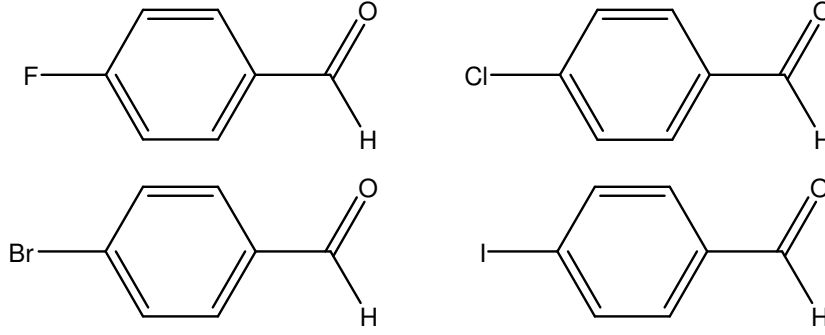


1. GİRİŞ



Yukarıda açık formülleri verilen halojenobenzoatlar tıp ve endüstri alanında kullanılmaktadır. Yukarıda bahsedilen biyolojik açıdan önemli ligandların metal ve halojenlerin etkilerinin incelenmesi çok önemlidir [1].

o- ve *p*-klorobenzoik asit ara ürün olarak kullanılan kimyasallardır ve *p*-klorotoluenlerin bir karışımının oksitlenmesiyle sentezlenebilir [2].

p-klorobenzoik asit ilk olarak 1930 yılında sentezlendiğinden beri bilim adamları onun uygulamalarını geliştirmek ve yapay teknikleri düzeltmek için çok çaba sarf etmişlerdir. Günümüzde *p*-klorobenzoik asid çok kullanılan organik bir ajandır. Bu bileşik boya hammaddesi, bitki ve böcek öldürücü ilaç ve tıpta ara ürün olarak kullanılmaktadır. *p*-klorobenzoik asid molekülleri prizmatik kristaller gibi kristallenir ve kristal yapısı Colapietre tarafından belirlenmiştir.

Önemli bir reaktif olarak bu bileşiğin termodinamik özellikleri sadece ilgili teorik araştırma çalışmalarından dolayı değil uygulamalarının pratikliğinden dolayı da önemlidir [3].

2. P-HALOJENOBENZOİK ASİDLERİN 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-ray 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 [4].

210 K'de tetrakis(2-iyodobenzoat)bis(kafein)dibakır(II)'nin yapısı monoklinik uzay 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 dört karboksilik O atomları ve kafein molekülünden gelen bir N atomuyla olmak üzere beş 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'dur [5].

77 K'de meydana gelen monomerik türleri kadar iyi olan bakır(II) p-klorobenzoatlar $[\text{Cu}_2\text{R}_4\cdot\text{CH}_3\text{OH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ ve $[\text{Cu}_2\text{R}_4\cdot\text{CH}_3\text{COCH}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ (II) dimerik kompleksleri IR ve ESR spektroskopileriyle incelenmiştir[6].

Orto-, meta-, para-iyodobenzoik asidin Ca, Mn, Zn komplekslerinin NMR (^1H ve ^{13}C) spektrumu ve FT-IR ve FT-Raman titreşimleri incelenmiştir. Orto-iyodo benzoik asid kompleksleri sulu çözeltide $800\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde ölçülürken diğer tüm komplekslerin katı halde $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde ölçülmüştür. İncelenen bileşiklerin titreşim spektrumlarında gözlenen bantların ayrımı 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 [7].

Tiyöüre 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 [8].

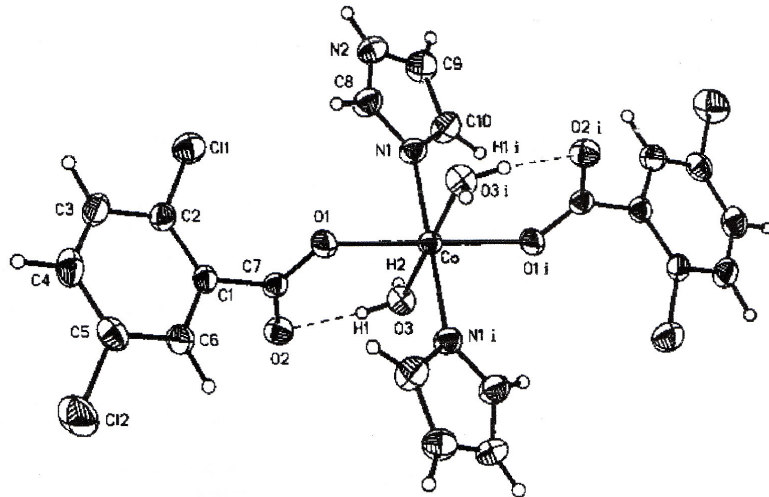
Cu(II) 2-klorobenzoat ve imidazol, ve Cu(II) 2,3-diklorobenzoat ve imidazolün reaksiyon ürünleri $CuL'_2 \cdot 3imd$ ve $CuL'' \cdot 3imd$ olarak formüllendirilmiş, ($L'=C_7H_4ClO_2$, $L''=C_7H_4Cl_2O_2^-$, $imd=imidazol$) sentezlenmiş ve termokimyasal özellikler, yapısal ve spektroskopik ölçümlerle karakterize edilmiştir. Mavi (1) ve yeşil (2) bileşikler $C2/c$ uzay grubuyla monoklinik sistemde kristallenir. Hücre parametreleri (1) için $a=20,753(4)$, $b=8,414(2)$, $c=14,429(3)\text{Å}$, $\beta=90,15^\circ(3)$, $V=2519,5 \text{ Å}^3$ $Z=4$; (2) için $a=21,335(4)$, $b=8,417(2)$, $c=15,030(3)\text{Å}$, $\beta=94,11^\circ(3)$, $V=2692,1 (10) \text{ Å}^3$, $Z=4$ olarak belirlenmiştir. Kompleksler 483 K'de bozunmuştur. Elde edilen kompleksin yapısı aşağıda verilmiştir [9].

Cu(II) 2-klorobenzoat ve 4-aminopiridin (1) ve Cu(II) 2,6-diklorobenzoat ve 4-aminopiridin $CuL'_2(4-apy)_2$ ve $CuL''_2(4-apy)_2$ (2) ($L'=C_7H_4ClO_2^-$, $L''=C_7H_3Cl_2O_2^-$, $4-apy=4\text{-aminopiridin}$) sentezlenmiş ve spektroskopik ölçümler, termokimyasal özellikler ve manyetik hassaslıkları 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 [10].

Cu(II) 3,5-diklorobenzoat trihidrat incelenmiştir. 293 K'de suda çözünürlüğü $4 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 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. $[Cu(C_7H_3Cl_2O_2)_2 \cdot (H_2O)_3]$ 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 [11].

$[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_2\text{Cl}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]_2$ 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 molekülüyle diğer bağımlı yapar. Cu-O(karboksilat) uzaklığı $1,955(2)$ $1,975(2)\text{Å}$ arasındadır ve Cu-O (su) ve Cu-Cu mesafesi sırasıyla $2,166(2)$ ve $2,605(1)\text{Å}$ 'dur [12].

