksleri bilinmektedir. Y(III) ve lantanidlerin 2,4-, 2,5-, 2,6-

diklorobenzoatları nötral tuzlar olarak hazırlanmışlardır. Onların X-ray ve IR spektrumları kaydedilmiştir. Bu kompleksler kristalindir ve suda yavaş yavaş çözünmektedir. Isıtma sırasında susuz bileşikler ve oksoklorür ara ürünleri oluşumuyla birkaç adımda oksitlere bozunur. Skandiyum (III) iyonları diğer nadir toprak elementleri iyonları ile karşılaştırıldığında farklı özellikler göstermiştir. Skandiyum(III) iyonları okso veya hidrokso tuzları oluşumuyla hidrolize olur. Bu süreç konsantrasyon ve çözeltinin pH'sına bağlıdır. Sulu çözeltilerden nötral skandiyum (III) kompleksleri hazırlanması hemen hemen imkansızdır. Skandiyum (III) 2,5-, 2,6-, 3,4-diklorobenzoik asitler etanolde hazırlanmış ve sulu çözeltide beyaz katılardır. Skandiyum (III) diklorobenzoatlar direkt olarak Sc_2O_3 'e bozunurlar [37].

Aromatik bileşiklerle çinko (II) kompleksleri çok fazla bilinmemektedir. Çinko (II)'nin o-hidroksibenzoat bileşiği [1,2], di[3] ve trihidrat olanlar [4,5] katı halde hazırlanmıştır. Trihidrat kompleksi monoklinik semde kristallenir ve ışığa duyarlı materyaller hazırlamak için fotoğrafik tekniklerde kullanılır [38].

Benzenkarboksilik asitlerle çinko (II) kompleksleri çok fazla bilinmemektedir. Çinko (II) benzoat $Zn(C_6H_5COO)_2$ kristalin bir katı olarak hazırlanmış ve suda çözünürlüğü çeşitli sıcaklıklarda belirlenmiştir. Kompleksin formülü $Zn(C_6H_5COO)_2.nNH_3$ burada n= 2, 3, 4, 5, 6, 8 hazırlanmıştır. Çinko (II) - ve m- metilbenzoatların kararlılık sabitleri ve Zn(II) o-klorobenzoatın kristal yapısı belirlenmiştir. Önceki çalışmalarda o-, m- ve p-nitrobenzoik asit ve aminobenzoik asitlerle çinko(II) komplekslerin hazırlanması ve özellikleri rapor edilmiştir. Zn(II) 4-metil-, 4-metoksi-, 4-klorobenzoat kristalin katılardır. Suda az çözünürler. Bu komplekslerin kararlı olduğu gözlemlenmiştir. Zn(II) 4-metilbenzoat dihidrat, 4-metoksi-, 4-klorobenzoat trihidrat olarak hazırlanmışlardır. Çinko (II) kompleksleri hava atmosferinde ısıtıldığında bir basamakta susuzlaşır. Susuzlaşma prosesi 353–383 K'de başlar [39].

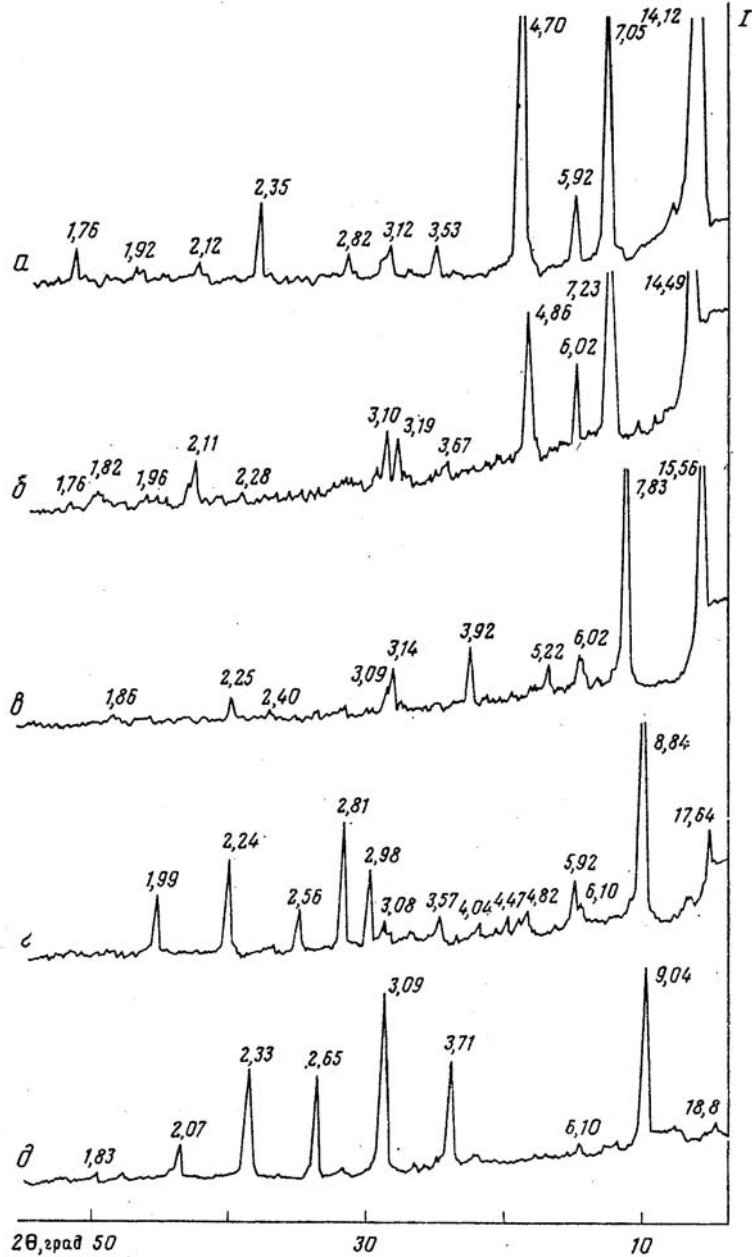
Skandiyum (III) m-nitrobenzoat, m-klorobenzoat, m-hidroksibenzoat ve -aminobenzoat hazırlanmış ve onların 22°C' de suda çözünürlüğü ve kantitatif bileşimleri belirlenmiştir. Skandiyum m-nitro ve aminobenzoat liganda metalin 1:3 oranıyla bileşikler olarak 1:1 liganda metalin oranıyla hidroksi tuzu olarak 1:2 liganda metalin oranıyla okso tuzu olarak hidroksibenzoat bileşikleri hazırlanmıştır.

Kompleksler IR ve X ray spektrumuna göre kristalindir ve metal ligand bağı iyoniktir. Komplekslerin havada termal bozunma şartları incelenmiştir. Bu kompleksler suda, hidroklorik asitte, organik çözücülerde çok az çözünmektedir. Hazırlanan kompleksler 300°C’de ısıtma süresince bozunurlar. Komplekslerin termal kararlılıkları incelenmiştir. İncelenen skandiyum(III) karboksilatlar ısıtıldığında iki adımda bozunurlar yalnızca skandiyum(III) m-aminobenzoat bir adımda bozunmaktadır. 630–810°C’ de oluşan Sc₂O₃ bozunmanın son ürünüdür [40].

Skandiyum (III) m-nitrobenzoat, m-klorobenzoat, m-hidroksibenzoat ve m-aminobenzoatın termal bozunması incelenmiştir. Isıtıldığında karboksilatların çoğu iki adımda bozunur yalnızca skandiyum (III) m-aminobenzoat bir adımda bozunmaktadır. Hidratlaşan kompleksler ilk olarak kristal sularını kaybederler ve sonra 630–810°C sıcaklık aralığında oluşan Sc₂O₃’e dönüşürler. Komplekslerin hidrasyonu endotermik ve susuz komplekslerin bozunumu ekzotermik bir efekt sonucu ortaya çıkar. Skandiyum (III) 3-nitrobenzoat patlayarak bozunur. m-benzoik asitlerle nadir toprak elementlerinin kompleksleri çok az bilinmektedir. Y, La, ve lantanidlerin m-hidroksibenzoatları lidanda metalin 1:3 oranıyla hidrat tuzu olarak hazırlanmıştır [41].

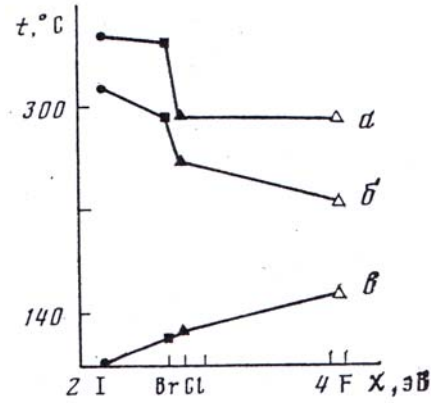
Crookes suda az çözünen nötral bir tuz olarak Sc(C₆H₅COO)₃ skandiyum benzoat elde etmiştir. Diğer nadir toprak elementlerinin benzoatları da hazırlanmıştır. Nadir toprak elementlerinin benzoatları nötral tuzlar olarak hazırlanmışlardır. Onların IR ve X-ray spektrumları Y, LA ve lantanidlerin benzoatlarının oktahedral yapıya sahip olduğunu ve benzoat iyonunun çift dişli şelat ligand olduğunu göstermektedir. Hazırlanan komplekslerin termal kararlılıkları incelenmiştir. Skandiyum karboksilatlar havada ısıtıldığında iki adımda bozunur. İlk adımda sıcaklık 70°C’ den 340°C’ ye yükseldiğinde endotermik olarak susuzlaşırlar ve sonra komplekslerin bozunumunun son ürünü olan ve 690–790°C arasındaki sıcaklık bölgesinde oluşan Sc₂O₃ oluşur. Y, La, lantanidlerin p-nitrobenzoatlar elde edilmişlerdir. IR ve X-ray spektrumları skandiyum (III) benzoat ve p-nitrobenzoat kristalindir, p-klorbenzoat amorfudur ve metal ligand bağı iyoniktir. Çalışma sonuçlarına göre önerilen Sc(C₆H₅COO)₂OH.0,5H₂O, Sc₂O(NO₂C₆H₄COO)₄.1,5H₂O, Sc₂O(ClC₆H₄COO)₄.1,5H₂O formülleri kabul edilmektedir [42].

F. M. Musayev ve arkadaşları tarafından $Mn(XC_6H_4COO)_2 \cdot 2H_2O$ X=H, F, Cl, Br, I formüllü kompleksler sentezlenmiştir. Rombik singonide kristallenen $Mn(FC_6H_4COO)_2 \cdot 2H_2O$ kompleksinin kristal karesinin parametreleri syntex P2₁/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 yakınlığı göstermektedir.



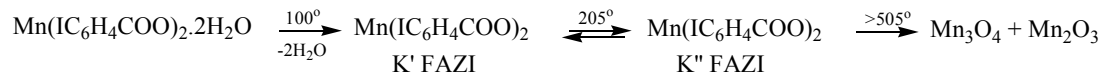
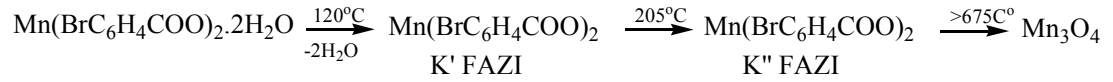
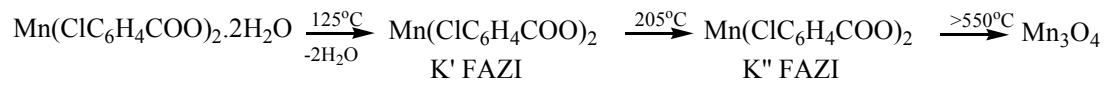
Şekil 2 $Mn(C_6H_5COO)_2 \cdot 2H_2O$, $Mn(FC_6H_4COO)_2 \cdot 2H_2O$, $Mn(ClC_6H_4COO)_2 \cdot 2H_2O$, $Mn(BrC_6H_4COO)_2 \cdot 2H_2O$, $Mn(IC_6H_4COO)_2 \cdot 2H_2O$ difraktogramları

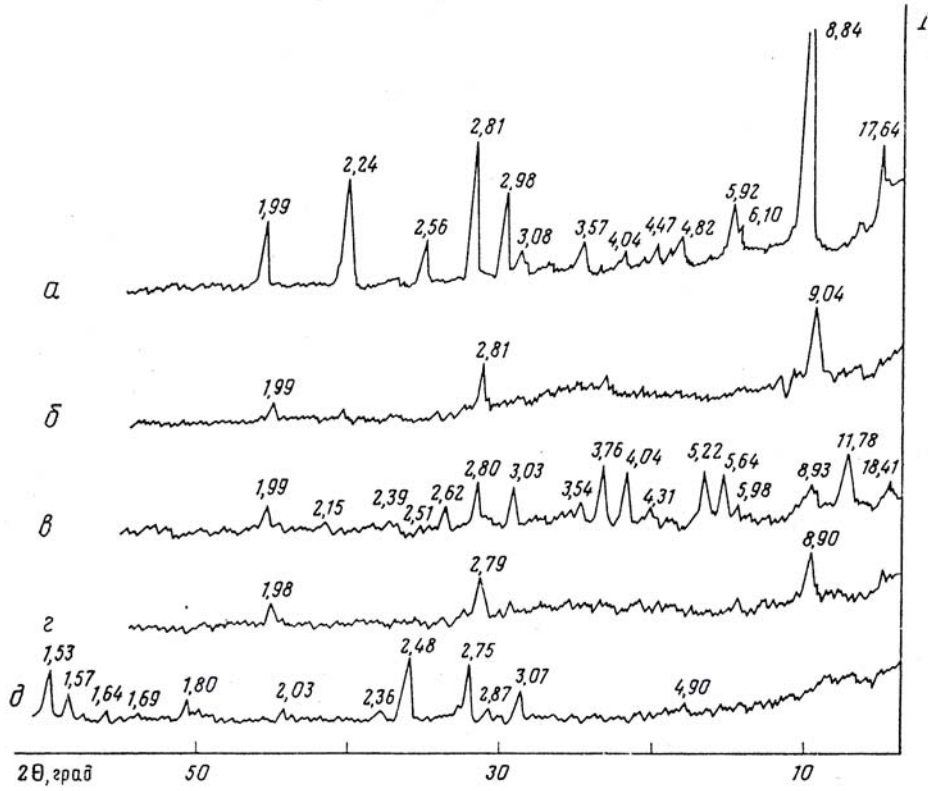
Mangan (II) benzoat ve florobenzoattan farklı olarak kloro, bromo ve iyodobenzoat kompleksler susuzlaştıktan sonra faz değişimine uğrarlar. Komplekslerin yüksek sıcaklıklarda susuzlaşması su moleküllerinin koordine olduklarının belirtisidir. Bu komplekslerin susuzlaşma, erime ve bozunma sıcaklıkları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



Şekil 3. Elektronegatiflik değişimine göre susuzlaşma sıcaklığındaki değişim grafiği

Komplekslerin termik parçalanması aşağıdaki şemada gösterilmektedir.

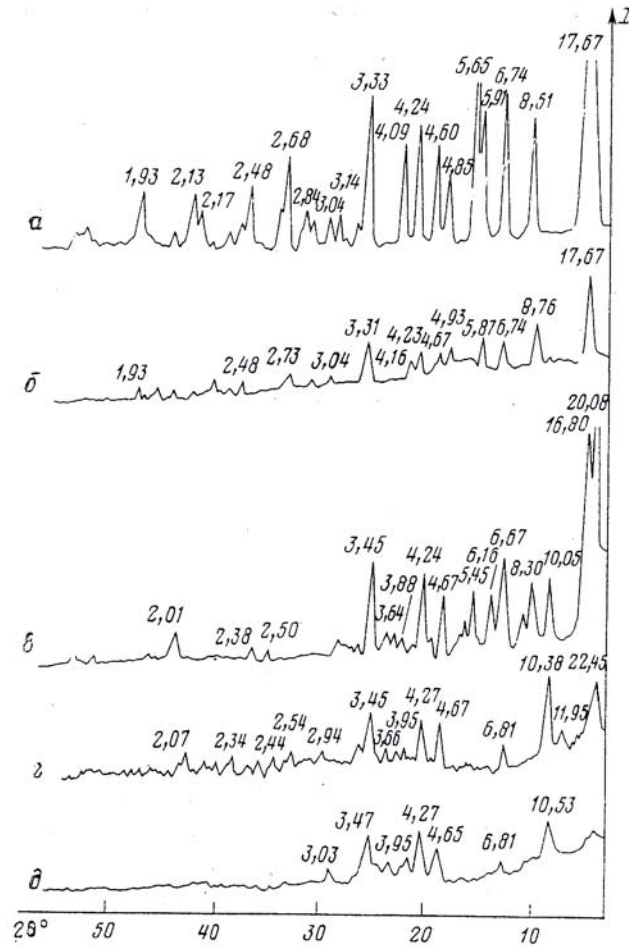




Şekil 4. Mangane p-bromobenzoatın termik bozunma difraktogramları

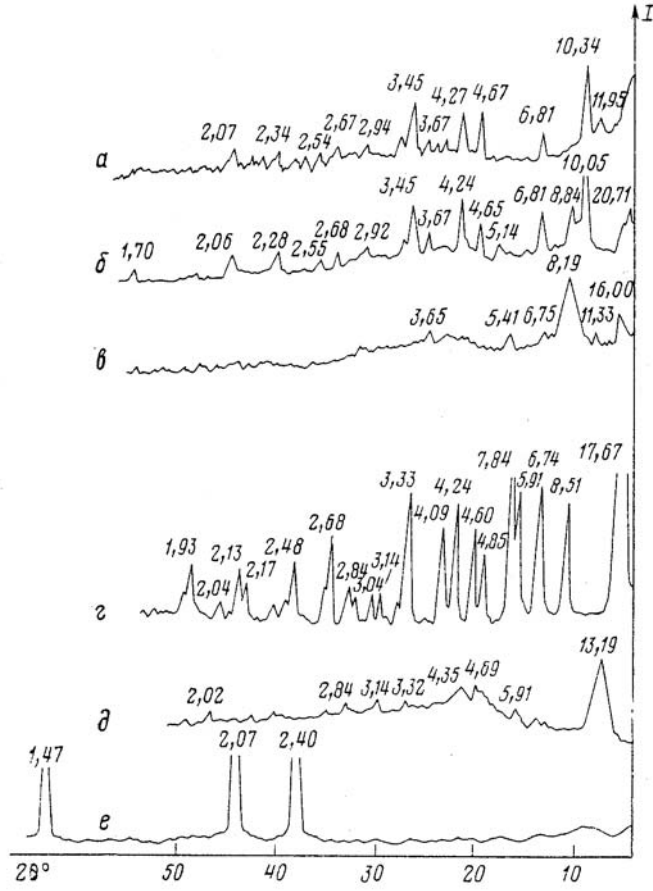
Mangane p-bromobenzoatın termik bozunmasının ara ve son ürünlerinin difraktogramları verilmektedir. 205°C’de çekilmiş difraktogram susuzlaşma ürününün (K') difraktogramından farklıdır. Bu da kompleksin (K'') faz değişimi gösterir. (K'') fazı soğuduğunda (K') fazı geri döner. Tüm komplekslerin termik parçalanma ürünü Mn_3O_4 ve Mn_2O_3 tür. Mn(II) p-halojenobenzoat komplekslerinin susuzlaşması dönüşümlü karakterdedir. Araştırma sonucunda Mn(II) p-florobenzoat kompleksi susuzlaştıktan birkaç saat sonra iki molekül su soğurarak ilkin kristallohidrata çevrilir. Halojenlerin elektronegatifliği azalmasıyla suyun geri dönüşümlü yavaşlamaktadır. Mangane (II) benzoatın susuzlaşması halojenbenzoatlardan farklı olarak dönüşümlü değildirler [43].