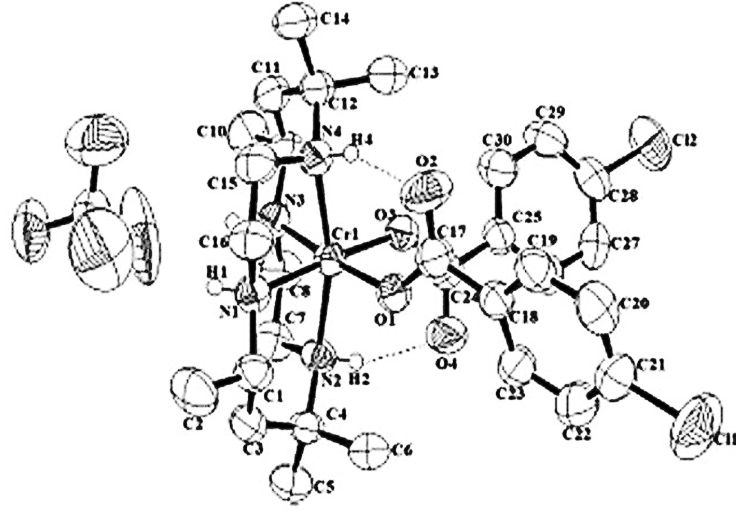
İmidazol ile Co(II) 2,3-, 2,5-diklorobenzoatın reaksiyon ürünleri spektroskopik ve termokimyasal özellikleri ile karakterize edilmiştir. Bileşikler monoklinik sistemde kristallenir uzay grubu $P2_1/c$. Birim hücre parametreleri birinci kompleks için $a=13,848(3)$ $b=12,841(3)$ $c=7,064(2)\text{Å}$, $\beta=98,12^\circ$ $V=1243(4)\text{Å}^3$ $Z=2$, ikinci kompleks için ise uzay grubu $P2_1/n$ $a=13,293(3)$ $b=6,964(2)$ $c=13,800(3)\text{Å}$, $\beta=108,92^\circ$ $V=1208(4)\text{Å}^3$ $Z=2$. Kompleksler 333 K 'de bir basamakta kristal sularını kaybederler ve Co_3O_4 ara ürününün oluşumuyla sıklıkla CoO 'e bozunur. Çalışmanın büyük bir kısmı azot donörleriyle Co(II) komplekslerinde geniş bir literatür araştırması ve azot donörleriyle Co(II) karboksilatların komplekslerinin hazırlanması ve karakterize edilmesi üzerinedir. Piridin ve 2-metil piridinle Co(II) benzoat ve nitrobenzoat tanımlanmıştır. Divalent metallerin karboksilatları çeşitli donör ligandlarla 1:1, 1:2, 1:4 gibi üç farklı stokiyometride kompleksler vermişlerdir. Bu N-donorlerden biri imidazoldür. Sentezlenen kompleksin yapısı aşağıda verilmiştir.



Şekil 1. $[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_3\text{Cl}_2\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{im} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ kompleksinin moleküler yapısı.

Byun JC; Kim GC; Han CH tarafından yapılan çalışmada yardımcı ligantlarla cis-[Cr((14)-dekan)(OH₂)₂]⁺ ((14)-dekan=rac-5,5,7,12,14-hekzametil-1,4,8,11-tetrazasiklotetradekan)'ın reaksiyonu yeni bir bileşik olan [Cr((14)-dekan)(bzO)₂ClO₄]'i oluşturur. Bu bileşikler elemental analiz, iletkenlik IR ve VIS spektroskopisi, kütle spektroskopisi ve X-ray difraktometresinin bir birleşimi ile karakterize edilmiş ve [((14)-dekan)(cbz)₂]⁺ kompleksinin kristal yapısı belirlenmiştir. Kompleks oktahedral koordinasyon çevresi gösterir. N-eksenel-Cr-N-açısı kusursuz bir oktahedron için 180° ideal değerinden 14,5°'ye kadar sapma gözlemlenmiş ve Cr(III) iyonu ve p-klorobenzoat ligandı arasındaki cis-O-Cr-O bağ açısının 90°'ye yakın olduğu saptanmıştır. Cis-[Cr((14)-dekan)(OH₂)₂]⁺ çözeltisi (10ml) (40ml etanolde çözünmüş) p-kloro benzoik asit ile asitlendirilmiştir. Karışıma bir saat geri soğutma yapılmıştır. Daha sonra doymuş bir sulu NaClO₄ 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.

Cis-[Cr((14)-dekan)(cbz)₂ClO₄] kristalleri X-ray difraksiyonu dayanıklılığı kompleksin asetonitril:H₂O(1:1) çözeltisinde kontrol edilmiştir. Kompleksin pembe kristali cam life yerleştirilmiş ve epoksi reçine ile kaplanmıştır. Kompleks için tek kristal verileri grafit monokromat MoK α radyasyonu ile donatılan Kappa CCD difraktometresinde biriktirilmiştir.



Şekil-2. Cis-[Cr((14)-dekan)(cbz)₂ClO₄]’ün bir ORTEP çizimi

[Cis-[Cr((14)-dekan)(cbz)]⁺ monomerik katyonu makrosiklik sekonder aminle ve cis pozisyonundaki tek dişli p-klorobenzoat ligandlarının iki karboksilat oksijen atomlarıyla koordinatlanan Cr(III) iyonunun bulunduğu değişen bir oktahedral bir çevre göstermektedir.

(14)-dekan rac her altı üyeli şelat halkasında iki ekvatorial ve bir aksenal metil substituentler ve sec-NH konfigürasyonu ile cis-krom(III) kompleksleri vermek için kolayca kıvrılmıştır. Burada klorobenzoat gergin yapıda 4 üyeli bir halka oluşturmuş çift dişli bir ligand gibi davranmaktadır. Halbuki iki klorobenzoat daha fazla tercih edilebilir bir yapıda sonuçlanan tek dişli bir ligand gibi çalışmaktadır. (14)-dekan’ın iki azot vericisi ve klorobenzoat ligantlarından gelen oksijen atomları ekvatorial koordinasyon planı ile açıklamıştır. Hekza koordinasyon makrosiklik ligandın kalan iki azotu ile yapılmıştır. Bu konfigürasyon genellikle Bonish Tipi-V stereokimyası olarak bilinmektedir. Cr-N bağ uzunluklarının 2,115(5)-2,140(5) Å ve Cr-O (p-klorobenzoat) uzunlukları 1,964 ve 1,973 Å aralığında olduğu belirtilmiştir. Bağ açıları N(1)-Cr-N(3) N(2)-Cr-N(4) ve O(1)-Cr-O(3) sırasıyla 98,4, 165,2 ve 89,2° dir. Bu değerler Cr(III)’ün diğer tetraaza makrosiklik komplekslerinin cis formlarında bulunur. Bu komplekste Cr-N (1;2,115 Å) ve Cr-N (3;2,118)(5) mesafeleri Cr-N (2;eksenel;2,140) ve Cr-N (4,eksenel;2,131)’den daha kısadır ve N(2)-Cr-N(4) 165,5 ° açısıyla kusursuz bir oktahedonun aksenal pozisyonunu elde edilmediğini

gösteren 180° ideal değerden daha kısadır. Oktahedral komplekslerinde $N_{\text{eksenel}}\text{-Cr-}N_{\text{eksenel}}$ açısı 180° 'ye başlıktaki bileşiğinkinden daha yakındır [14].

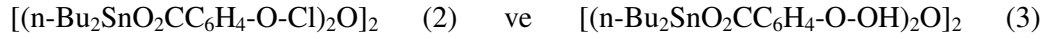
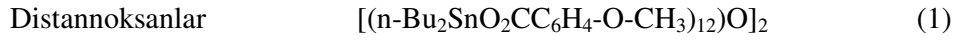
Zhu HL; Qiu XY; Yang S; Shao SC; Ma JL; Sun L tarafından yapılan çalışmada $[\text{Ag-2}(\text{C}_7\text{H}_4\text{ClO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2)_2]$ bileşiği ters bir merkezde dağınık olarak bulunmuş ve Ag atomu iki oksijen ve bir azot atomu olmak üzere üç farklı ligandla üç koordinatlanmıştır. 4-klorobenzoat anyonu bir dimer içindeki bileşiğin körpülenen iki ters bağlı Ag atomunun bir ligand gibi davrandığı gözlenmiş ve yapıda moleküller arası N-H...O zayıf hidrojen bağları bulunmuştur [15].

Zhu HL; Usman A; Fun HK; Wang XJ tarafından bulunan $[\text{Ag-2}(\text{C}_7\text{H}_6\text{ClO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiği kısa Ag...Ag temasıyla tutunan sentrosimetrik dimerik bir komplekstir. 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 belirtiliyor. Moleküller arası Ag... Ag ve Ag... O kısa temasları da gözlenmiştir [16].

Zhang CG; Leng YJ; Yan DY; Sun J; Kong XF tarafından $[\text{Cu}_2(\text{II})(\text{dmpa})_2(\text{p-Cl-C}_6\text{H}_5\text{COO})_2]$ bakır kompleksi hazırlanmış ve yapısı X-ray difraktogramı 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 uzay grubunda kristallenir. Cu...Cu mesafesi $2,9765$ Å'dür [17].

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, $\text{Mn}(\text{RCOO})_2$ ile 2,2-bipiridinin reaksiyonundan elde edilmiştir. Dinükleer kompleks $\text{R}=2\text{-ClPh}$, 3-Cl-Ph , 4-Clph , $\text{Ph}(1,4)$ ile $[\text{Mn}_2(\text{Mu-RCOO})_6(\text{bpy})_4(\text{ClO}_4)_2]$ X-ray difraksiyonu ile karakterize edilmiştir. Kompleks triklinik sistemde kristallenir. Uzay grubu $P-1$ 'dir. Kompleks 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. Bu nedenle düşük sıcaklıkta bir spin veya daha fazla durumla yerleşebilirler ve çoğu mümkün geçişler EPR spektrumunda beklenmiştir [18].

Teoh SG; Ang SH; Looi ES; Keok CA; Teo SB; Declercq JP'in çalışmasında 1:2 stokiometrik miktarda 2-amino-5-kloro benzoik asitle di-n-butil kalay oksidin reaksiyonu altı koordinatlı diorganokalay dikarboksilat monomeri gibi kristallenen başlıktaki bileşiği 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°'dir. Karboksilat ligandının amino grubundaki azot atomu kalay atomuyla herhangi bir önemli etkileşimde bulunmadığı belirtilmiştir [19].



uygun substitue benzoik asit ve n-Bu₂SnO'un bir karışımından azeotropik dehidrasyonla Narula SP; Kaur S; Shankar R; Bharadwaj SK; Chadha RK tarafından elde edilmiştir. Tek kristal X-ray difraksiyonu hem (1) hem de (2)'nin tetranükleer simetri merkezli dimerik yapılara 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)'dir. Endosiklik ve ekzosiklik kalay atomlarında biçimi daha az bozulan trigonal bipiramit yapıları ortaya çıkmıştır. Elde edilen bileşiklerden Bileşik (3) organik çözücülerde aşırı derecede çözünmektedir. IR Spektrumu büyük bir alanı kaplayan hidrojen bağları ortaya çıkarmıştır ve bu hidrojen bağları daha yüksek sıcaklıklarda azalma gözlenmiştir. Bu sıcaklıklarda çözeltide onun Sn-119 NMR daima beş ve altı koordinatlı organokalay türü veren sinyaller göstermiştir. Bu türler muhtemelen katı halde bulunan (3)'ün yapısının kırılmasıyla ortaya çıkmıştır [20].

Sundberg MR; Ugglå R; Kivekas R tarafından yapılan çalışmada bileşiğin kristal ve moleküler yapısı tek kristal X-ray metoduyla belirlenmiştir. Bileşik triklinik sistemde kristallenmiştir. a= 10.477(3), b= 12.309(2), c= 13.420(3) Å, alfa=85.40(2), beta= 78.39(2), gama= 71.46(2)° Z=2, D-c=1.47, D-m=1.46(1) g.cm⁻³. Yapı kristallografik olarak koordinatlanmamış bir 4-klorobenzoat anyonu ve iki kristal su molekülü olmak üzere iki bağımsız birimden oluşmaktadır. Her iki

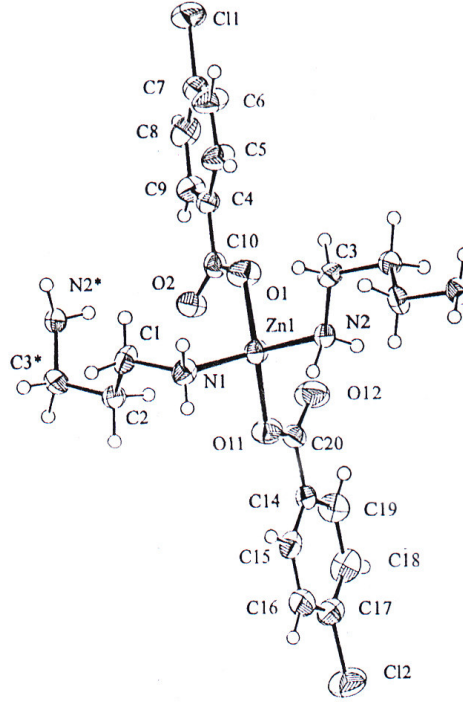
kompleks birimi şelat halkaları oluşturan 1,3-diaminopropan ile benzer C-i simetrisine sahip olduğu ve eksen bölgeleri 4-klorobenzoat anyonlarıyla dolu olduğu belirtilmiştir. Düşük spinli merkez kobalt katyonları +3 yükseltgenme basamağına sahiptir ve Co-N mesafeleri 1,963(2) -1,972(2) Å, aralığında olduğu belirtilmiştir. İki kompleks birimindeki temel farklılıklar eksendeki bağ uzunlukları ve açılarda görülmüştür. Kompleks biriminde bir bağ uzunluğu 1,926 Å ve şelat halkasının toplam bükülümü 0,510 Å dur. Diğer kompleks biriminde karşılık gelen değerler 1,909 ve 0,585Å'dur. Uygun gelen N(1)-Co-N(2) açıları 93,03 (9) ve 88,76° dir. Anyonun kompleksleşmesinin karşılaştırılan O(koordinatlanmamış)-C bağındaki kıvrılmadan ileri geldiği düşünülmektedir. M-O bağ uzunluğu ve benzerlik içeren yapıdaki O(koordinatlanmamış)-C aromatik açısı arasındaki ilişkinin kuvvetli olduğu da belirtilmiştir [21].

Sundberg MR tarafından trans-di(2-klorobenzoat-O)bis(1,3-diaminopropan-N,N') nikel(II)'nin yapıları tek kristal X-ray metoduyla belirlenmiştir. Her bileşikteki şelat halkası bir zincir konformasyonu göstermekte ve merkez metal katyonu etrafında trans koordinasyon olduğu belirtilmektedir. Hidrojen bağ 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 biçimini bozmuştur. Kristal verileri şu şekildedir: [Ni(tn)₂(2ClbzO)(2)], C₂₀H₂₈C₁₂ N₄NiO₄, M-r=518,08, ortorombik, uzay grubu Pbcn No. 61, a=10,219(3), b=10,247(2), c=22,336(7) Å, Z=4. [Ni(tn)₂(3ClbzO)(2)], C₂₀H₂₈C₁₂N₄NiO₄, M-r=518,08, monoklinik, uzay grubu P2(1)/a No.14, a=11,555(2), b=8,162(2), c=12,650(2) Å, beta=106.17(2)°, Z=2. [Ni(tn)₂(4-ClbzO)₂], C₂₀H₂₈C₁₂N₄NiO₄, M-r=518,08, monoklinik, uzay grubu P2(1)/c No. 14, a=10,538(3), b=9,099(2), c=12,801(3) Å, beta=92,83(2) °, Z=2; tn=1,3-diaminopropan, bzO=a benzoat anyonu [22].

Sundberg MR. tarafından yapılan çalışmada bileşimin kristal ve moleküler yapısı tek kristal X-ray 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 köprülendiği belirtilmiştir. Düzlemsel zincirler köşegen olarak uzanmakta ve 4-klorobenzoat anyonlarının bağ yapmamış oksijenleriyle hidrojen bağı ile bağlanmaktadır. Zn(II) etrafındaki koordinasyon yaklaşık olarak tetrahedraldir. İki Zn-N bağ uzunluğu 2,058 ve 2,049 Å dur. 4-klorobenzoat anyonları arasında oldukça kısa moleküller arası mesafeler bulunmuştur.