Çıragov ve arkadaşları arkadaşları 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 mangane ve kobaltın uygun kompleksleriyle eş yapılı olduğu belirlenmiştir.



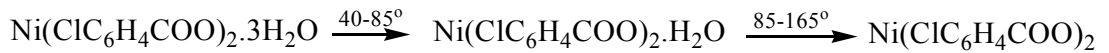
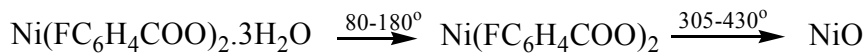
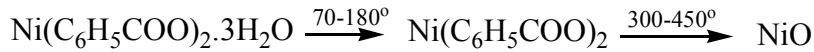
Şekil 5. $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{p-FC}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{p-ClC}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{p-BrC}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,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

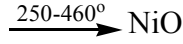
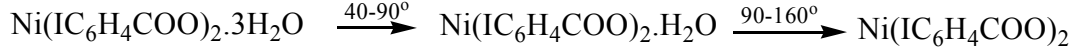
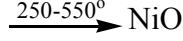
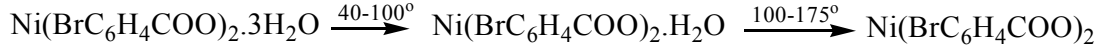
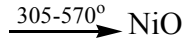
Elde edilen komplekslerin termik bozunması iki basamaklı olup ilk basamak susuzlaşma ikinci basamak ise metal oksidin oluşumuyla susuz kompleksin bozunması şeklindedir. Susuzlaşma sırasında DTA eğrisinde birer endotermik efekt $\text{Ni}(\text{II})$ kloro, bromo, iyodobenzoatların DTA eğrisinde ise ikişer endotermik efekt 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 6. $Ni(C_6H_5COO)_2$, $Ni(p-FC_6H_4COO)_2$, $Ni(p-ClC_6H_4COO)_2$, $Ni(p-BrC_6H_4COO)_2$, $Ni(p-IC_6H_4COO)_2$ diffraktogramları

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



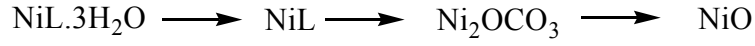
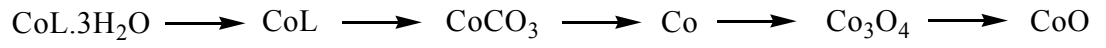
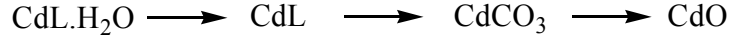
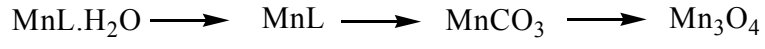


Su, etanol çözeltilisinde (50/50) komplekslerin kararlılık sabitleri ölçülmüştür. [44].

Hava ve azot atmosferinde skandiyum (III) benzoat, p-metilbenzoat, p-metoksibenzoat, ve p-klorobenzoat incelenmiştir. Hidratlaşan kompleksler ilk olarak kristal sularını kaybederler. Havada Sc_2O_3 ve azot atmosferinde Sc_2O_3 ve C'ye dönüşürler. Komplekslerin susuzlaşması endotermik efektlerle olur. Skandiyum (III) benzoat metale ligandın 1:2 oranıyla hazırlanmış monohidrat tuzudur. Geri kalan metale ligandın 1:2 oranıyla hazırlanmış bir hidratlanmış oksit tuzu olarak hazırlanmıştır. Skandiyum(III) kompleksleri, krem rengi olan skandiyum (III) p-nitrobenzoat hariç, beyaz katılardır. Kompleksler suda az çözünmektedirler. İncelenen komplekslerin DTA eğrilerinde 40–240°C' de ekzotermik bir etki vardır. Skandiyum (III) kompleksleri iki adımda bozunurlar. İlk adımda endotermik olarak susuzlaşır. Susuz kompleksler 620°C' de Sc_2O_3 ve C'nin bir karışımı olarak bozunur. Bozunmalar endotermik bir etkiyle 360-620°C sıcaklıkları arasında meydana gelir [45].

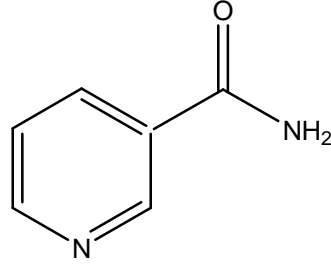
Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) and Cd(II) 4-metilftalatların hazırlanması için şartlar araştırılmıştır. $\text{M}[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2)_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (n=1-3) genel formüllü liganda metalin 1,0:1,0 molar oranıyla hazırlanan komplekslerin toz difraksiyon modelleri kaydedilmiştir. Isıtma süresince hidratlaşan kompleksler bir adımda (Co, Cd, Ni, Zn, Mn) veya iki adımda (Cu) susuzlaşır ve gelecek susuz kompleksleri karbonatlar (Mn, Cd), oksokarbonatlar (Ni) veya serbest metal (Co) ara ürünle direkt olarak oksitlere (Cu, Zn) veya karbonata ve serbest metale (Co) bozunurlar. Mn (II), Co (II), Ni (II) ve Cu (II)nin paramanyetik kompleksleri için manyetik momentler sırasıyla 5,92, 5,05, 3,36 ve 1,96 M.B.'dir. 4-metilftalik asit etanolde, suda, etil asetatda ve asetonunda çözünen ve benzende ve kloroformda çözünmeyen kristalin bir katıdır. Nadir toprak elementlerinin 4-metilftalatları

$\text{Ln}_2[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{COO})_2]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ genel formüllü katı olarak hazırlanmışlardır. M(II) 4-metilftalatların termal bozunmaları aşağıdaki şekildedir [46].



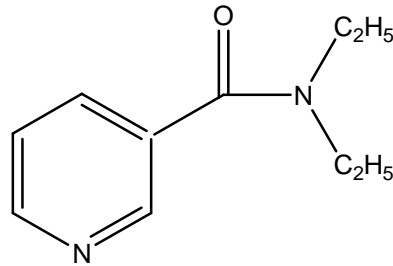
3 NİKOTİNAMİD VE N,N'-DİETİLNİKOTİNAMİD

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 [47].

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, niktamid 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.

3.1 Nikotinamid ve N,N'-Dietilnikotinamidin Biyolojik 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 [48]. Aynı vitamin değerine sahip olan nikotinic asit ve nikotinamidin fiziksel ve kimyasal özellikleri uzun zamandır bilinmektedir [49].

B₃ ve PP vitamini olan nikotinamid suda çok kolay çözündüğünden vitamin fazlası böbreklerden atılır [50]. B vitaminleri olan nikotinamid, tiamin, riboflavin ve pantotenik asit biyolojik oksidasyon ve redüksiyon koenzimlerinin yapıtaşlarıdır. Nikotinamid de birçok koenzimin yapısının bir parçasını oluşturur [51].

Dokularda nikotinamidi nikotinamid adenin dinükleotid (NAD) nikotinamid adenin dinükleotid fosfat (NADP) şekillerinde bulunur (nikotinic asit şeklinde alınan vitamin önce amidine sonra ise koenzim şekline dönüştürülür) [50]. 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 [52]. En çok yer fıstığı ve bira mayasında bulunan nikotinamid ayrıca meyveler, tahıl, sebzeler, yeşil bitkiler, karaciğer ve böbrekte de zengince bulunur [48, 50, 53]. Kedilerin dışındaki memeliler, çoğu bakteri ve bitkiler bu vitamini triptofandan sentezleyebilirler [48, 53, 54]. Kanatlılar da bu vitamini triptofandan sentezleyebilirler [55]. Triptofanca fakir olan mısır bitkisi ile beslenen hayvanlarda B₃ vitamini eksikliği görülür ki, bunun sonucunda insanlarda *pallegra* hastalığı baş gösterir [56].

N,N'-dietilnikotinamid de tıpta solunum sisteminde teneffüs stimülatörü olarak kullanılmaktadır [57].

4 NİKOTİNAMİD VE N,N'-DİETİLNİKOTİNAMİD METAL KOMPLEKSLERİ

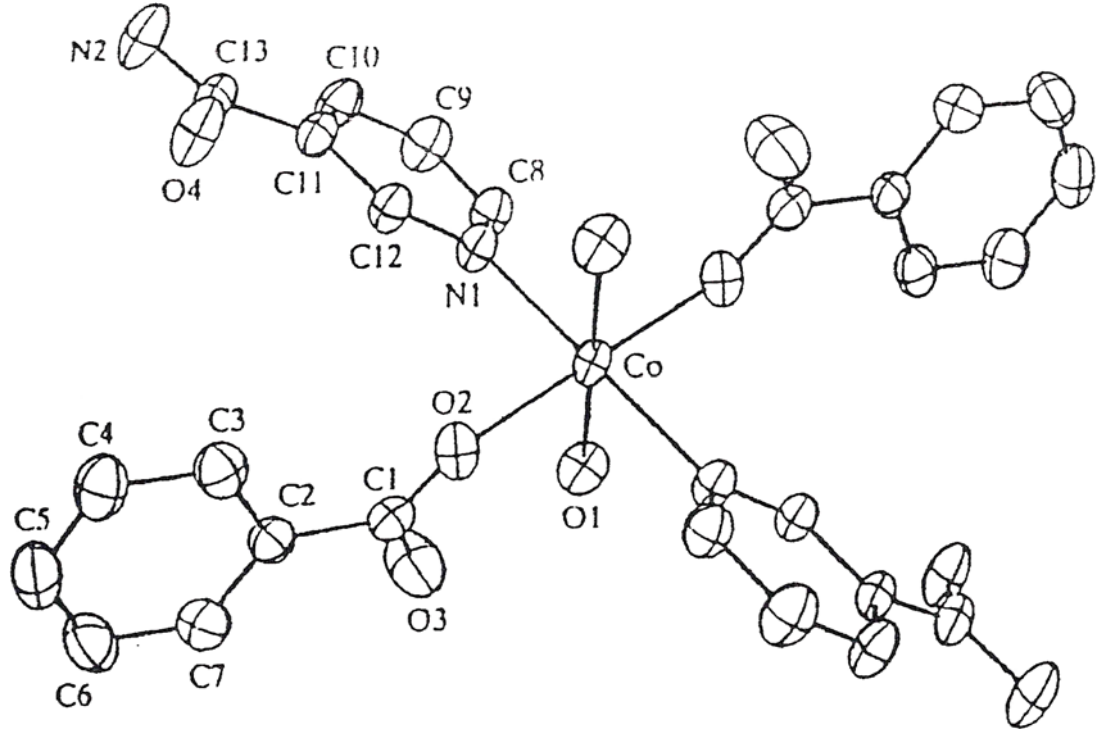
B₃ vitamini olarak görev yapan ve ilaç preparatlarında kullanılan nikotinamidin geçiş metalleriyle komplekslerinin çalışılması son dönemlerde önemini arttırmıştır [58]. Nikotinamidin bu metallerle yaptığı komplekslerin spektral olarak incelenmesi sonucu, onun monodentant özelliğe sahip olduğu anlaşılmıştır [59, 60, 61]. Nikotinamid ve N,N'-dietilnikotinamid, metal komplekslerinde aromatik halkada (piridin halkası) bulunan azot atomu üzerinden monodentant olarak koordinasyona dahil olduğu bilinmektedir [59, 62].

$[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiği monomerik olup simetri merkezli bir kobalt kompleksidir.

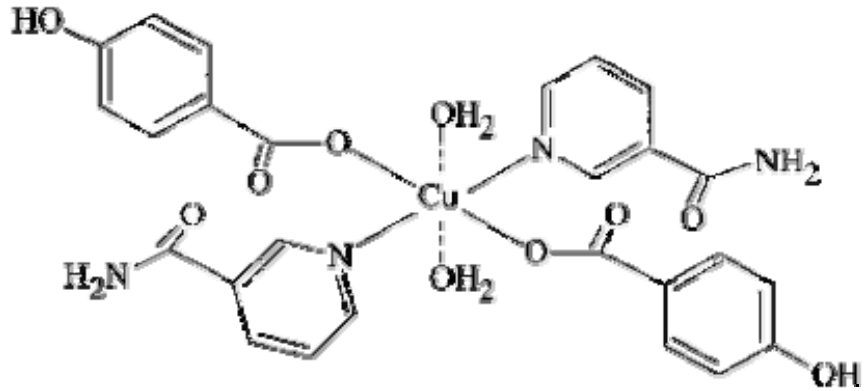
Nikotinamid; $[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})_2]$ [63], $[\text{Co}(\text{p-H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})_4]$ [64], $[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_4\text{NO}_4)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ [65], $[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2]$ [66], $\text{trans-}[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_3\text{ClFO}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2]$ [67] formüllü arilkarboksilat komplekslerinin yapısına da yukarıdaki literatürde verdiğimiz şekilde piridin halkasındaki azot atomu üzerinden katılma göstermektedir. Komplekslerin yapıları genel olarak birbirinin benzeridir.

Metal formiyat ve asetetatlarının nikotinamidle oluşturduğu komplekslerde de ligand olan nikotinamidin, piridin halkası üzerindeki hetero azot atomu vasıtasıyla monodentant olarak merkezi metal atomuyla bağ oluşturduğu gözlemlenmiştir.[59, 62].

$[\text{Cu}(\text{HCOO})_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})]$ [68, 69, 70, 71], $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ [72, 73, 74], $[\text{Zn}(\text{HCOO})_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ [75], $[\text{Cd}(\text{HCOO})_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ [76], $[\text{SbF}_3(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2]$ [77], $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2]$ [78] kompleksleri incelenerek yapıları çözülmüştür. Ayrıca mangan ve nikel halojenürlerin de nikotinamid kompleksleri termik analiz yöntemiyle incelenmiştir [79, 80].



Şekil 7 $[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin xz düzlemine projeksiyonu [63].



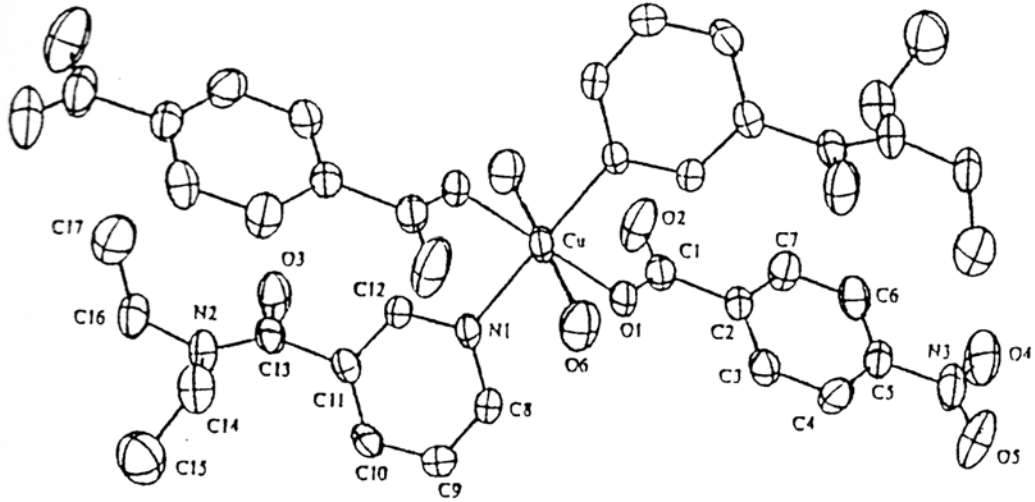
Şekil 8 $[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin yapısı [81]

Nikotinik asidin bir türevi olan ve metabolizmada önemli bir solunum stimulantı gibi görev üstlenen *N,N'*-dietilnikotinamid (DENA)'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 komplekstir.

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 [82, 83].

$[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ $[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2]$ 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 [82, 83, 84].