Çalışma için hazırlanan maddeler, soluk sarı renkli kristaller ısıtılarak elde edilmiş ve 1:1:2 molar oranında su etanol çözeltisinin bir karışımı ve ZnCO₃, 4-klorobenzoik asid ve tn karıştırılmıştır.

Şekil 3'deki gibi işaretlenen atomlarla di(4-klorobenzoat)çinko(II) 'den ibaret olan yapı yarı tn ile bağlanmıştır. Çapraz ilerleyerek uzanan Zn-tn-zn zincirleri amino grupları aracılığıyla tn molekülüne ve benzoat anyonlarının karboksilat grubundaki koordinatlanmış oksijen atomlarına hidrojen bağıyla bağlanmıştır.



Şekil 3. 1,3-diaminopropanla köprülenen di(4-klorobenzoat)çinko(II) kompleksi.

Merkez çinko (II) iyonu etrafında en yakın dört atom tetrahedral geometri gösterdiği belirtilmektedir. Merkez Zn(II) iyonundan karboksilat oksijenlerine uzaklıklar 0,12; 3,089(3) ve 2,951(4) Å dur. Bu değerlerin bağ için uzun mesafeler olduğu çok açıktır.

d kabuğu dolduğunda, Zn(II) kationunun stereokimyası sadece elektrostatik kuvvetler ve kovalent bağ kuvvetlerinin büyüklüğüyle belirlenmiştir. Bağ uzunluklarının koordinasyon sayısı ile ilişkisi beklenmektedir. Koordinasyon sayısı dörtten altıya arttığında ortalama bağ sayısı artar. Çinko(II) kationu 2,2-dimetilpropandiamin ile tek şelat halkaları oluşturmasına rağmen köprülenme için eğilim katılan ligand sayısı artar. Di(4-klorobenzoat) çinko(II) tı molekülü şelat yerine köprülenmeyi tercih etmiştir. Di(4-klorobenzoat) çinko(II) parçaları tı molekülleriyle köprülenmiştir. tı molekülü açısı C1-C2-C3-N2 64,3(7)° ile antiklinik konformasyon gösterir. 1,3-propandiamonyumtetra-kloro çinkat(II)'da protonlanan tı molekülü klor ve azot atomları arasında büyük hidrojen bağıyla düzlemsel bir konformasyona sahiptir. Benzer bir düzlemsel konformasyonu 1,3-propandiamonyum klorür ve catena[(μ -iyodo)(μ -1,3-diaminopropan-N,N')(1,3-diaminopropan N,N'-kadminyum(II) iyodür)'de bulunur.

Her 4-klorobenzoat anyonu bir oksijenle merkez çinko(II) iyonuna bağlanmıştır. Sırasıyla iki anyon için tanımlanan açılar $Q=1,64$ ve $3,06$ $\text{Ç}=122,81$ ve $117,84^\circ$ 'dir. Yani hem karboksilat gruplarının hem de Zn(II) iyonunun yaklaşık olarak düzlemsel ve Zn(II) ile ilgili olarak syn konformasyonu gösterdiği söylenebilmektedir.

C1-O ve C2-O karboksilat karbonlarından C-4 ve C-14 aromatik karbonlarına uzaklıklar sırasıyla $1,488(7)$ ve $1,499(7)$ Å dur. 4-klorobenzoik asit için uygun gelen değer $1,491(7)$ Å dur. Yani nötral asit ve koordinatlanmış anyon arasında önemli bir fark gözlenmemiştir. Bu daha önceki bulgulara zıttır. Koordinasyonla alakalı olarak trans benzoatlar(tn) bakır(II) komplekslerinde sistematik bir uzama gözlenmemiştir. Karboksilat karbonundan ve koordinatlanmış oksijen atomuna bağ uzunluklarında önemli bir fark vardır; her iki birimde de oksijene olan bağ daha kısadır. Değerleri genellikle eşit olan ayrı ayrı bakır bileşikleri için daha önceki bulguların aksine trans-di(3-iyodo benzoat)bis(1,3-diaminopropan) bakır(II)'de koordinatlanmış için $1,246(5)$ Å ve koordinatlanmamış için C-O bağı $1,254(6)$ Å dur.

Çinkoya bağlanan elektron yoğunluğu açık bir şekilde artar. Fakat elektron yoğunluğunda açık bir şekilde azalma olan diğer oksijenlerde bunun tersi olmuştur. Bağ düzeni diğer oksijenler için artarken çinkoya bağlanan oksijenin karbona tek bağı kalmıştır. Hidrojen bağına rağmen katkısı ihmal edilebilen bağ yapmamış oksijendeki elektron yoğunluğu bağ düzenine etki edebilir.

Di(1,3-diaminopropan)-3,5-(diaminopropan) 3,5(dinitrobenzoat)bakır(II) 3,5(dinitrobenzoat) da bağ yapmamış oksijene karşılık gelen elektron yoğunluğu daha yüksektir. Bu oksijen de hidrojen bağı yapabileceği belirtilmiştir. $O_2 \cdots H_4-N_2$ kısmı için bulunan uzaklıklar önemli etkileşim gösterecek kadar uzun olabilir. Kalan iki hidrojen bağı Zn-tn-Zn zincirlerine paralel bağlanmıştır. Bağ yapmamış oksijen atomları bu etkiyle bir amin grubuyla yalnızca bir hidrojen bağı oluşturmuştur. Daha önceki bir çalışmada 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 [23].

Potocnak I; Dunajjurco M; Cernak J tarafından yapılan çalışmada $[Zn(4-ClC_6H_4COO)_2(H_2O)_2]$ kompleksinin kristal yapısı burada rapor edilmiştir. Kompleksin molekülleri hidrojen bağlarıyla köprülenmiştir. Zn atomunun koordinasyon geometrisi dört normal Zn-O bağıyla biçimi 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 [24].

2,3-diklorobenzoik asid 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-ray diffraktogramı kompleksler için kaydedilmiş ve onların havadaki termal bozunması araştırılmıştır. Isıtma sürecince hidratlaşan kompleksler tek basamakta kristal suyunu kaybeder. Susuz bileşikler oksitlere veya gaz halindeki ürünlere bozunur [25].

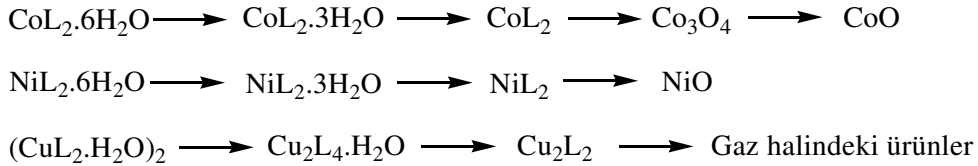
Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) 2,5-diklorobenzoatlar hazırlanmış ve 295 K'de sudaki çözünürlükleri ve bileşimleri belirlenmiştir. Elde edilen komplekslerin IR spektrumu ve X-ray diffraktogramları kaydedilmiştir. Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) organik liganda metalin 1:2 mol oranında ve hidrasyonun farklı derecelerinde katı olarak elde edilmiştir. 10 K.min⁻¹ ısıtma hızında ısıtıldığında Ni, Cu, Cd komplekslerinin tamamının ve Co, Zn komplekslerinin bazı hidratlaşan kompleksleri kristal su moleküllerini kaybeder ve sonra Co, Ni kompleksleri MO bileşimli metal oksitlerine bozunurlar, Cu, Cd, Zn kompleksleri 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 [26].

$[Pt(NH_3)(pmbah)Cl_2]$, $[Pt(NH_3)(pcbah)Cl_2]$, $[Pt(NH_3)(pmbah)X_2]$ 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 elemental analiz ile karakterize edilmiştir. NH₂ grupları üzerinden

geçen hidrazid ligandlarıyla bir cis-meydansal plan yapısı bu bileşikler için önerilmiştir. Bu kompleksler serbest ligandlar değildir [27].