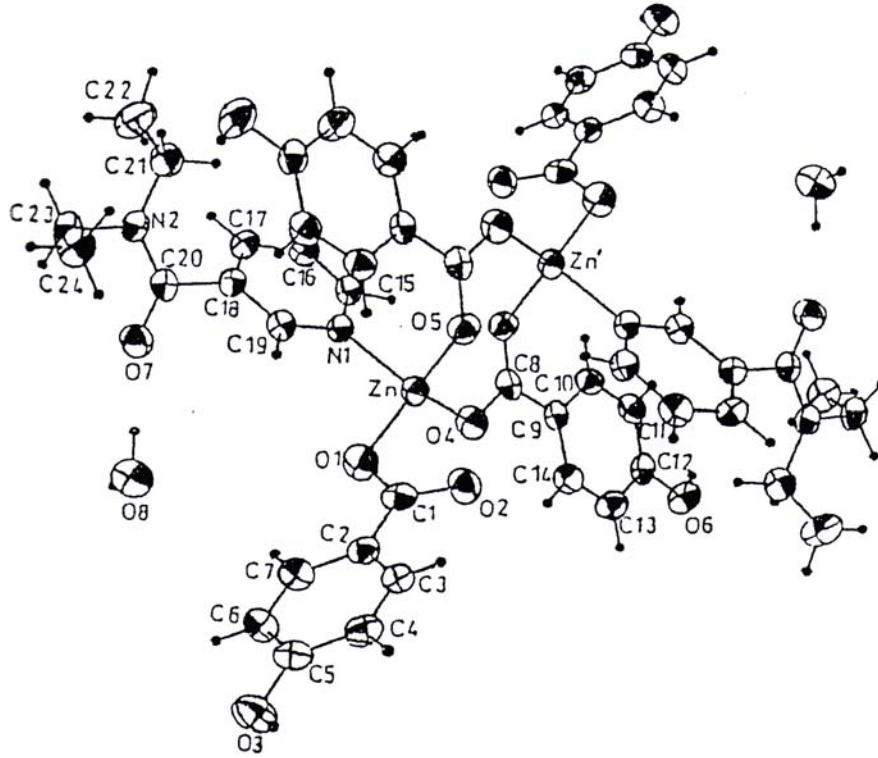


Şekil 9 $[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_4\text{NO}_4)_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin *xz* düzleme projeksiyonu [82,83].

$[\text{Zn}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_4(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ formüllü iki çekirdekli simetri merkezli çinko kompleksi, dört benzoat ligandı, iki kompleksinin *xz* düzleme projeksiyonu.

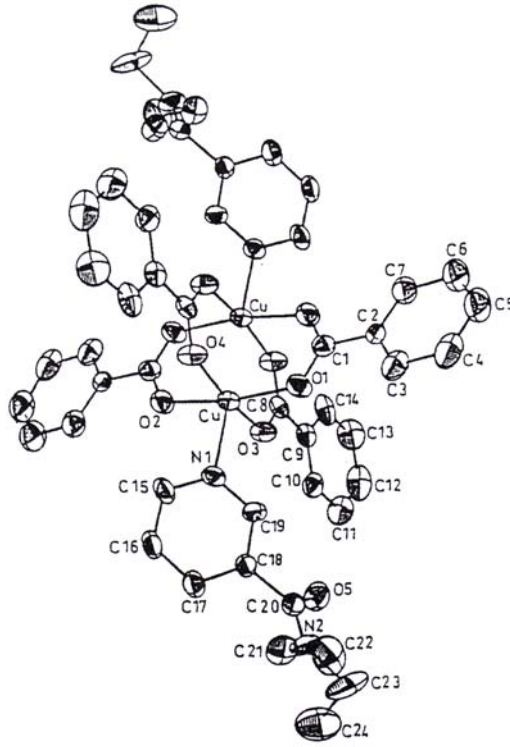
ligandı ve köprü halinde birbirine bağlanmış ($Zn...Zn'$ 6,685 Å) iki çinko atomu içermektedir.

Her bir çinko atomu hafif bozunmuş tetrahedral koordinasyon geometrisiyle *N,N'*-dietilnikotinamid ligandından gelen azot ve üç ayrı oksijen atomu tarafından koordine olmuştur [85].



Şekil 10 $[Zn(C_7H_5O_3)_4(C_{10}H_{14}N_2O)_2(H_2O)_2]$ kompleksinin *xz* düzleme projeksiyonu [85].

$[Cu_2(C_6H_5COO)_4(C_{10}H_{14}N_2O)_2]$ formüllü bileşik kristalografikal simetri merkezli iki çökrdekli bir kompleks olup, 4 adet benzoat ligandı ile köprü oluşturmuş iki adet bakır atomu ev iki adet dietilnikotinamid ligandı içermektedir ŞEKİLLL. 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 [86].



Şekil 11 $[\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_4(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2]$ kompleksinin xz düzleme projeksiyonu [86].

Khodashova ve arkadaşları $\text{ZnCl}_2(\text{DENA})_2$ formüllü komplekslerin kristal yapısını çözmüşlerdir. $\text{ZnCl}_2(\text{DENA})_2$ 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. ClZnN ve NZnN açıları tetrahedrik değerlere yakındırlar. 105,5–109,8°. ClZnCl 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_{karbonil} ve N_{amid} düzlemleri arasındaki dihedral açılar daha az farka sahiptir: 1,5 ve 7,3°. N_{amid} atomları etrafında bağ koordinasyonları düzleme çok yakındırlar. Primal deformasyon demek oluyor ki yoktur. N_{amid} atomları etrafındaki bağ açılarının toplamı uygun olarak 358,7° ve

359,7°. N-O bağ uzunlukları farklıdır. N-C_{karbonil} 1,34(1) Å, N-Cetil bağ uzunlukları 1,45-1,48 Å aralığındadır. Tüm bu geometrik özellikler N_{amid} atomundaki σ-bağlarının tam sp³ hibritleşmesinin olmadığı ve N-C_{karbonil} bağı kuvvetlendirilen π-karşılıklı etkileşmenin göstergesidir [87].

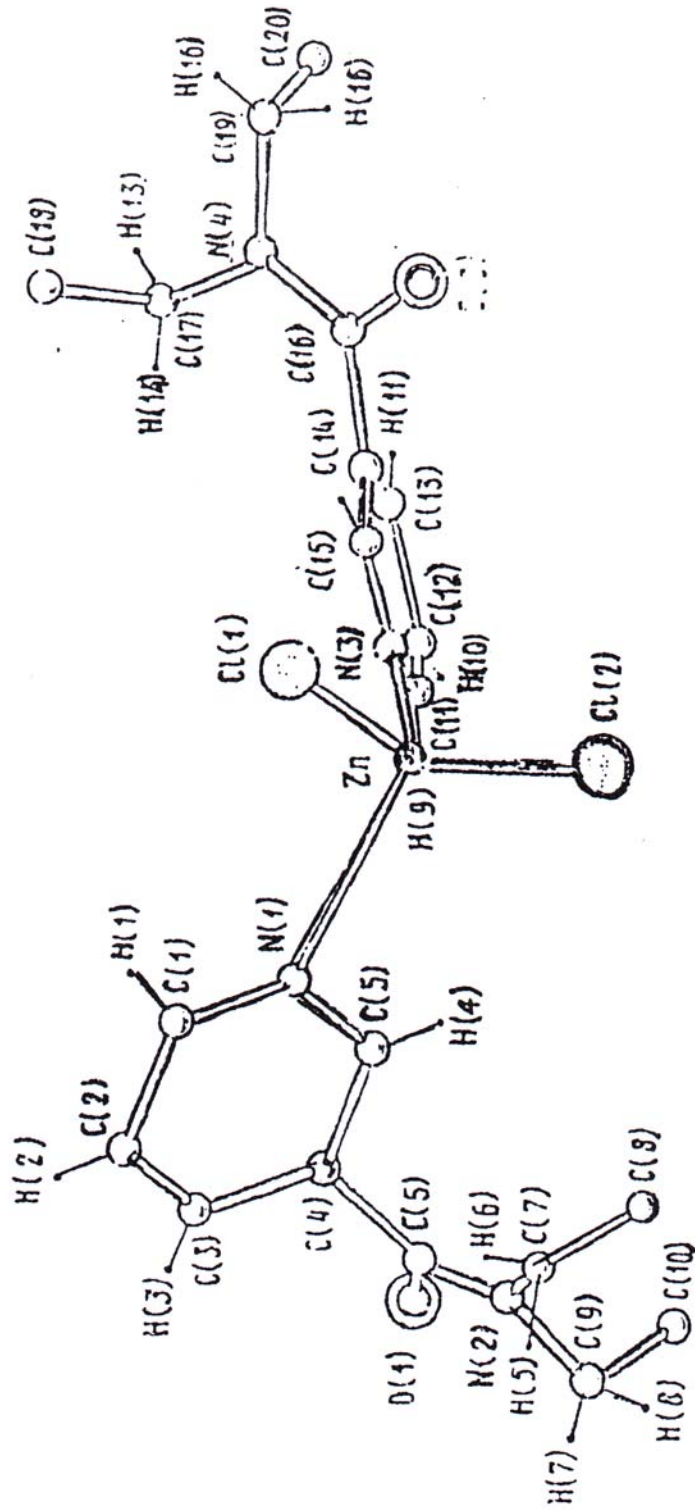
ZnI₂(DENA)₂ komplekslerinin kristal yapısı klor analogunun yapısına benzemektedir. Kristal yapı birimleri kristallografik 2 ekseninde yerleşen monomerik kompleks molekülleridirler. Zn atomu deforme olunmuş tetrahedronun köşelerinde yerleşen iki iyot ve iki adet monodentant DENA molekülünün N_{piridin} 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 tetrahedronun açı deformasyonları IZnI açısının 120,89°'ye dek büyümesi ve NZnN 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. Piridin halkaları ±0,002–0,0011 Å dakiklikle düzlemseldir. C_{karbonil} atomuna bağlı atomlar hakkında aynı şeyi söylemek mümkündür (bağ açıları toplamı 360°-sp² hibritleşme). Bu iki düzlemin C_{halka}-C_{karbonil} bağı etrafında dönme açıları 57,2. N_{amid} atomuna bağlı atomlar da düzlemseldirler. Çok az primidal deformasyon vardır. Bu düzlemin komşu düzlemle C_{halka}-N_{amid} bağı boyunca dönme açısı 4,2 (Cl analogunda 10,8 ve 7,5) [88].

Cd(DENA)(NSC)₂ kompleksinin kristal yapısı Bigoli ve arkadaşları 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_{py} arasındaki mesafe (Cd-N_{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).

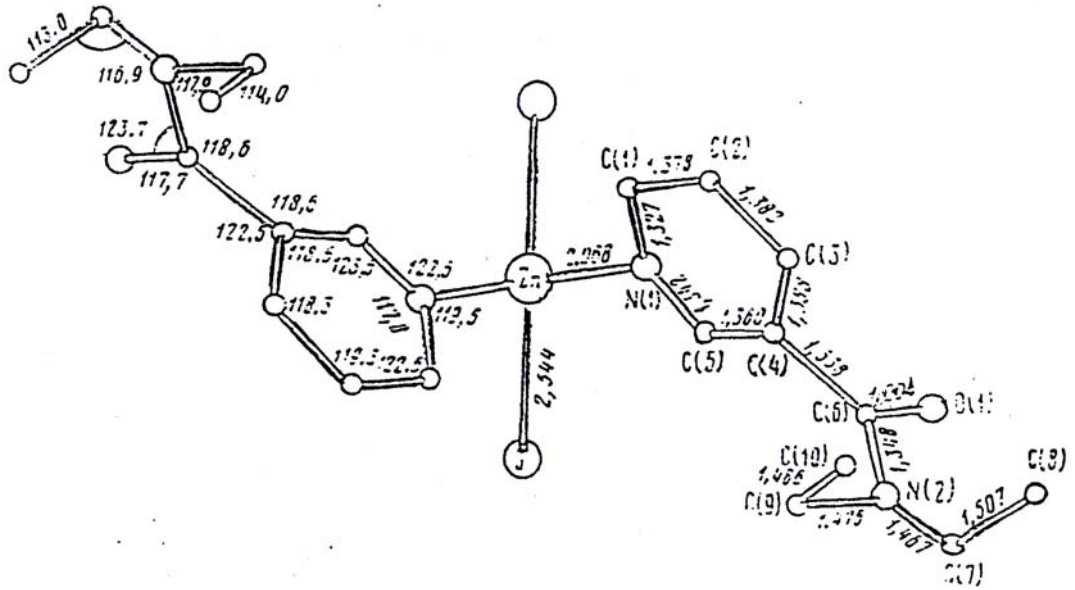
Altı atomlu halka tam düzlemsel değildir. Karşı uçlarında N_{py} ($\Delta = +0,021 \text{ \AA}$) ve C_{karbonil} ($\Delta = +0,012 \text{ \AA}$)'e bağlı atomlar bir düzlem üzerindedir. N_{amid} 'e bağlı atomlarda ise düzlemden sapmalar vardır. N_{amid} 'in ortalama düzlemi C_{karbonil} düzlemiyle $8,1^\circ$ oluşturur. Piridin halkası ve amid grubu arasındaki karbon karbon bağı $1,486(5) \text{ \AA}$. İki sp^2 karbon atomu arasındaki bağ uzunluklarına daha yakındır ($1,50 \text{ \AA}$). C karbonil grubundaki C=O bağ uzunluğu $1,237(5) \text{ \AA}$. Amid azotunun oluşturduğu C-N bağ uzunlukları ($N_{\text{amid}}-C_{\text{karbonil}}$ $1,341(6) \text{ \AA}$, $N_{\text{amid}}-C_{\text{etil}}$ $1,45886) \text{ \AA}$ ve $1,478(7) \text{ \AA}$ literatürdeki uygun değerlere uyum sağlamaktadırlar [89].

$Zn(DENA)_2(NCS)_2(H_2O)_2$ bileşiğinin kristal yapısı su moleküllerinin oluşturdukları H- bağları vasıtasıyla birbirine bağlanan diskret oktaedrik komplekslerden ibarettir. Koordinasyon polihedronu simetri merkezine sahiptir. Köşelerinde trans pozisyonunda N_{py} , N_{SCN} ve O_{su} atom çiftleri yerleşmektedirler. Cd kompleksinden farklı olarak bu komplekste organik ligand yalnız bir donör atomuyla [N_{py}] çinko atomuna bağlanır. Karbonil grubunun oksijen atomu koordinasyon dışındadır. Zn-Ow bağı $2,129 \text{ \AA}$ hekzaaquaçinko katyonundaki $2,064-2,130 \text{ \AA}$ aralığında değişen bağ uzunluklarıyla mukayese edilebilir. Burada bu bağın zayıf olduğu kanaatine varılır [90].

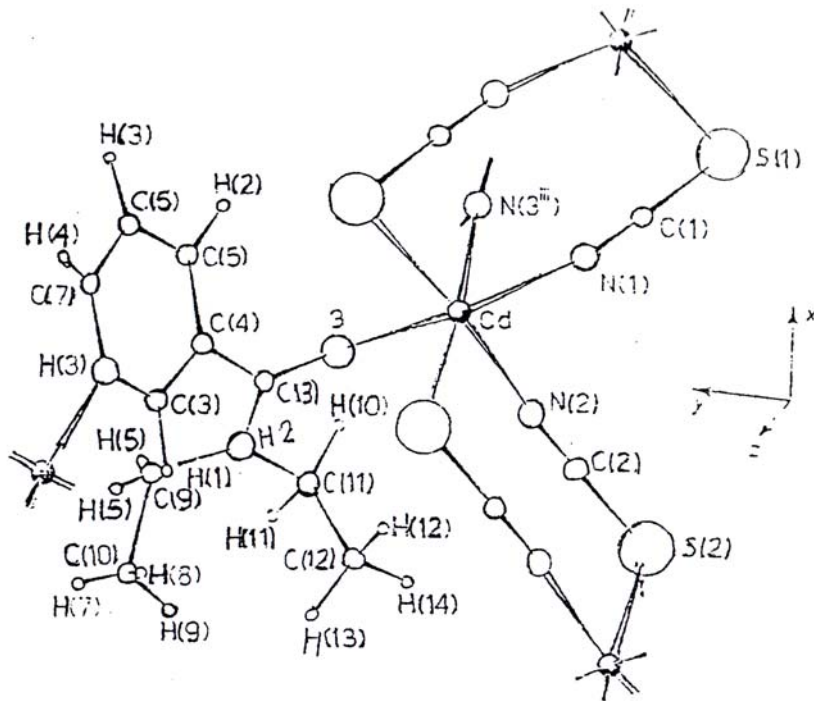
Sergenko ve arkadaşları kadmiyum asetatın DENA kompleksinin kristal yapısını çözmüşlerdir. Kristalin yapısı monomerdir. Kompleksin simetri merkezi vardır ve metal-ligand mesafeleri de standart değerlerden pratik olarak pek farklı değildir. Piridin halkaları düzlemseldirler. $C_{py}-C_{\text{karbonil}}$ ve $C_{\text{karbonil}}-N_{\text{amid}}$ bağları etrafındaki torsiyon 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 OHO açısı 132°). Moleküller arası bağ ise doğrusal olup, yeterince serttir (O...H $1,8 \text{ \AA}$ ve OHO açısı 165°) [91].



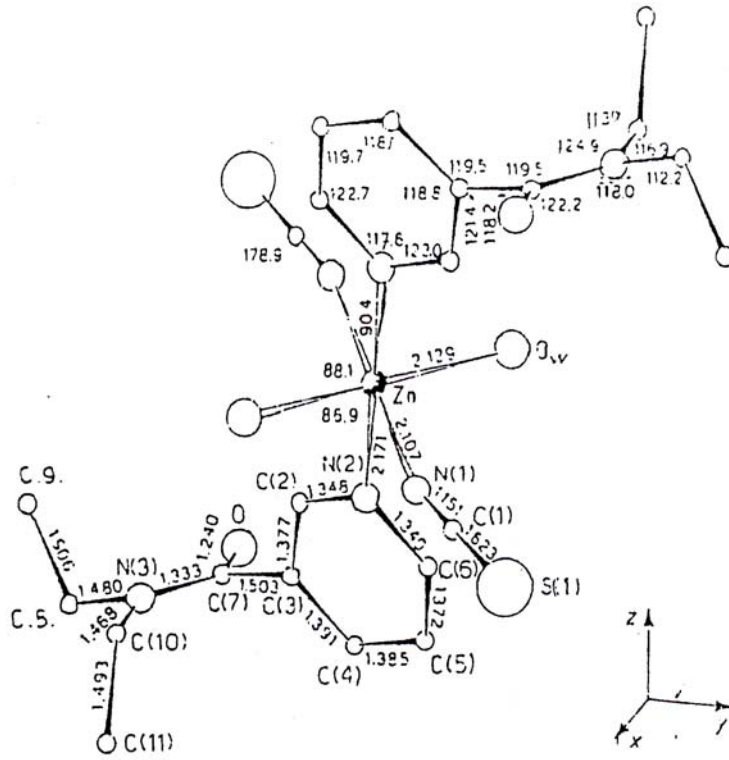
Şekil 12 ZnCl₂ (DENA)₂ kompleksinin molekül yapısı [87]



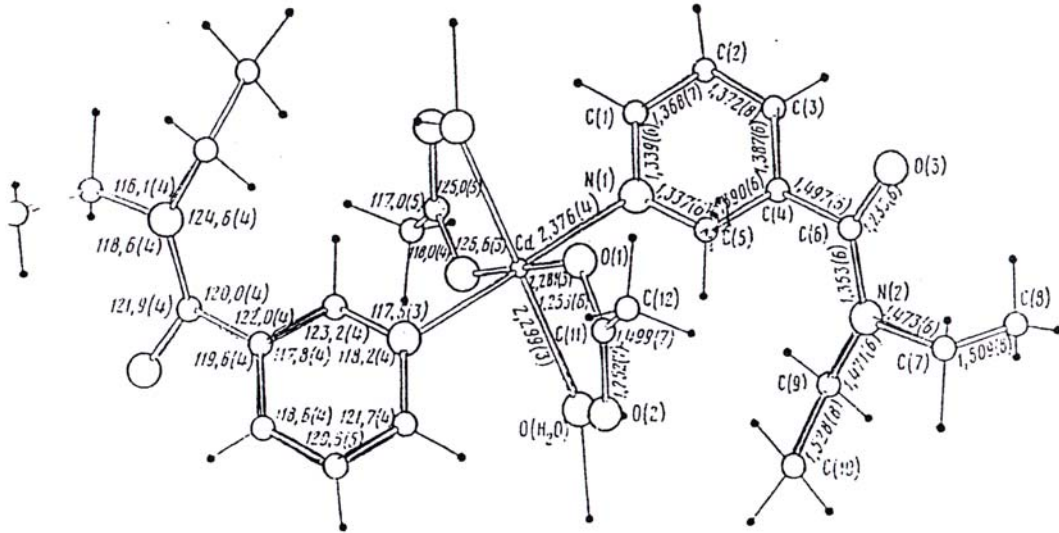
Şekil 13 $ZnI_2(DENA)_2$ kompleksinin molekül yapısı [88]



Şekil 14 $Cd(DENA)(NSC)_2$ kompleksinin molekül yapısı [89]



Şekil 15 $\text{Zn}(\text{DENA})_2(\text{NSC})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ kompleksinin molekül yapısı [90]



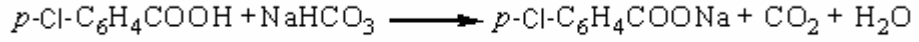
Şekil 16 $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{DENA})_2(\text{H}_2\text{O})$ kompleksinin molekül yapısı [91]

5 MATERYAL VE METOD

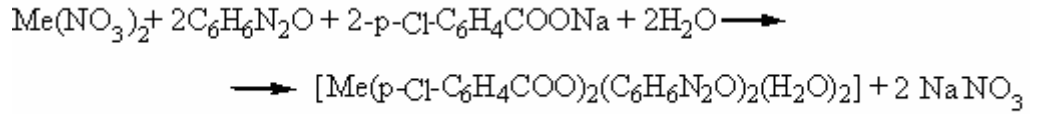
5.1 Sentez

Komplekslerin sentezinde, çinko nitrat [$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$; fluka], nikel nitrat [$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$; fluka], kadmiyum nitrat [$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$; fluka], sodyum bikarbonat (Merck), *p*-klorobenzoik asit (Merck), nikotinamid (Fluka) ve N,N'-dietilnikotinamid (Fluka) bileşikleri kullanılmıştır.

Sodyum *p*-klorobenzoatların eldesi için 0,02 mol *p*-klorobenzoik asit 0,02 mol sodyum bikarbonatın sudaki çözeltisi ile reaksiyona sokuldu. Tepkime esnasında oluşan karbondioksit ortamdan tamamen uzaklaşmaya kadar ısıtılarak karıştırıldı.

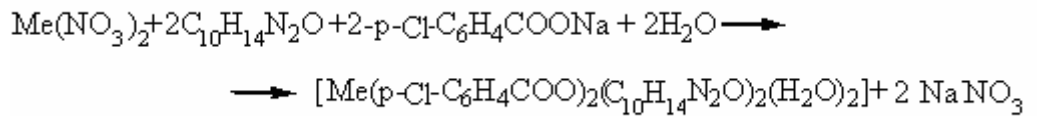


Çinko, nikel ve kadmiyumun *p*-klorobenzoatlarının nikotinamid ligandlı kompleksleri aşağıdaki gibi sentezlendi: (Me: Zn, Ni, Cd)



Bir beherde 0,01 mol metal katyonu içerecek şekilde metal tuzlarının sudaki çözeltisi 0,02 mol nikotinamidin sudaki çözeltisi ile karıştırıldı. Oluşan karışımın üzerine de daha önceden hazırlanan 0,02 mol sodyum *p*-klorobenzoat çözeltileri ilave edildi.

Çinko, nikel ve kadmiyumun *p*-klorobenzoatlarının N,N'-dietilnikotinamid ligandlı kompleksleri aşağıdaki gibi sentezlendi: (Me: Zn, Ni, Cd)



Bir beherde 0,01 mol metal katyonu içerecek şekilde metal tuzlarının sudaki çözeltisi 0,02 mol N,N'-dietilnikotinamidin sudaki çözeltisi ile karıştırıldı. Oluşan

karışımın üzerine de daha önceden hazırlanan 0,02 mol sodyum *p*-klorobenzoat çözeltileri ilave edildi.

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

Komplekslerin bileşimleri ve yapıları aşağıdaki metotlar kullanılarak incelendi.

5.2 Metot

5.2.1 Elementel analiz

Elementel 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. Elementel analizler (C, H, ve N analizi) Atatürk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Araştırma Laboratuvarlarında yaptırıldı.

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 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 stokiometrinin 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.

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 α -Al₂O₃,

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 Elementel Analiz

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

Çizelge 1. Komplekslerin elementel analiz verileri.

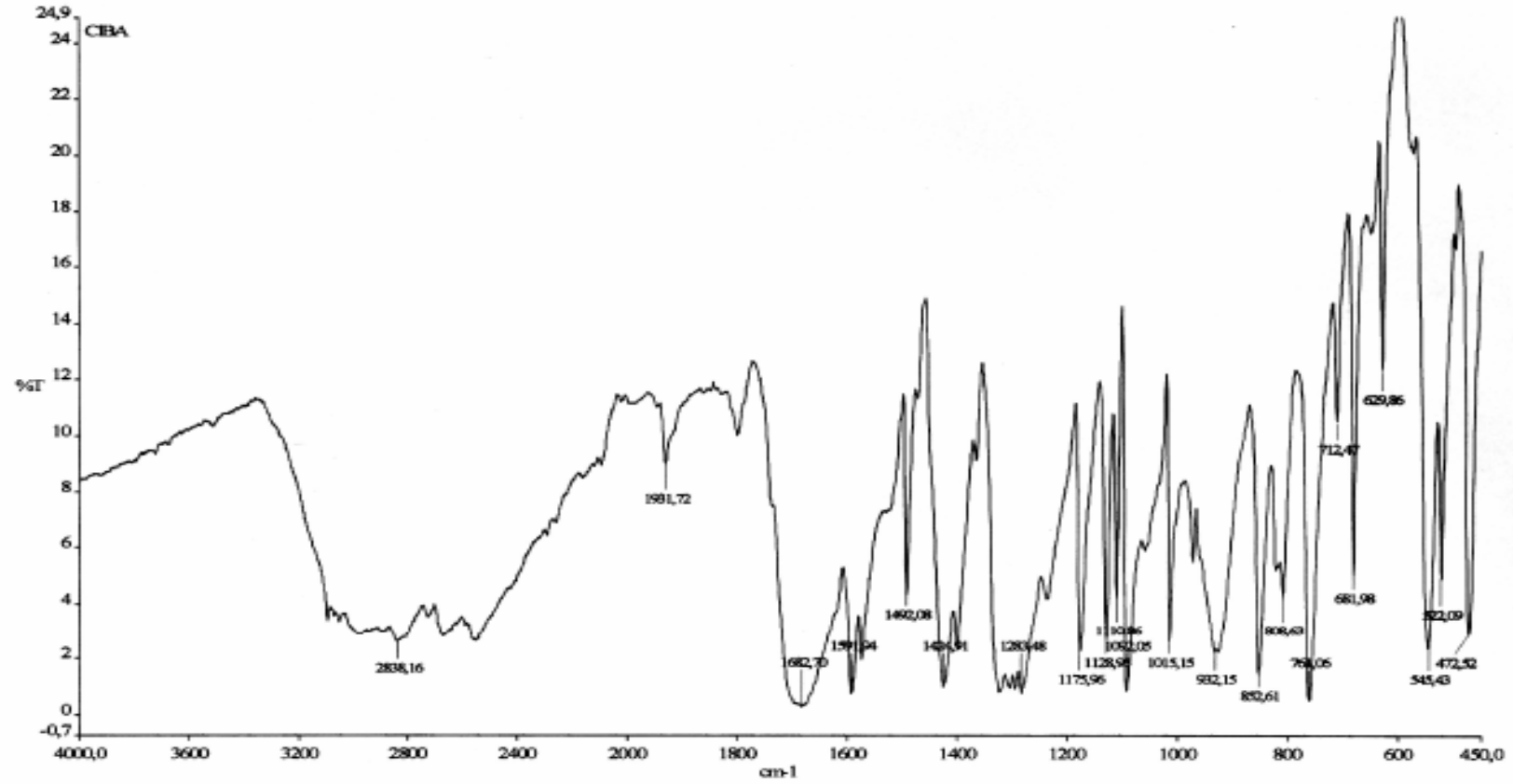
KOMPLEKSLER	%C	%H	%N
[Ni(<i>p</i> -ClBA) ₂ (NA) ₂ (H ₂ O) ₂]	47,94	3,56	8,76
[Zn(<i>p</i> -ClBA) ₂ (NA) ₂ (H ₂ O) ₂]	46,23	3,82	8,12
[Cd(<i>p</i> -ClBA) ₂ (NA) ₂ (H ₂ O) ₂]	42,77	3,67	8,08
[Ni(<i>p</i> -ClBA) ₂ (DENA) ₂ (H ₂ O) ₂]	53,51	5,09	7,43
[Zn(<i>p</i> -ClBA) ₂ (DENA) ₂ (H ₂ O) ₂]	52,49	5,00	7,27
[Cd(<i>p</i> -ClBA) ₂ (DENA) ₂ (H ₂ O) ₂]	47,83	4,84	6,65

6.2 Infraret spektrumları

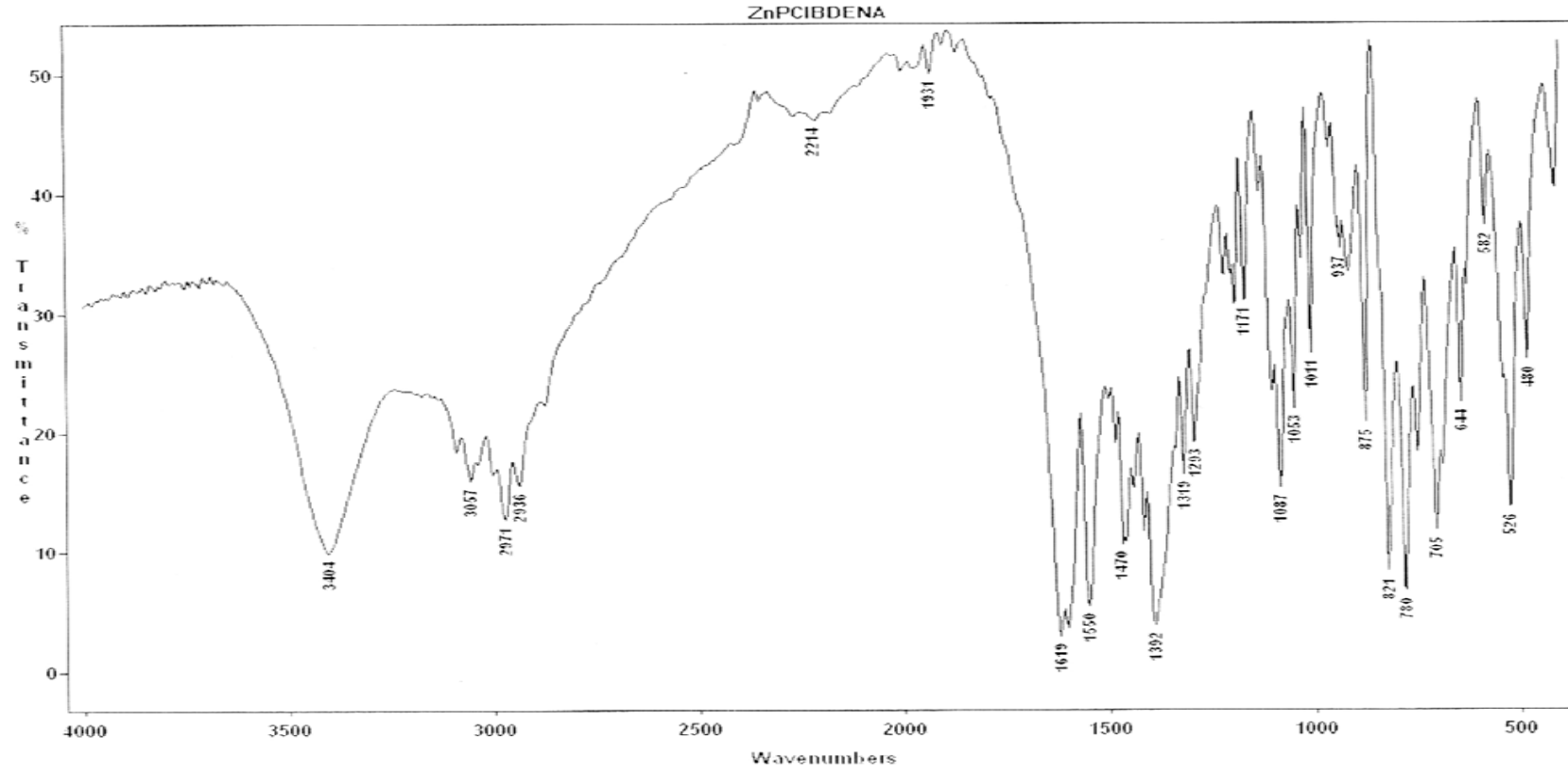
p-klorobenzoik asit ve sentezlenen komplekslerin IR spektrumları Şekil 17 – Şekil 23’de verilmiştir.

6.3 Termik Analiz

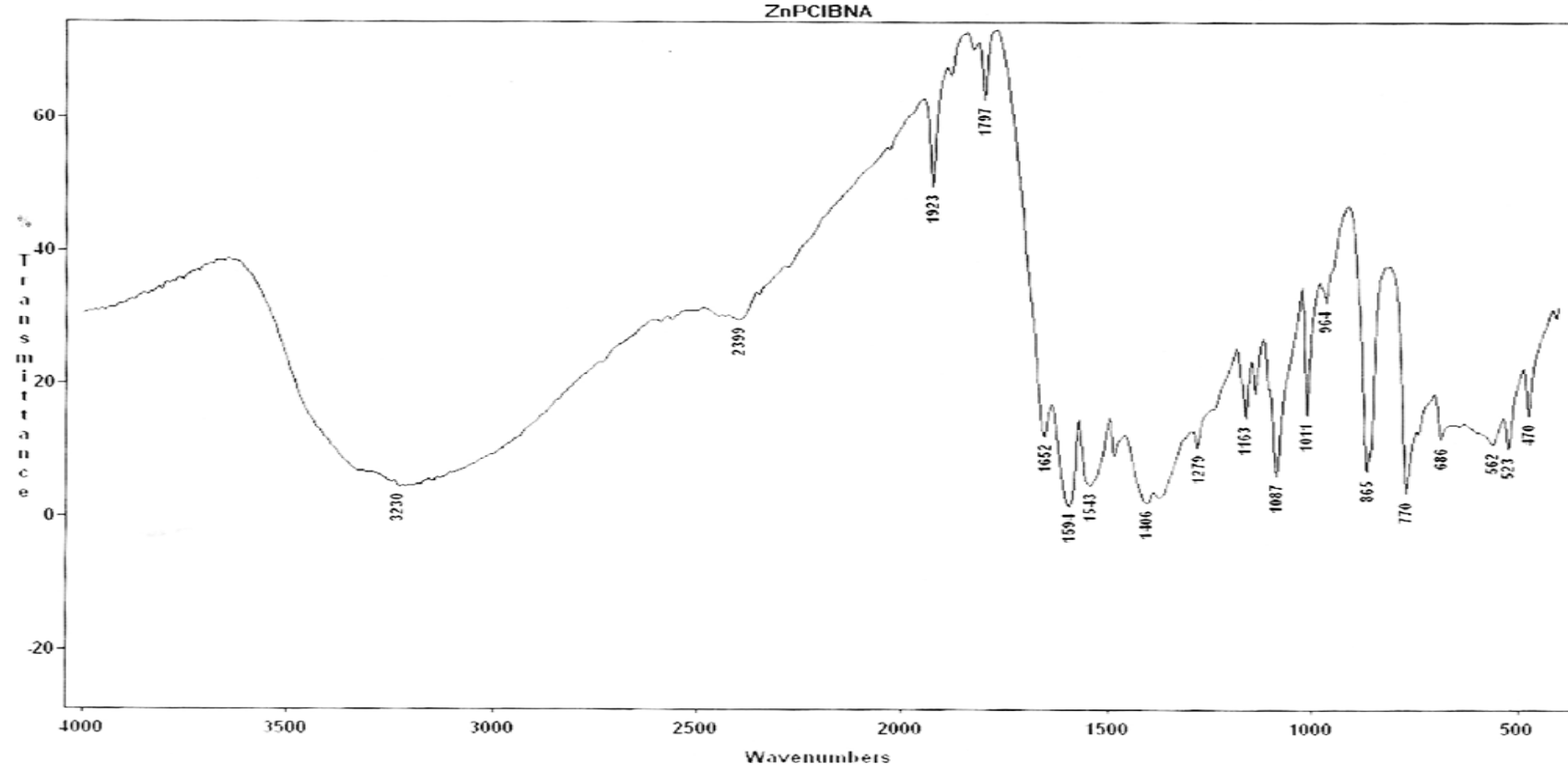
Komplekslerin termik analiz eğrileri Şekil 24 – Şekil 29’da verilmiştir.