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 [28].

Co(II), Ni(II) ve Cu(II) 2,6-diklorobenzoatların oluşum şartları incelenmiştir ve 293 K'de suda kantitatif bileşimleri ve çözünürlükleri, yapılan komplekslerin IR spektrumu kaydedilmiştir 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 basamakta kristal sularını kaybederler. Sonuçlar hidratlaşan Co (II), Ni(II) ve Cu(II) 2,6-diklorobenzoatların termik parçalanmasının aşağıdaki şekilde olduğunu gösterir:

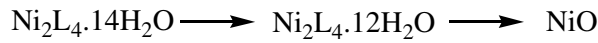
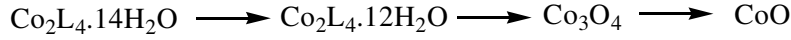


[29].

Kristalin nadir toprak elementleri (Y, La,-Lu) ile 2,4-diklorobenzoatların oluşum şartları incelenmiştir. Onların kantitatif bileşimleri, 293 K'de suda çözünürlüğü 1×10^{-5} M'dır. Y, La-Er'in kompleksleri liganda metalin 1:3 oranıyla hidratlaşmıştır ve dehidratlaşan nadir toprak elementlerinin 2,4-diklorobenzoat için IR spektrumları ve X-ray diffraktogramları kaydedilmiştir. Kompleksler ısıtılmaları üzerine tamamen veya kısmen dehidratlaşmış ve sonra $LnOCl$ ara ürünü oluşumuyla Ln_2O_3 , Pr_6O_{11} , Tb_4O_7 'ye bozunmuşlardır. Dehidratlaşan Ce(II)'nin 2,4-diklorobenzoat kompleksi direkt olarak CeO_2 'ye bozunmuştur [30].

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.

$[M(H_2O)_6]L_2$, $[ML_2(H_2O)_4].4H_2O$ (L: $C_6H_3Cl_3COO^-$) genel formüllü iso yapılı kompleksler triklinik sistemde kristallenir. Birim hücre parametreleri Co(II) kompleksi için $a=7,36(1)\text{Å}$, $b=8,55(2)\text{Å}$, $c=18,05\text{ Å}$, $\alpha=83,1(3)$, $\beta=88,5(3)$, $\gamma=84,8(3)$, $V=1122,4(4)\text{ Å}^3$ $Z=1$ $D_c=1,645\text{ mg/m}^3$, $D_m=1,65\text{mg/m}^3$ ve Ni(II) kompleksi için $a=7,33(2)\text{Å}$, $b=8,51(3)\text{Å}$, $c=18,04(5)\text{ Å}$, $\alpha=82,6(3)$, $\beta=88,1(3)$, $\gamma=84,7(3)$, $V=1108(4)\text{ Å}^3$, $Z=1$ $D_c=1,662\text{ mg/m}^3$, $D_m=1,66\text{ mg/m}^3$.



Sonuçlar hidratlaşan Co(II), Ni(II) 3,5-diklorobenzoatların termik parçalanmasının yukarıdaki şekilde olduğunu gösterir [31].

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 karakterlidir ve koordinasyonu COO^- grubunun oksijen atomlarından oluşur. Di-benzoik asitlerle nadir toprak elementlerinin kompleksleri çok bilinmemektedir. Y'nin ve lantanidlerin 2,4-diklorobenzoatları ve liganda metalin 1:3 oranıyla dihidrat tuzları olarak hazırlanır. Onların X-ray 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 $10^{-2}\text{ mol.dm}^{-3}$ tür. Metalin koordinasyonu karboksilik grubun oksitleriyle birlikte meydana gelmektedir. 3,5-dinitro-, 2,4-dikloro- ve 3,4-diaminobenzoik asitlerin nadir toprak elementleri ile bileşikler bilinmemektedir [32].

Skandiyum 2,4-dinitrobenzoat, 3,5-dinitrobenzoat, 2,4-diklorobenzoat ve 3,4-diaminobenzoatın termal bozunması incelenmiştir. Isıtıldığında karboksilatlar iki basamakta bozunmaktadır. Hidratlaşan kompleksler kristal sularını kaybederler ve Sc_2O_3 'e bozunur. Komplekslerin susuzlaşması endotermik bir pikle ortaya çıkar ve anhidrit veya monohidratın bozunması güçlü ekzotermik bir pikle 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 kristalindir ve suda az çözünür. Isıtıldığında yalnızca Y, La ve lantanidlerin 2,4-dinitrobenzoatları kristal sularını kaybederler ve patlayarak bozunurlar. Hava atmosferinde ısıtıldığında incelenen skandiyum karboksilatlar iki basamakta bozunmaktadır. İlk basamakta 40–325° C’de endotermik olarak susuzlaşırlar ve 480-695° C’de oluşan Sc₂O₃ bozunmanın final ürünüdür [33].

Skandiyum(III) o-nitrobenzoat, o-klorobenzoat, o-metilbenzoat, o-aminobenzoat, o-hidroksibenzoat, o-aminobenzoat hazırlanmıştır. Onların kantitatif bileşimleri ve 220° C’de suda çözünürlükleri belirlenmiştir. Skandiyum(III) 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 difraktogramları 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 [34].

Skandiyum o-nitrobenzoat, o-klorobenzoat, o-metilbenzoat, o-hidroksibenzoat ve o-aminobenzoatın termal bozunma şartları incelenmiştir. Isıtıldığında, karboksilatlar 2 basamakta bozunur ve sadece skandiyum antranilat tek basamakta bozunur. Hidratlaşan kompleksler ilk olarak kristal sularını kaybederler ve sonra Sc₂O₃’e dönüşürler. 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 (CH₃C₆H₄COO)₂Sc(OH)₃.H₂O elde edilmiştir. Bu bileşik 150° C’de kristal suyunu kaybeder. 30-120°C sıcaklık aralığında incelenen skandiyum(III) o-benzoatların DTA eğrilerinde ekzotermik bir pik gözlenmiştir [35].

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 [36].

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 basamakta bozunurlar. Hidratlaşan kompleksler ilk olarak bir veya iki basamakta kristal sularını kaybederler. Sc₂O(CO₃)₂ ara ürününün oluşumunun ardından son ürün olan Sc₂O₃ oluşur. Komplekslerin susuzlaşması endotermik bir pikle ve anhidritlerin bozunması kuvvetli endotermik pikle sonucu ortaya çıkar. Anhidrit kompleksler 255–300°C’de erir. Skandiyum(III) sulu çözeltide sıklıkla oktahedral koordinasyon oluşturur. Skandiyum(III) bileşikleri hidroliz ve polimerizasyona uğramaktadır. Süreç çözeltilinin 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 [37].

3,4-diklorobenzoik asitler hariç diklorobenzoik asitlerle 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. ısıtma sırasında susuz bileşikler ve oksoklorür ara ürünleri oluşumuyla birkaç basamakta 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 çözeltilinin pH’sına bağlıdır. Sulu çözeltilerden nötral skandiyum(III) kompleksleri hazırlanması hemen hemen imkansızdır. Skandiyum(III) 2,5-, 2,6-, 3,4-diklorobenzoik asitler etanolde hazırlanmıştır ve sulu

çözeltide beyaz katılardır. Skandiyum(III) diklorobenzoatlar direkt olarak Sc_2O_3 'e bozunurlar [38].

Aromatik bileşiklerle çinko(II) kompleksleri çok fazla bilinmemektedir. Çinko(II)'nin o-hidroksibenzoat bileşiklerinin anhidrit, di ve trihidrat olanları katı halde hazırlanmıştır. Trihidrat kompleksi monoklinik sistemde kristallenir ve ışığa duyarlı materyaller hazırlamak için fotoğrafik tekniklerde kullanılır [39].

Benzenkarboksilik asitlerle çinko(II) kompleksleri çok fazla bilinmemektedir. Çinko(II) benzoat $Zn(C_6H_5COO)_2$ kristalin bir katı olarak hazırlanmıştır 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) o- 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 çözünürlük. 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 [40].

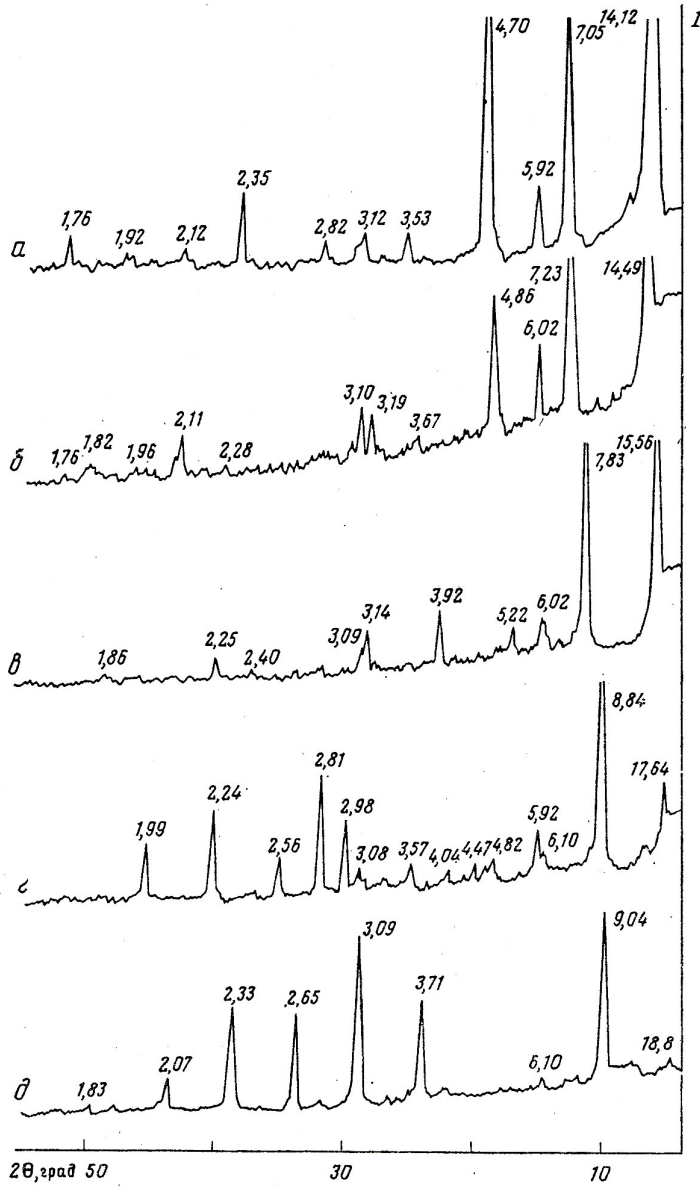
Skandiyum(III) m-nitrobenzoat, m-klorobenzoat, m-hidroksibenzoat ve m-aminobenzoat hazırlanmış ve onların 22°C' de suda çözünürlüğü ve kantitatif bileşimleri belirlenmiştir. Skandiyum m-nitro ve m-aminobenzoat liganda metalin 1:3 oranıyla bileşikler olarak, 1:1 liganda metalin oranıyla hidroksi tuzu olarak, 1:2 liganda metalin oranıyla oksit 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 basamakta bozunurlar yalnızca skandiyum(III) m-aminobenzoat bir basamakta bozunmaktadır. 630–810°C' de oluşan Sc_2O_3 bozunmanın son ürünüdür [41].

Skandiyum(III) m-nitrobenzoat, m-klorobenzoat, m-hidroksibenzoat ve m-aminobenzoatın termal bozunması incelenmiştir. Isıtıldığında karboksilatların

çoğu iki basamakta bozunur yalnızca skandiyum(III) m-aminobenzoat tek basamakta bozunmaktadır. Hidratlaşan kompleksler ilk olarak kristal sularını kaybederler ve sonra 630–810°C sıcaklık aralığında oluşan Sc_2O_3 'e dönüşürler. Komplekslerin hidrasyonu endotermik ve susuz komplekslerin bozunumu ekzotermik bir pik 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 [42].

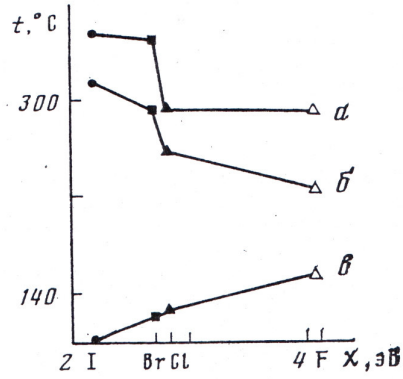
Crookes suda az çözünen nötral bir tuz olarak $Sc(C_6H_5COO)_3$ skandiyum benzoatı elde etmiştir. Diğer nadir toprak elementlerinin benzoatları da hazırlanmıştır. Nadir toprak elementlerinin benzoatları nötral tuzlar olarak hazırlanmışlardır. Onların IR ve X-ray spektrumları Y, La ve lantanidlerin benzoatlarının oktahedral yapıya sahip olduğunu ve benzoat iyonunun çift dişli şelat ligand olduğunu göstermektedir. Hazırlanan komplekslerin termal kararlılıkları incelenmiştir. Skandiyum karboksilatlar havada ısıtıldığında iki basamakta bozunur. İlk basamakta 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 Sc_2O_3 oluşur. Y, La, lantanidlerin p-nitrobenzoatlar elde edilmiştir. IR ve X-ray spektrumları skandiyum(III) benzoat ve p-nitrobenzoat kristalindir, p-klorbenzoat amorf tur ve metal ligand bağı iyoniktir. Çalışma sonuçlarına göre önerilen $Sc(C_6H_5COO)_2OH.0,5H_2O$, $Sc_2O(NO_2C_6H_4COO)_4.1,5H_2O$, $Sc_2O(ClC_6H_4COO)_4.1,5H_2O$ formülleri kabul edilmektedir [43].

F. M. Musayev ve arkadaşları tarafından $Mn(XC_6H_4COO)_2.2H_2O$ (X=H, F, Cl, Br, I) formüllü kompleksler sentezlenmiştir. Rombik singonide kristallenen $Mn(FC_6H_4COO)_2.2H_2O$ kompleksinin kristal karesinin parametreleri syntax $P2_1/difraktogrametresi$ vasıtasıyla belirlenmiştir. $a=7,446(5)$, $b=6,643(6)$, $c=43,50(7)$ Å komplekslerin toz x ray analizi mangan benzoat ile mangan (II) p-florobenzoatın yapılarının yakınlığını göstermektedir.



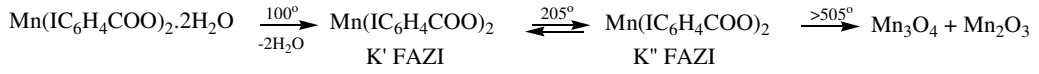
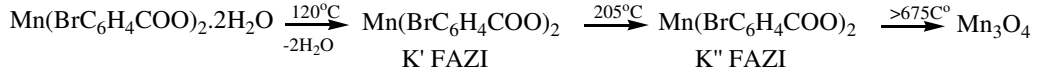
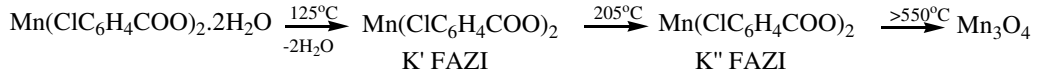
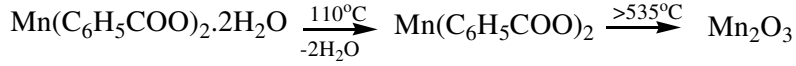
Şekil 4. $Mn(C_6H_5COO)_2 \cdot 2H_2O$, $Mn(FC_6H_4COO)_2 \cdot 2H_2O$, $Mn(ClC_6H_4COO)_2 \cdot 2H_2O$, $Mn(BrC_6H_4COO)_2 \cdot 2H_2O$, $Mn(IC_6H_4COO)_2 \cdot 2H_2O$ diffraktogramları.