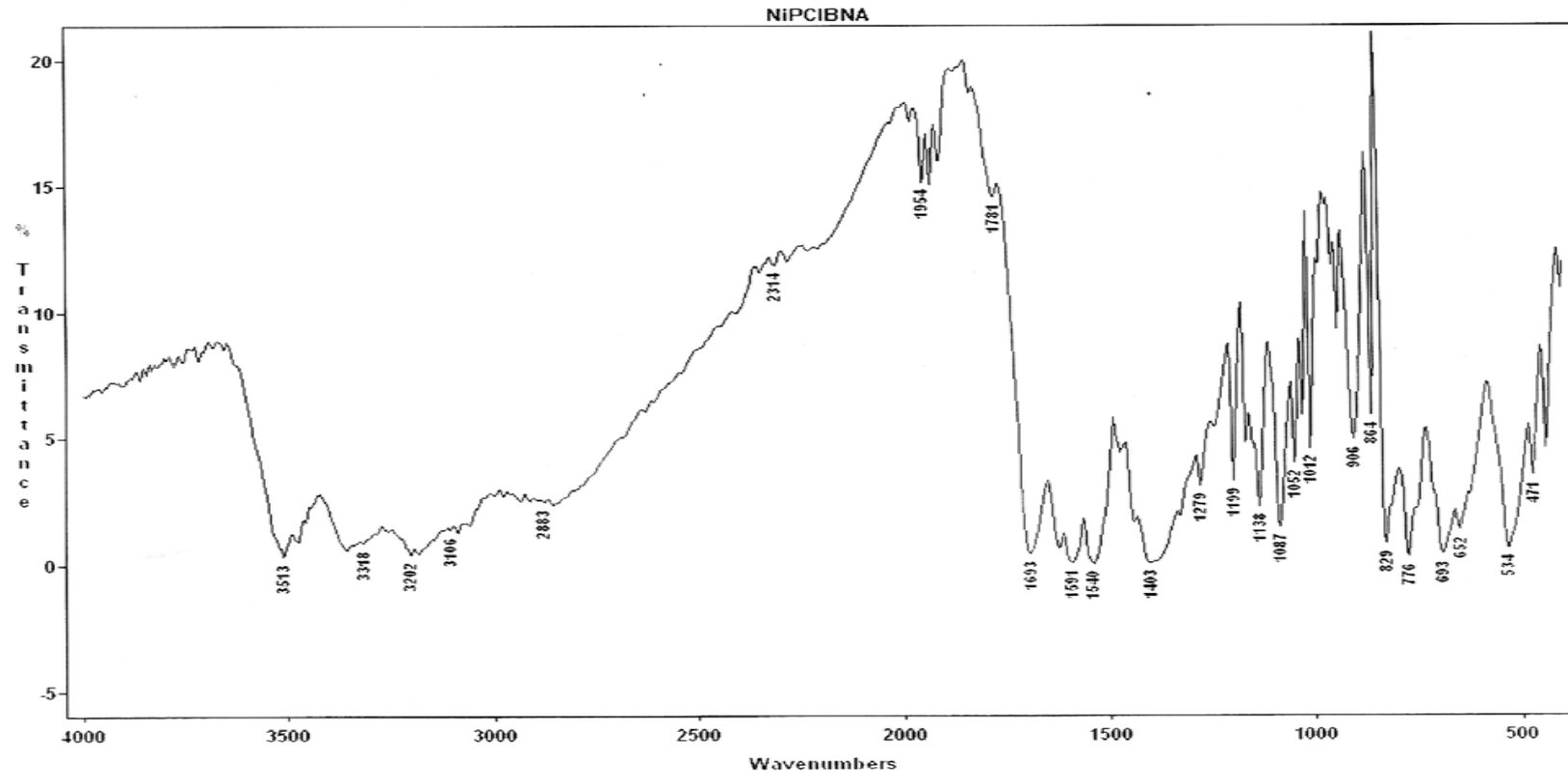
Şekil 17 p-klorobenzoik asidin IR spektrumu



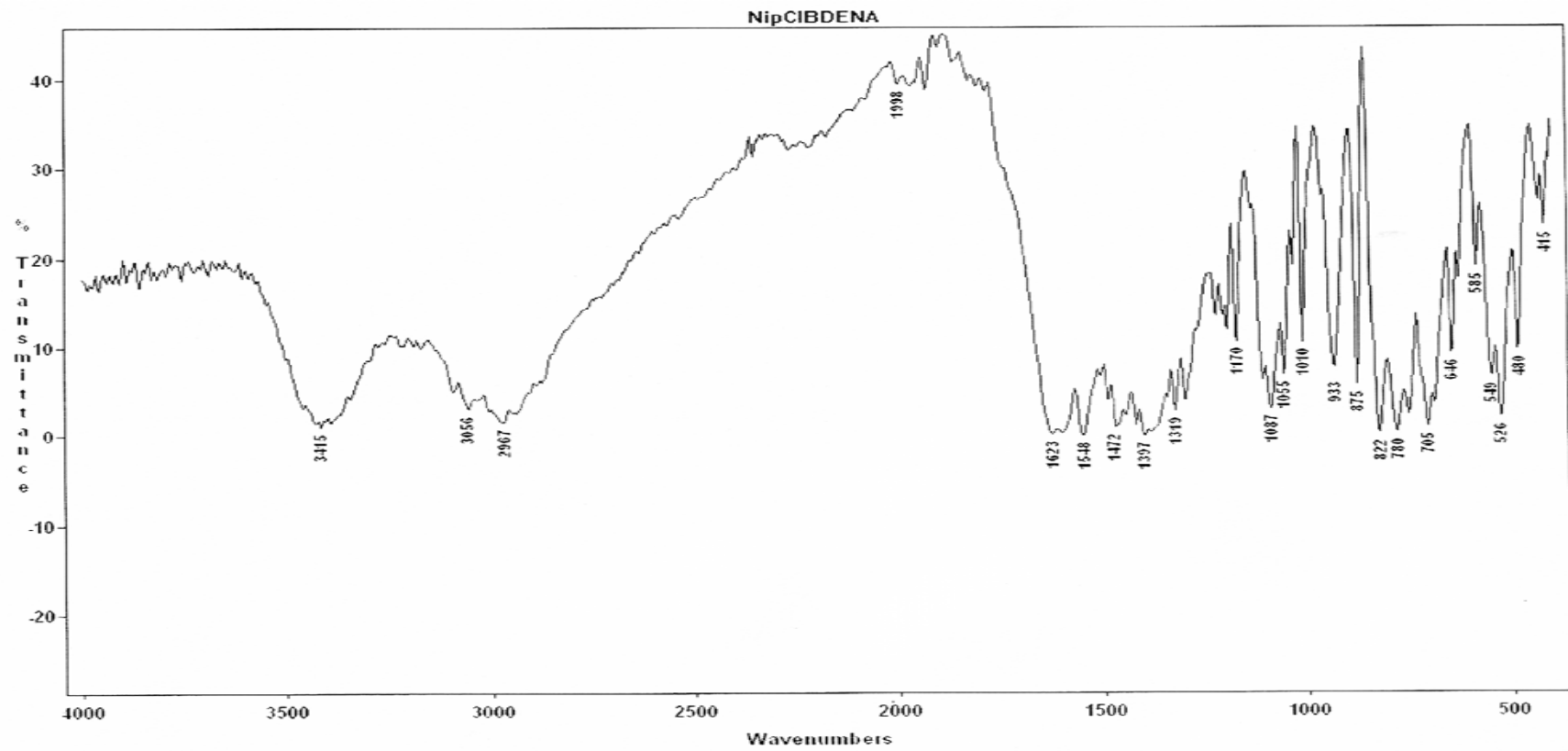
Şekil 18 $[\text{Zn}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin IR spektrumu



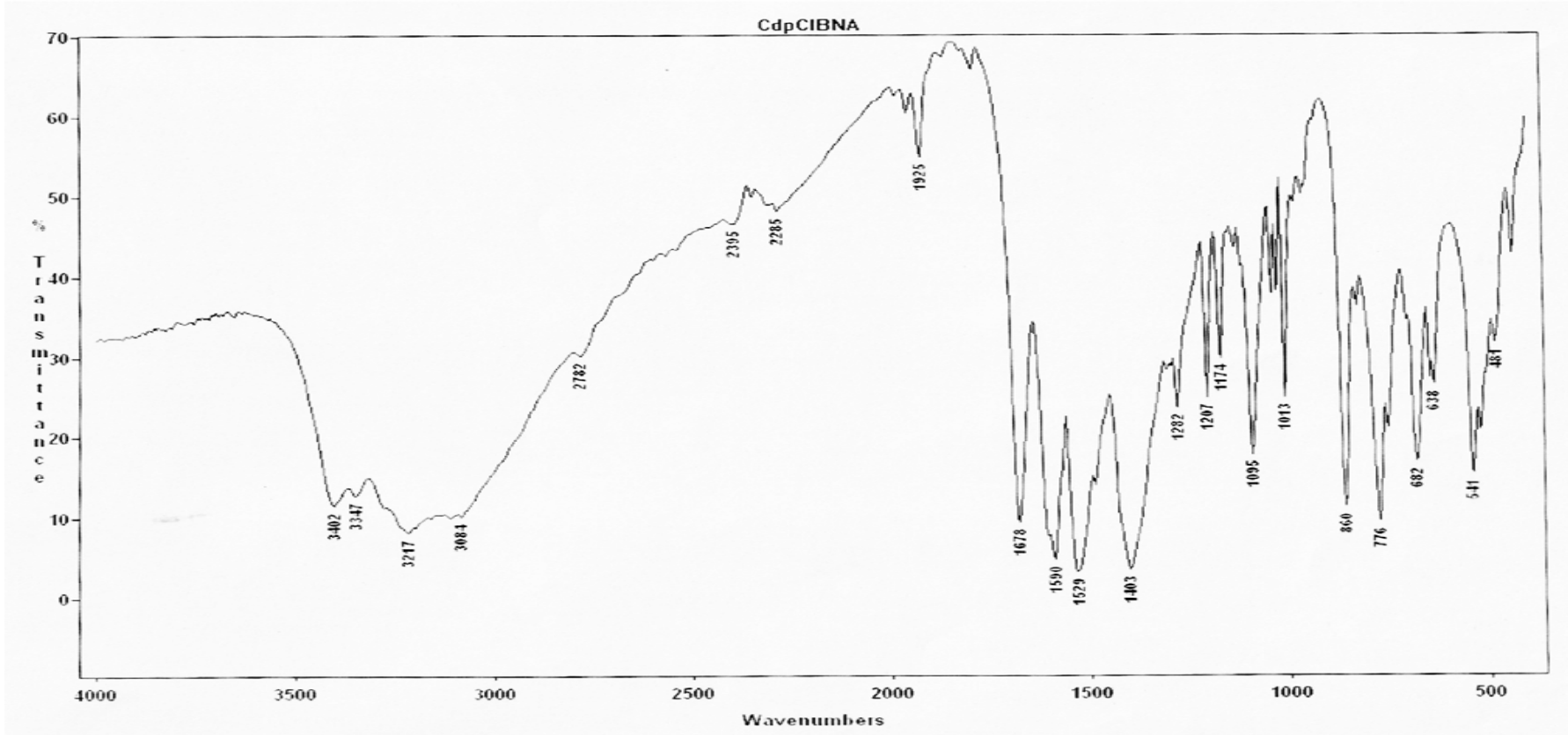
Şekil 19 $[\text{Zn}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl})_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin IR spektrumu



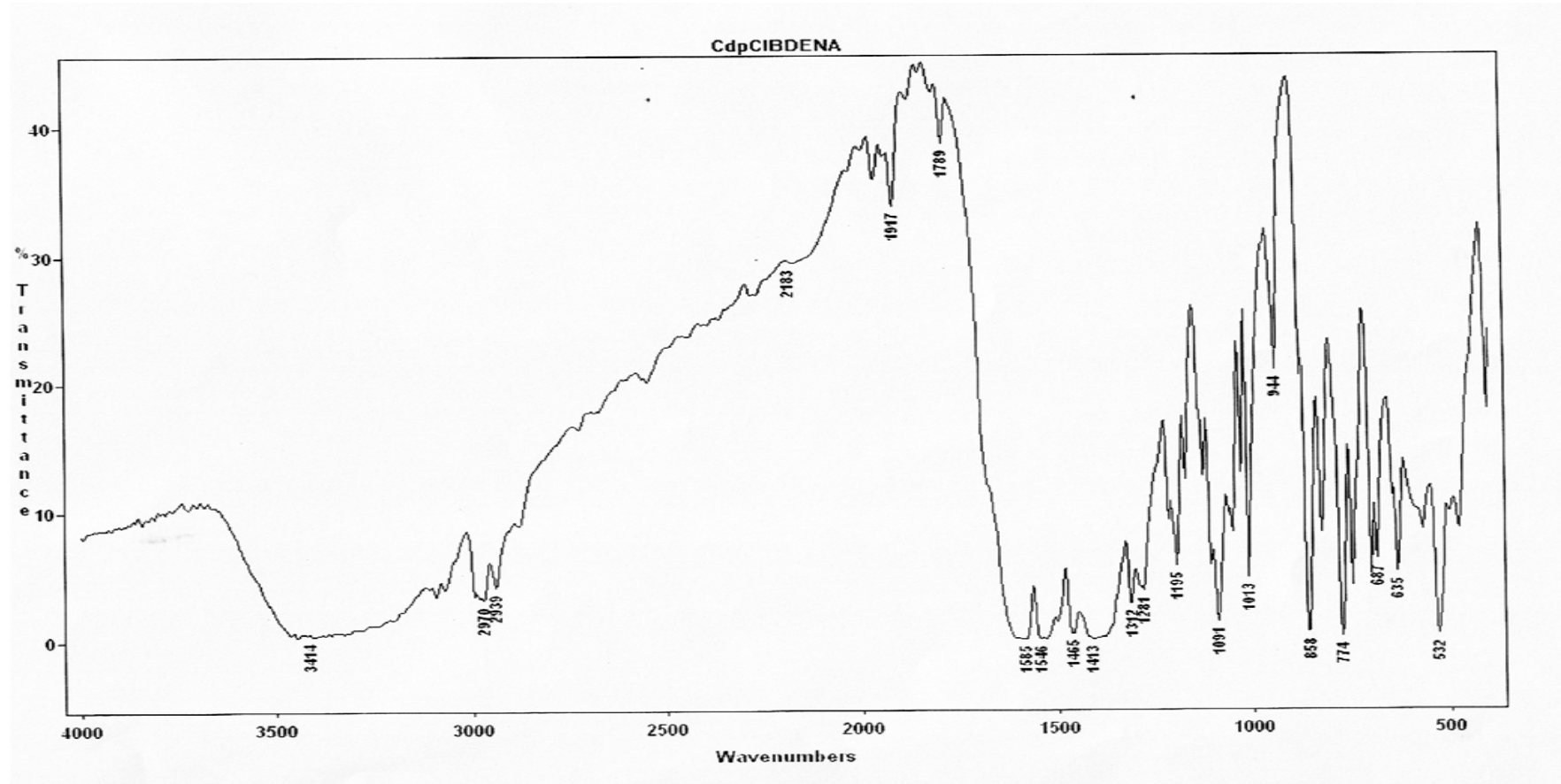
Şekil 20 $[\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl})_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin IR spektrumu



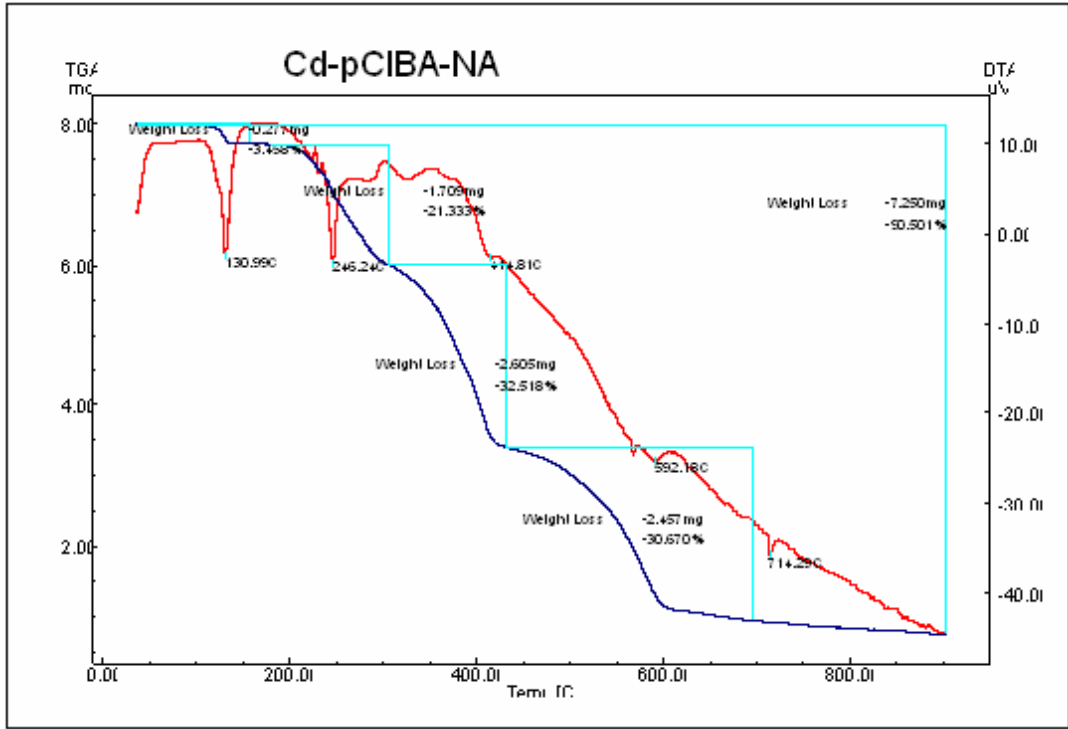
Şekil 21 $[\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin IR spektrumu