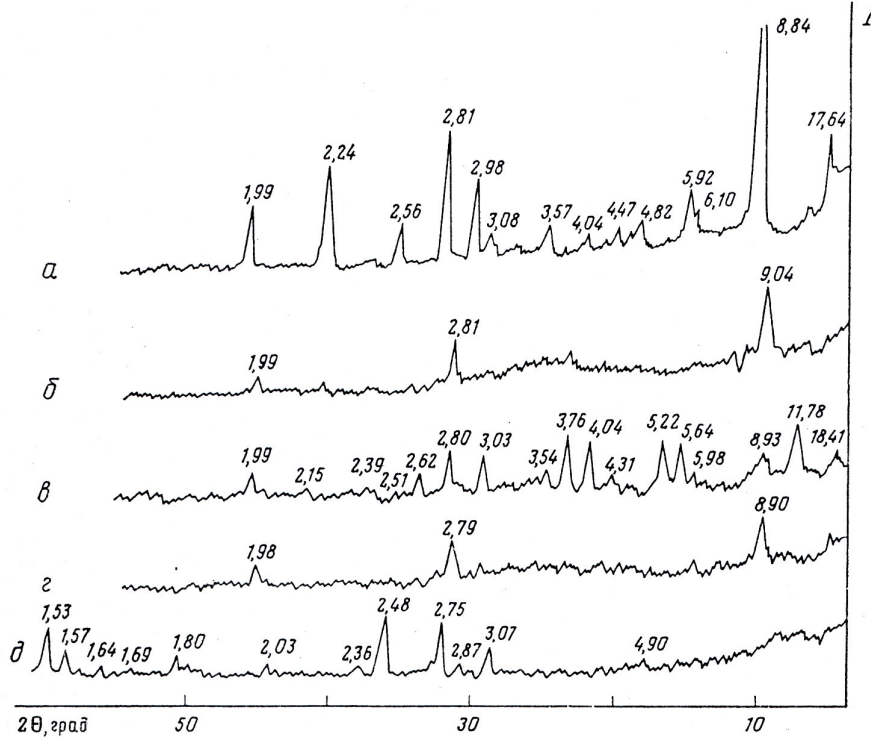
Mangan (II) benzoat ve florobenzoattan farklı olarak kloro-, bromo- ve iyodobenzoat kompleksler susuzlaştıktan sonra faz değişimine uğrarlar. Komplekslerin yüksek sıcaklıklarda susuzlaşması su moleküllerinin koordine olduklarının gösterir. Bu komplekslerin susuzlaşma, erime ve bozunma sıcaklıkları halojenlerin sıra numarasına bağlı olarak değişmektedir. Şekil 5’de görüldüğü gibi halojenlerin elektronegatifliğinin artmasıyla susuzlaşma sıcaklığı artmaktadır.



Şekil 5. Elektronegatiflik değişimine göre susuzlaşma sıcaklığındaki değişim grafiği.

Komplekslerin termik parçalanması aşağıdaki şemada gösterilmektedir.

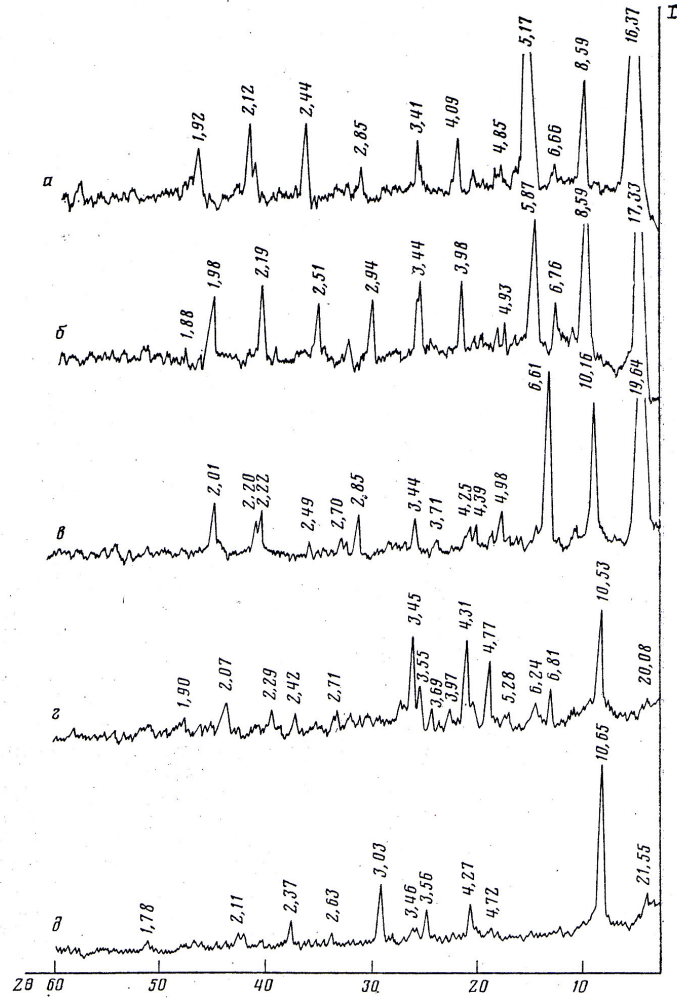




Şekil 6. Mangan p-bromobenzoatın termik bozunma difraktogramları.

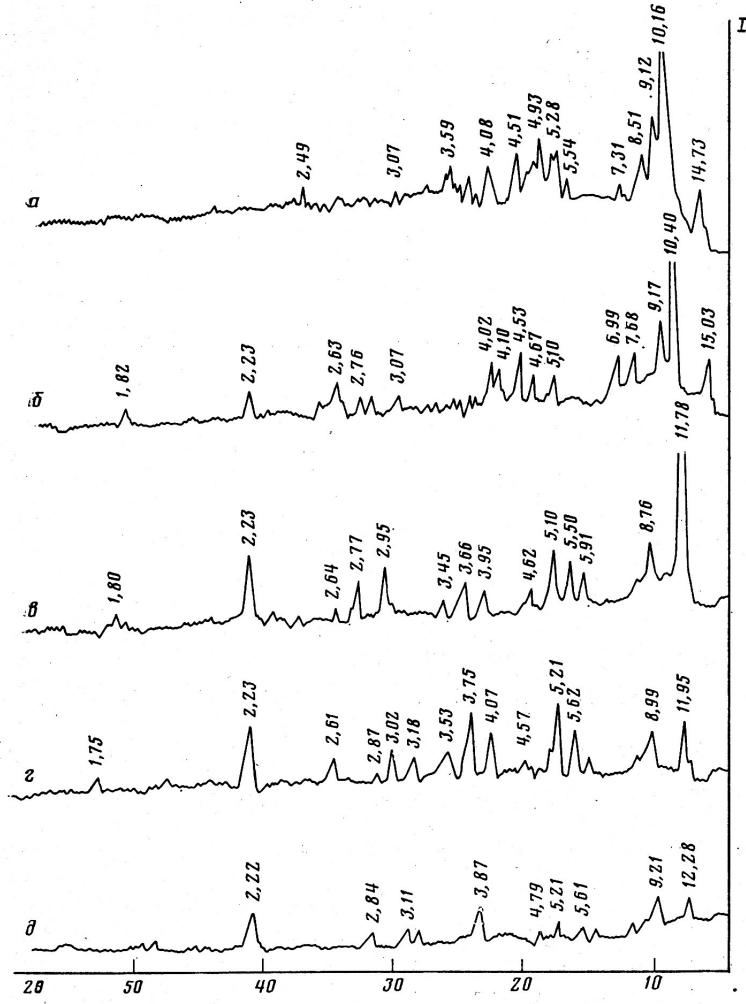
Mangan p-bromobenzoatın termik bozunmasının ara ve son ürünlerinin difraktogramları verilmektedir. 205°C'de çekilmiş difraktogram susuzlaşma ürününün (K') difraktogramından farklıdır. Bu da kompleksin (K'') faz değişimi gösterir. (K'') fazı soğuduğunda (K') fazı geri döner. Tüm komplekslerin termik parçalanma ürünü Mn_3O_4 ve Mn_2O_3 tür. Mn(II) p-halojenobenzoat komplekslerinin susuzlaşması dönüşümlü karakterdedir. Araştırma sonucunda Mn(II) p-florobenzoat kompleksi susuzlaştıktan birkaç saat sonra iki molekül su soğurarak önce kristallohidrata çevrilir. Halojenlerin elektronegatifliği azalmasıyla suyun geri dönüşümü yavaşlamaktadır. Mangan(II) benzoatın susuzlaşması halojenbenzoatlardan farklı olarak dönüşümlü değildir [44].