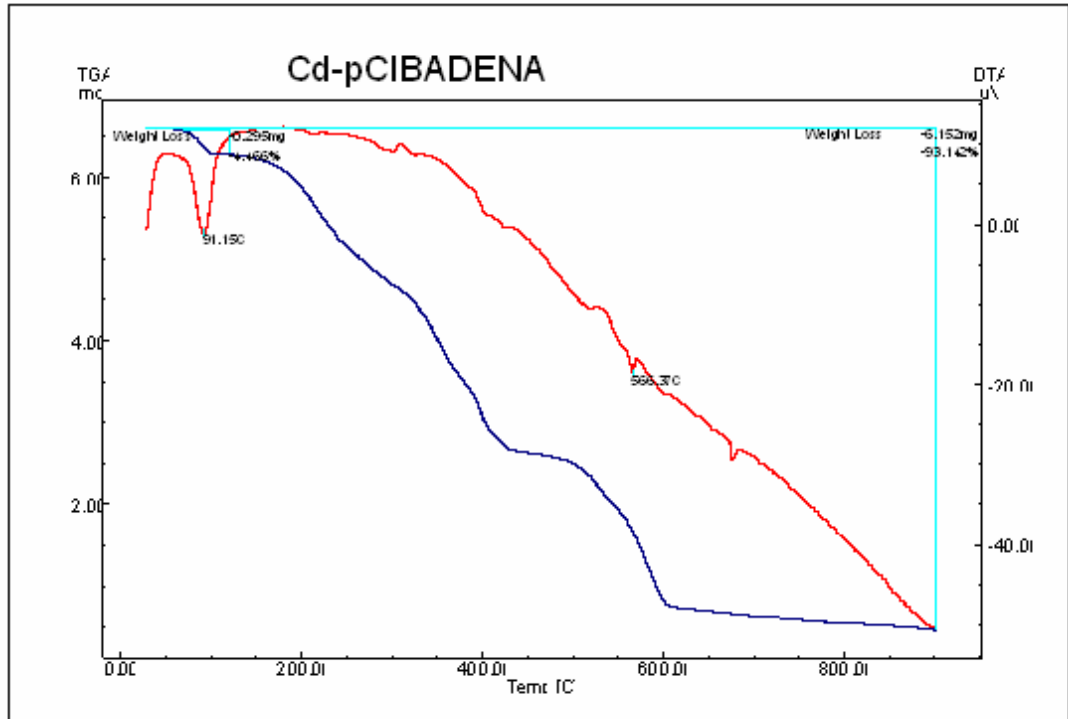
Şekil 22 $[\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl})_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin IR spektrumu



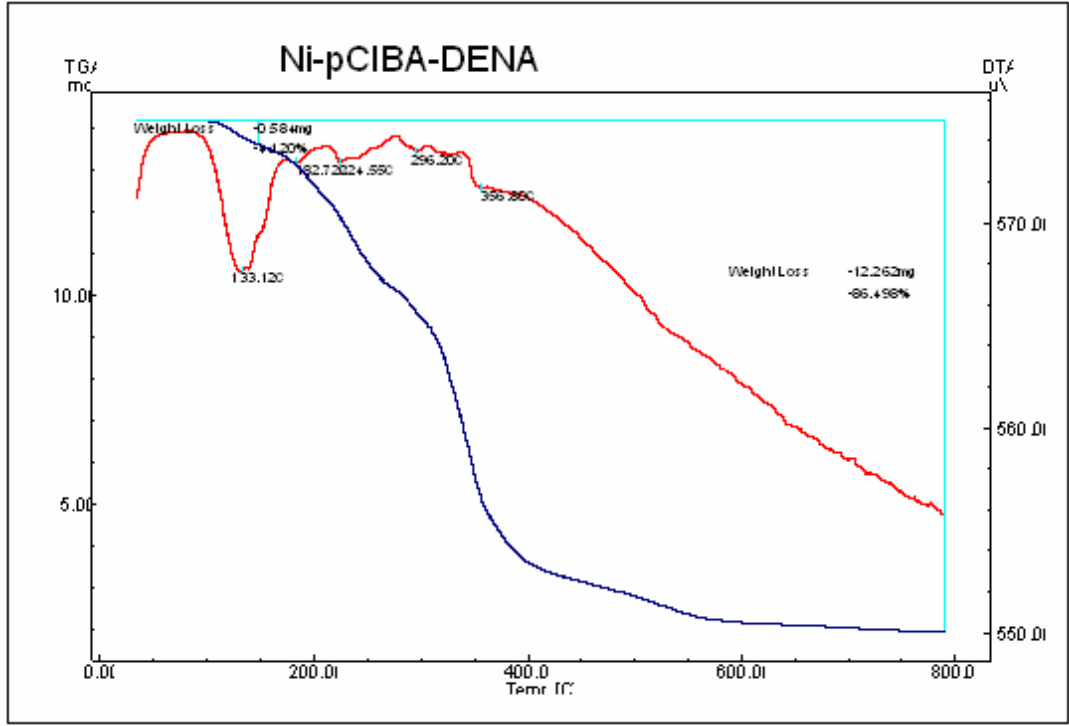
Şekil 23 $[\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin IR spektrumu



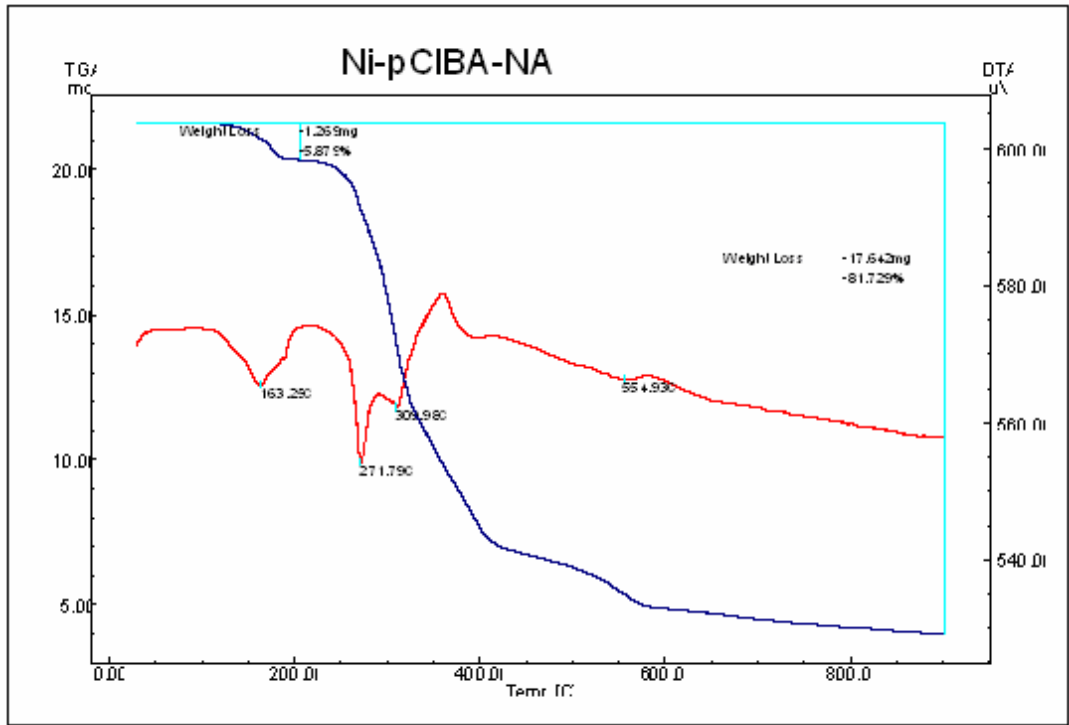
Şekil 24 $[\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl})_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin TG-DTG-DTA eğrileri



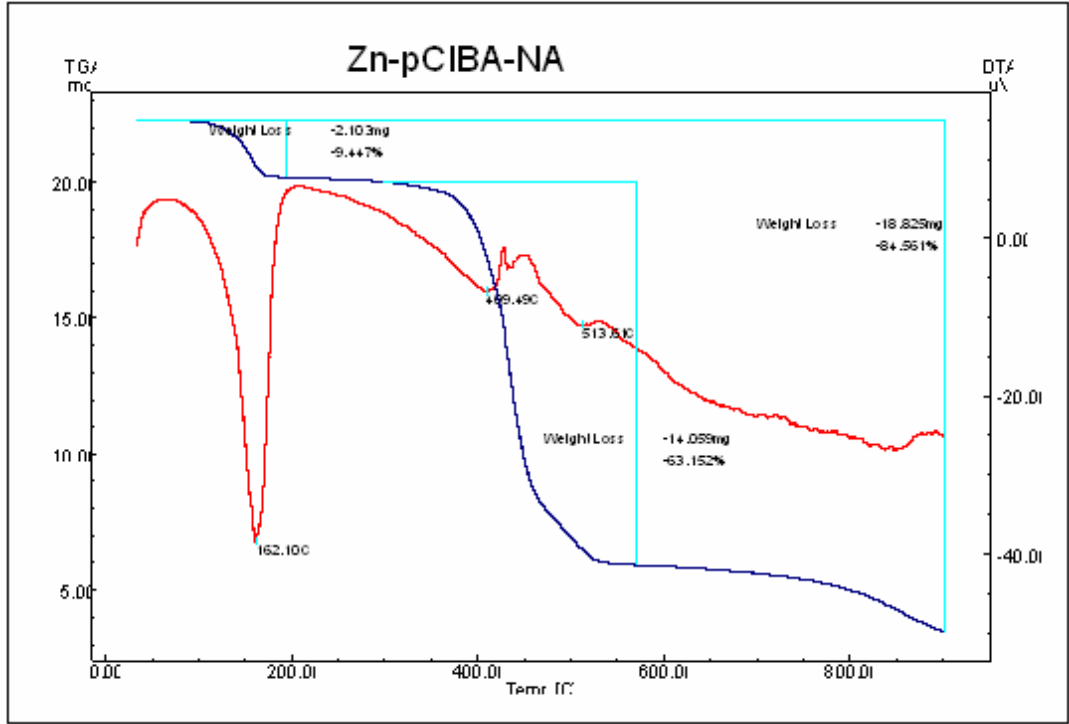
Şekil 25 $[\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin TG-DTG-DTA eğrileri



Şekil 26 $[\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin TG-DTG-DTA eğrileri

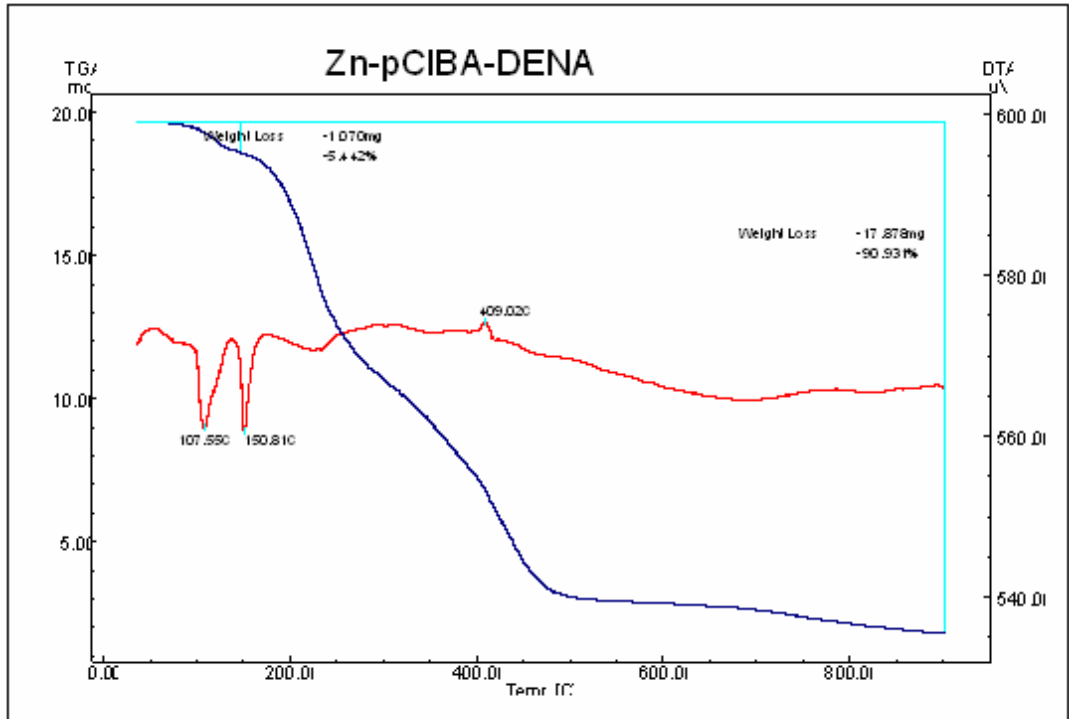


Şekil 27 $[\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl})_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin TG-DTG-DTA eğrileri



Şekil 28
eğrileri

$[\text{Zn}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl})_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin TG-DTG-DTA



Şekil 29
eğrileri

$[\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin TG-DTG-DTA

7 SONUÇ VE TARTIŞMA

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



4-klorobenzoik asidin ve komplekslerin IR spektrumları Şekil 17 – Şekil 32’de görülmektedir. 4-klorobenzoik asit için karakteristik sayılabilecek karboksil (C=O) grubu için 1682 cm^{-1} ‘de bir band görülmektedir. Ancak bunun yerine komplekslerin IR spektrumlarının tamamında $1680 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ ve $1500 - 1400 \text{ cm}^{-1}$ aralığında görülen tipik bandlar sırasıyla asimetrik ve simetrik COO^- gruplarına aittir [92]. Bu durum, kompleksleşmenin karboksilat oksijeni üzerinden gerçekleştiğini göstermektedir.

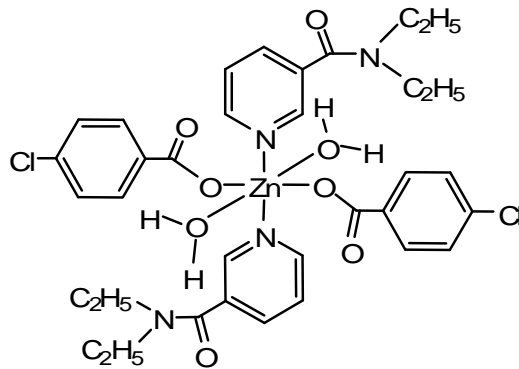
Komplekslerin yapısındaki suyun –OH grubundan dolayı oluşabilecek olan absorpsiyon pikleri $3400\text{-}3350 \text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenmiştir.

Sentezlenen Ni^{2+} , Zn^{2+} ve Cd^{2+} metal kationlarının *p*-klorobenzoat – nikotinamid ve dietilnikotinamid komplekslerinin yapılan manyetik ölçümleri Bohr Magnetonu cinsinden hesaplanarak manyetik değerleri teorik değerlerle kıyaslandı. Zn^{2+} ve Cd^{2+} kation kompleksleri son yörüngeindeki d orbitalleri tamamen dolu olduklarından dolayı beklendiği üzere diamanyetik özellik göstererek Gouy Terazisinde hiçbir sapma göstermediler. Ni^{2+} kation kompleksi *p*-klorobenzoat-

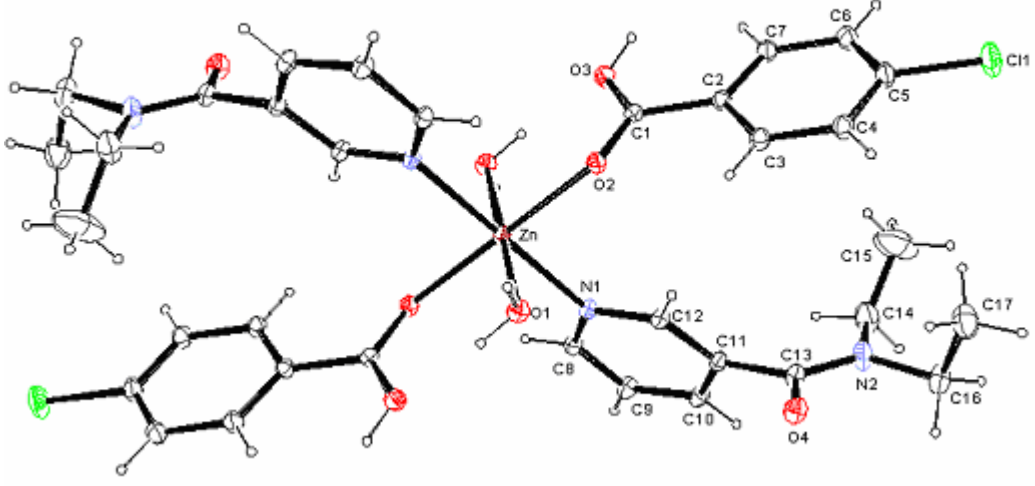
nikotinamid kompleksi için 2,91 BM ve dietil nikotinamid kompleksi içinde 2,97 BM ölçüm değerlerini vermiştir. Bu değerler literatür değerleri ile uyum göstermektedir. Ölçülen değerlere göre Ni^{2+} komplekslerinin son yörüngelerinde 2 tane ortaklanmamış elektron bulunmaktadır. Bu sonuç da bize Ni^{2+} 'nin altılı koordinasyona sahip olduğunu ve komplekslerin yapısının oktahedral olduğunu göstermektedir

Sentezlenen Ni^{2+} , Zn^{2+} ve Cd^{2+} metal kationlarının *p*-klorobenzoat – nikotinamid ve dietilnikotinamid komplekslerinin yapılan manyetik ölçümleri Bohr Magnetonu cinsinden hesaplanarak manyetik değerleri teorik değerlerle kıyaslandı. Zn^{2+} ve Cd^{2+} kation kompleksleri son yörüngeindeki d orbitalleri tamamen dolu olduklarından dolayı beklendiği üzere diamanyetik özellik göstererek Gouy Terazisinde hiçbir sapma göstermediler. Ni^{2+} kation kompleksi *p*-klorobenzoat-nikotinamid kompleksi için 2,91 BM ve dietil nikotinamid kompleksi içinde 2,97 BM ölçüm değerlerini vermiştir. Bu değerler literatür değerleri ile uyum göstermektedir. Ölçülen değerlere göre Ni^{2+} komplekslerinin son yörüngelerinde 2 tane ortaklanmamış elektron bulunmaktadır. Bu sonuç da bize Ni^{2+} 'nin altılı koordinasyona sahip olduğunu ve komplekslerin yapısının oktahedral olduğunu göstermektedir.

Açık formülü aşağıda verilen $[Zn(p\text{-ClIBA})_2(DENA)_2(H_2O)_2]$ kompleksinin

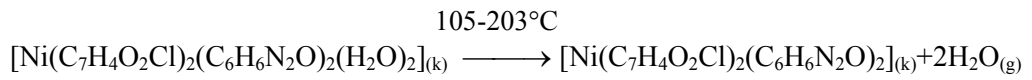


yapısı, X-ışınları analizi ile aydınlatılmış ve elde edilen spektrumun, önerilen yapılarla özdeş olduğu görülmüştür.

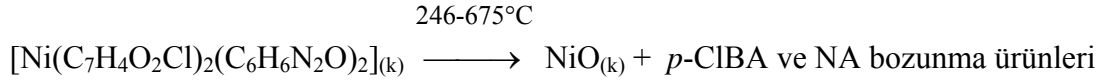


Şekil 30 $[Zn(C_7H_4O_2Cl)_2(C_{10}H_{14}N_2O)_2(H_2O)_2]$ kompleksinin yapısı

Ni(II)-p-klorobenzoat-nikotinamid kompleksinin DTG eğrisi incelendiğinde 163, 271, 309, 401 ve 554°C maksimum sıcaklıklara karşılık gelen beş bozunma basamağı görülmektedir (Şekil). 105-203 C° dereceler arasındaki ilk bozunma basamağı yapıda altılı koordinasyonu sağlayan iki mol aqua ligandının uzaklaşmasına ilişkindir.

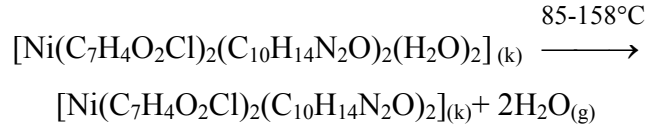


2 mol suyun deneysel ve teorik ağırlık kayıpları birbirleriyle uyumludur (den.:%5.75; hes.:%5.55). Susuz kompleksin organik kısmı 246°C’de bozunmaya başlayarak 675°C ye kadar devam etmektedir. Ancak bozunma basamakları arasında çok büyük bir ısı farkı olmadığından ligandların yapıdan birlikte çıktığı tahmin edilmektedir.

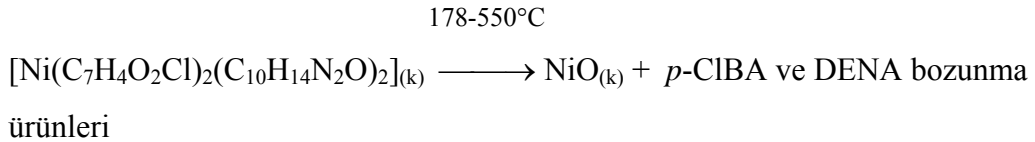


Başlangıçta yeşil renkli olan kompleks, termik parçalanma sonucunda siyah renkli metalin oksidine dönüşmüştür.

Ni(II)-*p*-klorobenzoat-dietilnikotinamid kompleksinin DTG eğrisinde 133, 182, 254 ve 356°C maksimum sıcaklıklara denk gelen dört basamaklı bir bozunma göstermektedir (Şekil). Bu bozunmalara karşılık gelen DTA pikleri endotermiktir. 133°C'ye karşılık gelen bozunma basamağının 85°C'de başlıyor olması bize kompleksde hidrat suyunun olmadığını ama ligand suyunun olduğunu işaret etmektedir. TG eğrisindeki su molekülleri için ağırlık kaybı teorik değerlerle uyumaktadır (den.:%4.20; hes.:%4.73).

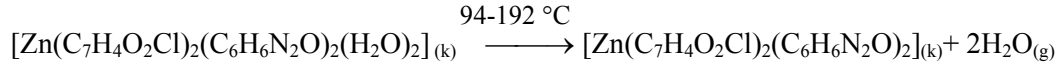


Kompleksin organik ligandlarının bozunmaları arasında ayırt edici bir basamak olmadığından her iki ligandın da aynı anda bozunmaya başladığı düşünülür.

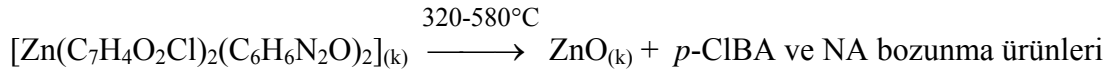


Başlangıçta koyu yeşil renkli olan kompleks, termik parçalanma sonucunda siyah renkli metalin oksidine dönüşmüştür.

Zn(II)-*p*-klorobenzoat-nikotinamid kompleksinin DTG eğrisi incelendiğinde 162, 412 ve 515°C maksimum sıcaklıklara karşılık gelen üç bozunma basamağı görülmektedir (Şekil). 94-192 C° dereceler arasındaki ilk bozunma basamağı yapıda altılı koordinasyonu sağlayan iki mol aqua ligandının uzaklaşmasına ilişkindir.

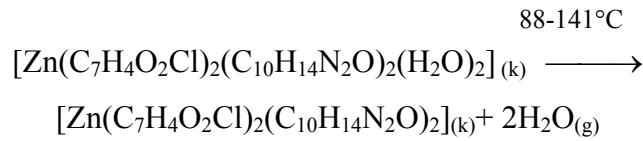


TG eğrisinde suların uzaklaşması ile alakalı ağırlık kaybı hesaplanan değerlerle birbirini desteklemektedir. (den.:%9.20; hes.:%8.90). Yapıdaki organik kısım su çıkışından sonra 320°C civarlarında bozunmaya başlar. Susuz kompleksin kararlılığı diğer nikotinamidli susuz komplekslere göre daha uzun sürmektedir. Organik grupları bozunması iç içe gerçekleştiğinden TG eğrisinde bariz bölge ayrımları yapılamaktadır.

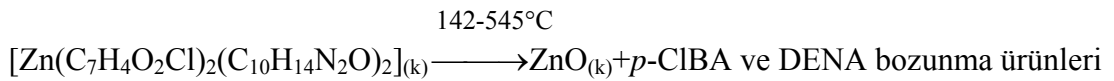


Bozunma ürünü olarak geriye siyah renkli metalin oksidinin kaldığı saptanmıştır.

Zn(II)-*p*-klorobenzoat-dietilnikotinamid kompleksinin DTG eğrisinde 107, 150, 224 ve 401°C maksimum sıcaklıklara denk gelen dört basamaklı bir bozunma göstermektedir (Şekil). Bu bozunmalara karşılık gelen DTA pikleri endotermiktir. Kompleksin yapısındaki koordinasyon suyu tek basamakta ve 88-141°C sıcaklık aralığında parçalanıp ortamdan çıkarken çok kararsız olan susuz kompleks hemen bu sıcaklıkta bozunmaya başlamaktadır. TG eğrisindeki su molekülleri için ağırlık kaybı teorik değerlerle uyumaktadır (den.:%5.40; hes.:%4.70).

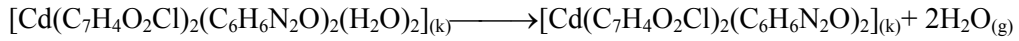


Diğer yapılarda olduğu gibi organik ligandların parçalanması tam olarak ayırt edilememektedir.



Cd(II)-*p*-klorobenzoat-nikotinamid kompleksinin DTG eğrisi incelendiğinde 131, 246 ve 312 °C maksimum sıcaklıklara karşılık gelen üç bozunma basamağı görülmektedir (Şekil). 109-158 C° dereceler arasındaki ilk bozunma basamağı yapıda altılı koordinasyonu sağlayan iki mol aqua ligandının uzaklaşmasına ilişkindir (den.:%4.2; hes.:%5.00).

109-158°C



Susuz kompleksin organik kısmı 198°C’de bozunmaya başlayarak 645°C ye kadar devam etmektedir. Ancak bozunma basamakları arasında çok büyük bir ısı farkı olmadığından ligandların yapıdan birlikte çıktığı tahmin edilmektedir.

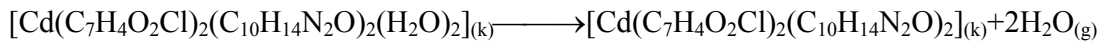
198-645°C



Termik parçalanma sonucunda siyah renkli metalin oksidine dönüşmüştür.

Cd(II)-*p*-klorobenzoat-dietilnikotinamid kompleksinin DTG eğrisinde 91, 302, 426 ve 566°C maksimum sıcaklıklara denk gelen dört basamaklı bir bozunma göstermektedir (Şekil). Bu bozunmalara karşılık gelen DTA pikleri endotermiktir. DTG eğrisindeki 91 °C’deki maximum bozunma basamağı yapıdaki koordine suların çıkışı ile oluşmaktadır. TG eğrisindeki su molekülleri için ağırlık kaybı teorik değerlerle uyusmaktadır (den.:%4.63; hes.:%4.62).

56-131°C



Komplekslerde organik kısımların bozunmaları esnasında sıcaklık geçişleri birbirlerine çok yakın olduklarından dolayı organik kısmın bozunması net olarak basamaklara ayıramamış ve her iki ligandın da aynı anda bozunmaya başladığı düşünülür.

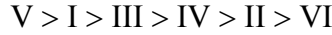
145-662°C



Kompleksin termik parçalanması sonucunda bozunma ürünü olarak siyah renkli metalin oksidin kaldığı düşünülmüştür.

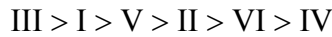
$[\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl})_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	I
$[\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	II
$[\text{Zn}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl})_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	III
$[\text{Zn}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	IV
$[\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl})_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	V
$[\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	VI

Sulu komplekslerin dayanıklılığı aşağıdaki sıraya göre değişmektedir.



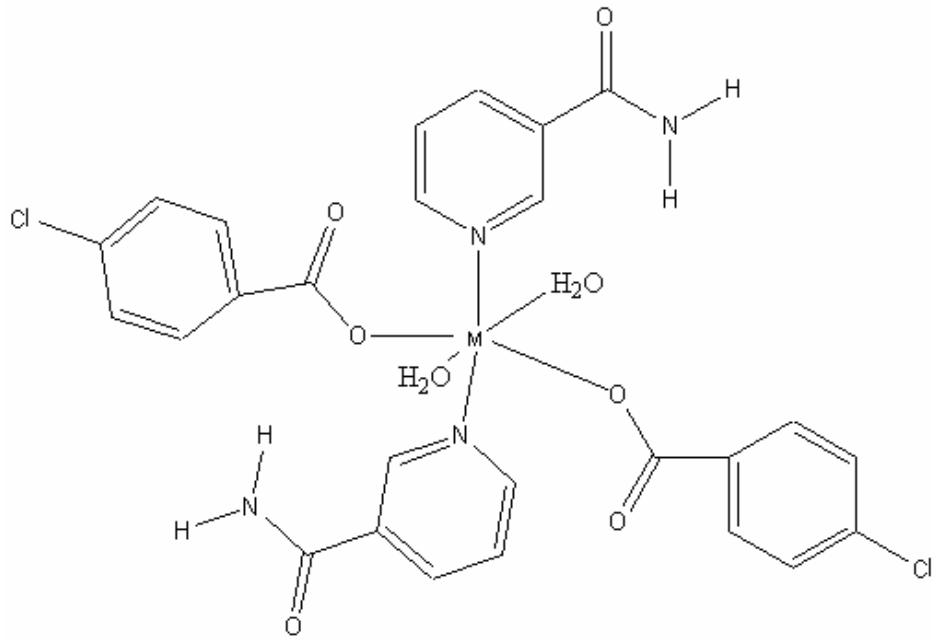
Bütün komplekslerin yapılarındaki koordinasyon sularını tek basamakta kaybettikleri görülmektedir. Komplekslerdeki suların tamamının kristal suyu olup hiçbir kompleksde hidrat suyuna rastlanmamıştır.

Aynı metal merkezli nikotinamid ve dietilnikotinamid komplekslerinin termal kararlılıklarını mukayese ettiğimizde; nikotinamid içeren komplekslerin, dietilnikotinamid komplekslerine nazaran daha kararlı oldukları saptanmıştır.

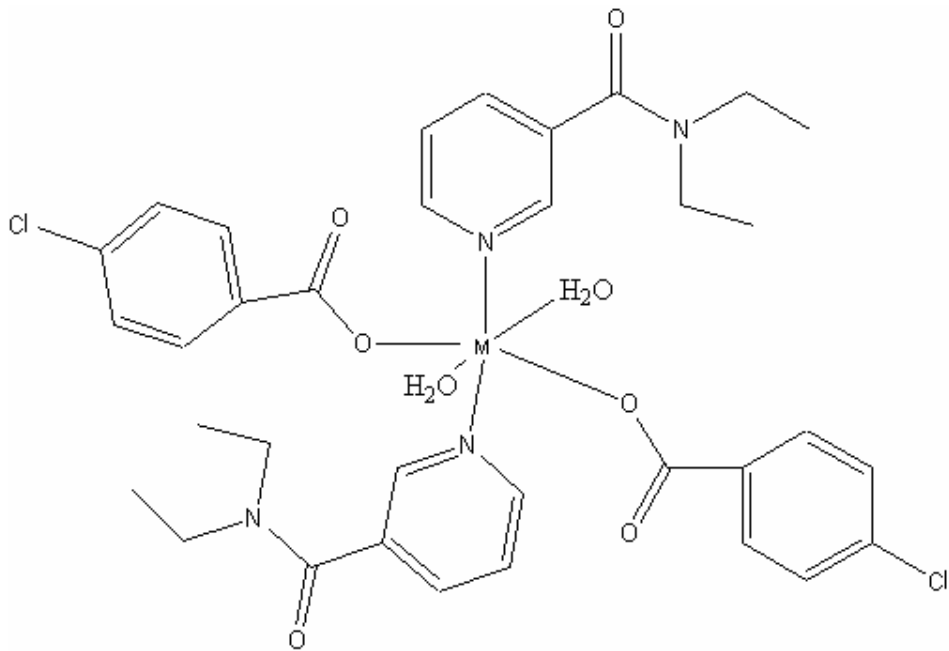


Susuz komplekslerinin ise termal kararlılıklarının yukarıdaki sıralamada olduğu gibi değiştiği belirlenmiştir.

Yapılan analizler sonrasında komplekslerin muhtemel açık yapılarının aşağıdaki gibi oldukları tahmin edilmiştir (M: Ni, Zn, Cd):



Şekil 31 I, III ve V No'lu komplekslerin muhtemel açık yapıları



Şekil 32 II, IV ve VI No'lu komplekslerin muhtemel açık yapıları

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]. Zhi-Cheng Tan; Li-Xian Sun; Shuang-He Meng; Li Li; Fen Xu; Ping Yu; Heat capacities and thermodynamic functions of p-chlorobenzoic acid, 2002, *J. Chem. Thermodynamics*, 34, pp.1417–1429.
- [3]. Yi-Hang Wen; Yuangen Yao, Crystal structures and ^{31}P NMR spectra of two trinuclear molybdenum clusters coordinated by p-chlorobenzoate; $\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{DTP})_3(\text{p-ClC}_6\text{H}_4\text{COO})(\text{Py})\cdot\text{EtOH}$ and $\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{DTP})_3(\text{p-ClC}_6\text{H}_4\text{COO})(\text{DMF})$, 2004, *Journal of Molecular Structure*, 707, pp.235–239.
- [4]. Valach F.; Tokarcík M.; Maris T.; Watkin D. J. and Prout C. K., Bond-valence approach to the copper---copper and copper---nitrogen bonding in binuclear copper(II) complexes: Structure of tetrakis(2-iodobenzoato)bis(caffeine)dicopper(II) at 210 K, 2001, *J. Organomet. Chem.*, 622, pp.166-171.
- [5]. Cozar O.; David L.; Chiş V.; Damian G.;Tadica M.; Agut C., IR and ESR studies on some dimeric copper(II) complexes, 2001, *Journal of Molecular Structure*, 563-564, pp.371-375.
- [6]. Koczon P.; Lewandowski W. and Mazurek A. P., Vibrational (FT-IR and FT-Raman) and NMR studies on selected metal (Ca, Mn, Zn) complexes with *ortho*-, *meta*-, and *p*-iodobenzoic acids, 1999, *Vibrational Spectroscopy*, Vol. 20 Núm. 2, pp.103-111.
- [7]. Skorsepa J.; Godocikova E.; Cernak J., Comparison on thermal decomposition of propionate, benzoate and their chloroderivate salts of Zn(II), 2004, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 75, pp. 773-780.
- [8]. Wolodkiewicz W., Preparation, structure and thermal decomposition of Cu(II) complexes with 2-chloro- and 2,3-dichlorobenzoic acids and imidazole, 2002, *J. Coord. Chem.*, Vol.55(7), pp. 732-734.

- [9]. Wolodkiewicz W.; Glowiak T., 4-aminopyridine adducts of Cu(II) 2-chloro- and 2,6-dichlorobenzoate, 10 May 2003, *J. Coord. Chem.*, Vol. 56, No.7, pp. 563-570.
- [10]. Wolodkiewicz W.; Brzyska W.; Glowiak T., Preparation, structure and thermal decomposition of Cu(II) 3,5-chlorobenzoate trihydrate, 1998, *Monatshefte für Chemie*, 129, pp. 111-119.
- [11]. Brzyska W.; Wolodkiewicz W.; Rzaczyńska Z.; Glowiak T., Crystal Structure of diaquatetrakis(μ -2,6-dichlorobenzoato-*o,o'*) dicopper(II), 1995, *Monatshefte für Chemie*, 126, pp. 285-291.
- [12]. Wolodkiewicz W.; Glowiak T., Preparation, structure and thermal decomposition of Cu(II) complexes with 2,3- and 2,5-dichlorobenzoic acid and imidazole, 2000, *Monatshefte für Chemie*, 131, 711-719.
- [13]. Byun JC; Kim GC; Han CH Cr(III)-Tetraaza macrocyclic complexes containing auxiliary ligands (Part I); Synthesis and characterization of Cr(III)-benzoato and chlorobenzoato, macrocyclic complexes, 2004, *Bulletin Of The Korean Chemical Society* Vol 25, Iss 7, pp. 977-982.
- [14]. Zhu HL; Qiu XY; Yang S; Shao SC; Ma JL; Sun L, Bis(μ -4-chlorobenzoato- κ O-2 : O)bis[(2-aminopyridine- κ N)silver(I)], *Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications* 2004, Vol 60, pp M170-M171.
- [15]. Zhu HL; Usman A; Fun HK; Wang XJ, Bis[aqua(4-chlorobenzoato)silver(I)](Ag-Ag), *Acta Crystallographica Section E-Structure Reports Online* 2003, Vol 59, pp M263-M265.
- [16]. Zhang CG; Leng YJ; Yan DY; Sun J; Kong XF, Crystal structure of [Cu-2(II)(dmpa)(2)(p-Cl-C₆H₅COO)₂] (Hdmpa = N,N-dimethyl-3-amino-1-propanol), *Journal Of Chemical Crystallography* 2000, Vol 30, Iss 1, pp 35-38.
- [17]. Albela B; Corbella M; Ribas J; Castro I; Sletten J; Stoeckli-Evans H, Synthesis, structural characterization (X-ray and EXAFS), and magnetic properties of polynuclear manganese(II) complexes with chlorobenzoato bridges, *Inorganic Chemistry* 1998, Vol 37, Iss 4, pp 788-798.
- [18]. Teoh SG; Ang SH; Looi ES; Keok CA; Teo SB; Declercq JP, Synthesis and crystal structure of di-n-butylbis(2-amino-5-chlorobenzoato)tin(IV), *Journal Of Organometallic Chemistry* 1996, Vol 523, Iss 1, Pp 75-78.

- [19]. Narula SP; Kaur S; Shankar R; Bharadwaj SK; Chadha RK, Crystal and molecular structures of 1,2,3,4-di- μ -o-methyl/o-chlorobenzoato-OO'-1,3 bis(o-methyl/o-chlorobenzoato-O)-1,2,4;2,3,4-di- μ (3)-oxo tetrakis[di-n-butyltin(IV)] and molecular structure of 1,2,3,4-di- μ -o-hydroxybenzoato-OO'-1,3 bis(o-hydroxybenzoato-O)-1,2,4;2,3,4-di- μ (3)-oxo tetrakis[di-n-butyltin(IV)] compounds, 1996, Journal Of Organometallic Chemistry, Vol 506, Iss 1-2, pp 181-190.
- [20]. Markku R. Sundberg, Rolf Uggla and Raikko Kivekäs, Conformational isomerism and effect of complexation on carboxylate group in two crystallographically independent coordination units of *trans*-di(4-chlorobenzoato-O)bis(1,3-diaminopropane-*N,N'*)cobalt(III) 4-chlorobenzoate dihydrate, April 1995, Inorganica Chimica Acta, Volume 232, Issues 1-2 , pp. 1-8.
- [21]. Sundberg MR, Effect of substitution on packing in *trans*-di(*Z*-chlorobenzoato-O)-di(1,3-diaminopropane-*N,N'*)nickel(II) (*Z* = 2, 3 or 4) complexes, Inorganica Chimica Acta, 1998, Vol 267, Iss 2, pp 249–255.
- [22]. Sundberg Mr, 1,3-Diaminopropane As A Bridging Ligand - The Structure Of μ -1,3-Diaminopropane-di(4-Chlorobenzoato)Zinc(II), $C_{17}H_{18}N_{20}O_4Zn$, Acta Chemica Scandinavica 1994, Vol 48, Iss 3, Pp 195-199.
- [23]. Potocnak I; Dunajjurco M; Cernak J, Structure Of Diaquabis(4-Chlorobenzoato)-Zinc(II), Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications 1993, Vol 49, Pp 1496–1498.
- [24]. Wolodkiewicz W.; Brzyska W.; Spectral and thermal studies of Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) and Cd(II) complexes with 2,3-dichlorobenzoic acid, 1998, Polish J. Chem., 72, pp. 2366-2370.
- [25]. Wolodkiewicz W.; Brzyska W.; Preparation, properties and thermal decomposition of Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) complexes of 2,5-dichlorobenzoic acid, 1999, Journal of Thermal Analysis Calorimetry, Vol. 55, pp. 639-651.
- [26]. 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.

- [27]. Kokkonen P.; Lajunen L. H. J.; Jaakkola A.; and Nissi A., Solid-state decomposition studies on 5-substituted salicylates. Kinetics of the isothermal decomposition of hydrated copper(II) 5-substituted salicylates, 15 May 1984, *Thermochimica Acta* Volume 76, Issues 1-2, pp. 229-235.
- [28]. Brzyska W.; Wolodkiewicz W., Properties and thermal decomposition in air atmosphere of complexes of Co(II), Ni(II), Cu(II) with 2,6-dichlorobenzoic acid, 1994, *Thermochimica Acta*, 242, pp. 131-140.
- [29]. Brzyska W.; Swita E., Preparation and properties of rare earth element 2,4-dichlorobenzoates, 1993, *Polish Journal of Chemistry*, 67, pp. 609-618
- [30]. Brzyska W.; Wolodkiewicz W., Glowiak T., Preparation, structure and properties of Co(II) and Ni(II) complexes with 3,5-dichlorobenzoic acid, 1996, *Polish Journal of Chemistry*, 70, pp. 409-416.
- [31]. Kupriol-Gorgol R., Scandium (III) complexes with 2,4-dinitro-, 3,5-dinitro, 2,4-dichloro-, 3,4-diaminobenzoic acid, 1991, *Polish Journal of Chemistry*, 65, p. 209.
- [32]. Brzyska W.; Kupriol-Gorgol R., Thermal Decompositions of Scandium (III) complexes with 2,4-dinitro-, 3,5-dinitro, 2,4-dichloro-, 3,4-diaminobenzoic acid in air atmosphere, 1991, *Journal of Thermal Analysis*, Vol. 37, pp. 2585–2592.
- [33]. Kupriol-Gorgol R., Scandium (III) complexes with o-nitro-, o-chloro-, o-methyl-, o-hydroxy- and o-aminobenzoic acids, 1988, *Polish Journal of Chemistry*, 62, p. 41.
- [34]. Brzyska W.; Kupriol-Gorgol R., Thermal Decompositions of Scandium (III) o-nitrobenzoate, o-chlorobenzoate, o-hydroxybenzoate, o-aminobenzoate in air atmosphere, 1988, *Journal of Thermal Analysis*, pp. 595-602.
- [35]. Kupriol-Gorgol R., Scandium (III) complexes with 2-chloro-, 3-chloro-, 4-chloro-, and 2,4-dichlorobenzoic acids, 1991, *Polish Journal of Chemistry*, 65, p. 1185.
- [36]. Brzyska W.; Kupriol-Gorgol R., Thermal Decompositions of Scandium (III) complexes with 2-chloro-, 3-chloro-, 4-chloro-, and 2,4-dichlorobenzoic acids, 1995, *Journal of Thermal Analysis*, Vol. 45, pp. 1471-1478.
- [37]. Brzyska W.; Kupriol-Gorgol R., Scandium (III) complexes with 2,5-, 2,6-, and 3,4-dichlorobenzoic acids, 1995/1996, *Anales Universitatis Mariae Curie-Sklodwska Lublin-Polonia*, Vol. L/LI,2, Section AA.

- [38]. Brzyska W.; Wanczowska-Fonfara D., Complexes of Zinc (II) with o-methyl-, o-hydroxy-, and o-chlorobenzoic acid, 1989/1990, *Anales Universitatis Mariae Curie-Sklodowska Lublin-Polonia*, Vol. XLIV/XLV, 4, Section AA.
- [39]. Brzyska W.; Wanczowska-Fonfara D., Preparation and properties of Zinc(II) 4-methyl-, 4-methoxy-, and 4-chlorobenzoates, 1991, *Polish Journal of Chemistry*, 65, p. 509.
- [40]. Brzyska W.; Kupriiel-Gorgol R., Thermal decompositions of scandium (III) m-nitrobenzoate, m-chlorobenzoate, m-hydroxybenzoate and m-aminobenzoate in air atmosphere, 1987, *Journal of Thermal Analysis*, Vol. 32, pp. 671-678.
- [41]. Kupriiel-Gorgol R., Scandium (III) m-nitrobenzoate, m-chlorobenzoate, m-hydroxybenzoate and m-aminobenzoic acids, 1986, *Polish Journal of Chemistry*, 60, p.749.
- [42]. Kupriiel-Gorgol R.;Brzyska W., Complexes of scandium with benzoic, p-nitrobenzoic and p-chlorobenzoic acids, 1985, *Polish Journal of Chemistry*, 59, p. 345.
- [43]. Musayev N.; Çıragov M.; Gambarov G.; Mamedov S., mangan
- [44]. Çıragov M.; Musayev N.; Gambarov G.; Mamedov S., nikel
- [45]. Brzyska W.; Kupriiel-Gorgol R.; Dabkowska M., Thermal decomposition of scandium (III) benzoate, p-methylbenzoate, p-methoxybenzoate, p-nitrobenzoate and p-chlorobenzoate in air and nitrogen atmosphere, 1984, *Journal of Thermal Analysis*, Vol. 29, pp. 1299-1307.
- [46]. Kupriiel-Gorgol R.;Brzyska W., Spectral, Thermal and Magnetic investigations of Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) and Cd(II) 4-methylphtalates, 2003, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 71, pp. 539-548.
- [47]. Tsivadze A.Yu., Tsintsadze G., et al., 1975a, *Koord.Khim.*, pp.1-1221.
- [48]. Tsivadze A.Yu., Tsintsadze G., et al., 1977, *Koord.Khim.*, pp.3-564p.
- [49]. Tsivadze A.Yu., Tsintsadze G., et al., 1978a, *Zh Neorg.Khim.*, 23/2, pp.447-453.
- [50]. Tsivadze A.Yu., Tsintsadze G., et al., 1975b, *Koord.Khim.*, 9, pp.1212-1220.
- [51]. Hökelek T. and Necefoğlu H., trans-Diaquabis(nicotinamide) bis (p-hydroxybenzoato)cobalt(II), 1999a, *Acta Cryst.*, C55, pp.1438-1440.
- [52]. Hökelek T. and Necefoğlu H., 1999b, trans-Diaquabis(nicotinamide)bis(p-aminobenzoato)cobalt(II), *Analytical Sciences.*, October, Vol.15, 1043-1044p.

- [53]. Hökelek T. and Necefoğlu H., trans-Diaquabis(nicotinamide)bis(p nitrobenzoato)cobalt(II),1998, Acta Cryst.,C54,pp.1242-1244.
- [54]. Hoang N.N.; Valanch F.; Menlik M., 1999, Zeitschrift Für Kristallographie 208, Iss 1,Part 1, pp 27-33.
- [55]. Hoang N.N.; Valanch F.; Dunajjurco M., 1995, Acta Cryst.Sec C-Crystal Structure Comm., 51, Iss Jun, pp.1095-1097.
- [56]. Antsyshkina A.S.; Poray-Koshist M.A.; et al., 1979, Koord.Khim., 5,p1716.
- [57]. Barcalay J.A.and Kennard O.H.; 1961, J.Chem.Soc., 12,3289, p.5224.
- [58]. Bukowska-Strezewsta M., 1965, Acta Cryst., 19, p.357.
- [59]. Kirijima R.and Ibomoto H., 1954, Acta Cryst., 7, p.482.
- [60]. Tsintadze G.V.; Kiguradze R.A., et al., 1984, Zh.Strut.Khim., 25(6), p.82-87.
- [61]. Usubaliyev B.T.; Movsumov E.M.,Musaev F.N., et al, 1980, Koord.Khim., 6,7 p.1091
- [62]. Tarkhova T.N. and Ablov A.V., 1968, Kristalllografiya, 13, 4, p.611
- [63]. Davey G.and Stephens F.S., 1970, J.Chem.Soc.(A), 17, p.2803.
- [64]. 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.
- [65]. Antsyshkina A.S.; Chiragov F.M.; Poray-Koshist M.A., 1980, Koord.Khim.,15, pp.1098-1103
- [66]. Davidovich R.L.; Tkachev V.V. and Atvmyan L.O., Crystal structure of ethylenediaminediaminonium(2+)hexachlorobismuthate(1)clihydrate, 1995, Koord.Khim., 21, p.20.
- [67]. Skorsepa J.S.; Gyoryova K.and Menlik M.Diidobis (nicotinamide-N-acetateo) zinc(II), 1995a, J.Tehrm.Anal., 44,Iss.1, pp169-171.
- [68]. Wong P.Q.; Zhou B.X., et al., 1995, Therm.Anal., 45, pp.221-226.
- [69]. Hökelek T and Necefoğlu H., trans-Diaquabis(N,N'-diethylnicotinamide-N) bis(4-nitrobenzoato-O)copper(II), 1997a, Acta Cryst., C53, pp.1049-1051.
- [70]. Hökelek T and Necefoğlu H., trans-Diaquabis(N,N'-diethylnicotinamide-N) bis(4-nitrobenzoato-O)copper(II),1997b, Acta Cryst., C53, pp.187-189.
- [71]. Hökelek T. and Necefoğlu H., trans-Diaquabis(N,N'-diethylnicotinamide-N)bis(4-nitrobenzoato-O)cobalt(II),1997a, Acta Cryst., C52, pp.1128-1131.

- [72]. Hökelek T. and Necefoğlu H., trans-Diaquabis(N,N'-diethylnicotinamide-N)bis(4-nitrobenzoato-O) zinc(II), 1997a, Acta Cryst., C52, pp.2470-2473.
- [73]. Hökelek T. and Necefoğlu H., trans-Diaquabis(N,N'-diethylnicotinamide-N)bis(4-nitrobenzoato-O)copper(II), 1997a, Acta Cryst., C51, pp.2020-2023.
- [74]. Khodashova T.S.; Poray-Koshits M.A.; Rubinchik B.Ya.; Butman L.A.; Tsintzade G.V., 1973, Koord. Khim. 4(11).
- [75]. Segienko V.S.; Poray-Koshist M.A.; Rubinchik B.Ya.; Butman L.A.; Tsintsadze G.V., Koord.Khim 1978, 4(11), p.1760.
- [76]. Bigoli F.; Braibanti A.; PellinmgHELLI M.A.; Tiripicchio A.; 1972, Acta Crystallogr., B 28., p.962.
- [77]. Bigoli F.; Braibanti A.; PellinmgHELLI M.A.; Tiripicchio A., 1973, Acta Crystallogr., B29., p2344.
- [78]. Segienko V.S.; Shurkina V.N.; Khodashova T.S.; Poray-Koshist M.A.; Tsintsadze G.V., 1980, Kood Khim.; 6(10), P.1606.
- [79]. İçbudak H.; 1996, Doktora Tezi, Samsun.
- [80]. Köse D.A.; 2000, Yüksek Lisans Tezi, Kars.
- [81]. 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.
- [82]. Karapehlivan K., 1998, Yüksek Lisans Tezi, Kars.
- [83]. Kupriell-Gorgol R. and Brzyska W., 1985, Polish Journal of Chemistry, 59, p.345.
- [84]. Kupriell-Gorgol R., 1986, Polish Journal of Chemistry, 60 p.749.
- [85]. Kupriell-Gorgol R., 1991a, Polish Journal of Chemistry, 65, p.1185.
- [86]. Kupriell-Gorgol R., 1991b, Polish Journal of Chemistry, 65, p.2175.
- [87]. Kupriell-Gorgol R., 1993, Polish Journal of Chemistry, 67, pp. 1329-1337.
- [88]. Khakimov Kh.Kh., Azizov M.A., Kantsepolskaya K.M.; Khamrayev A.D.; 1965, Zh.Struct Khim., 10/6, pp.1036-1040.
- [89]. Brzyska W. and Kupriell-Gorgol R., 1991, Polish Journal of Chemistry, 65, p.509.
- [90]. Kozlevcar B.; Fajfar S.; Petric M.; Pohleven F. and Segedin P., 1996 Acta Chimica Slovenica, 43/4, p.385-395.

[91]. Khakimov Kh.; Azizov M.A.; Kantsepolskaya K.M.; Khamrayev A.D.; 1965, Zh.Struct Khim., 10/6, pp.1036-1040.

[92]. Zeinab H. Abd El-Wahab Mononuclear metal complexes of organic carboxylic acid derivatives: Synthesis, spectroscopic characterization, thermal investigation and antimicrobial activity. Spectrochimica Acta Part A 67 (2007) 25–38

ÖZGEÇMİŞ

1975 Yılı'nda İstanbulda doğdu. İlk ve Orta Öğrenimini sırasıyla Isparta ve Antalya'da tamamladı. 1992 Yılı'nda Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nü kazandı ve aynı fakültenen 1998 Yılı'nda mezun oldu. 1999 Yılı'nda Kalecik Hasayaz İlköğretim Okulu'nda öğretmen olarak çalışmaya başlayan Songül Gökçe, halen Kars Cumhuriyet Lisesi'nde Kimya Öğretmeni olarak görevine devam etmekte olup evli ve bir çocuk annesidir.