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



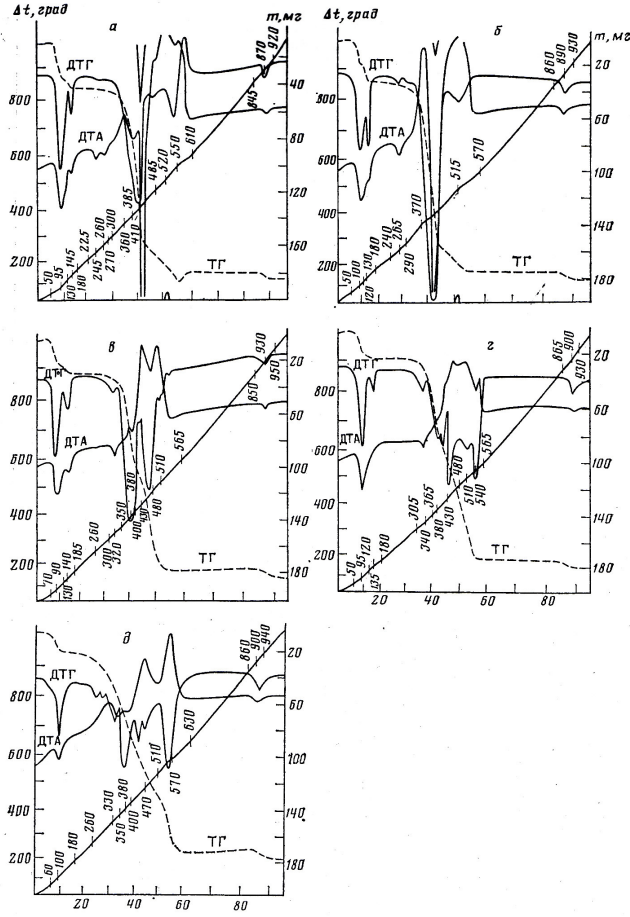
Şekil 7. $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{p-FC}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{p-ClC}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{p-BrC}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,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

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



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

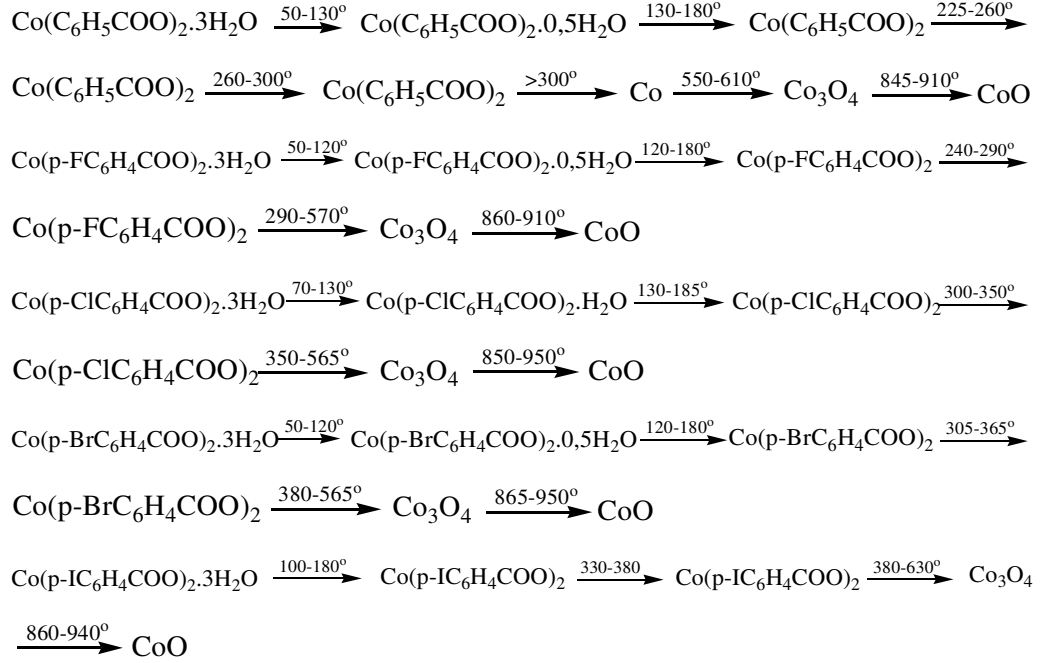
Komplekslerin termik analizi kristal hidratların susuzlaşmasının çok aşamalı olduğunu göstermektedir. Sadece iyodobenzoat kompleksinin susuzlaşması tek basamaklıdır. Tüm komplekslerin termolizinin genel özelliği daha önce incelenmiş olan Mn(II) p-halojenbenzoatların termik parçalanmasına benzemektedir.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



Şekil 9. $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{p-FC}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,
 $\text{Co}(\text{p-ClC}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{p-BrC}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{p-IC}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
komplekslerinin TGA, TG ve DTA eğrileri.

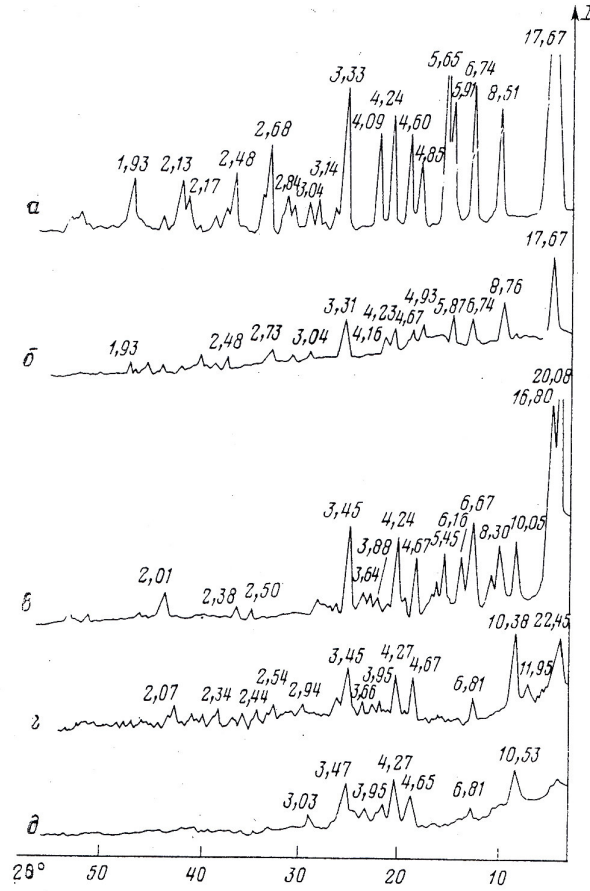
Başlangıç asitlerinin ve komplekslerin erime noktalarının halojenin atom külesine bağlılığı verilmiştir. Kobalt halojenobenzoatların erime noktaları mangan halojenobenzoatlarından yüksektir. Komplekslerin termik analiz sonuçlarından görüldüğü üzere susuzlaşmadan sonra dayanıklı susuz fazlar oluşmuştur.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

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



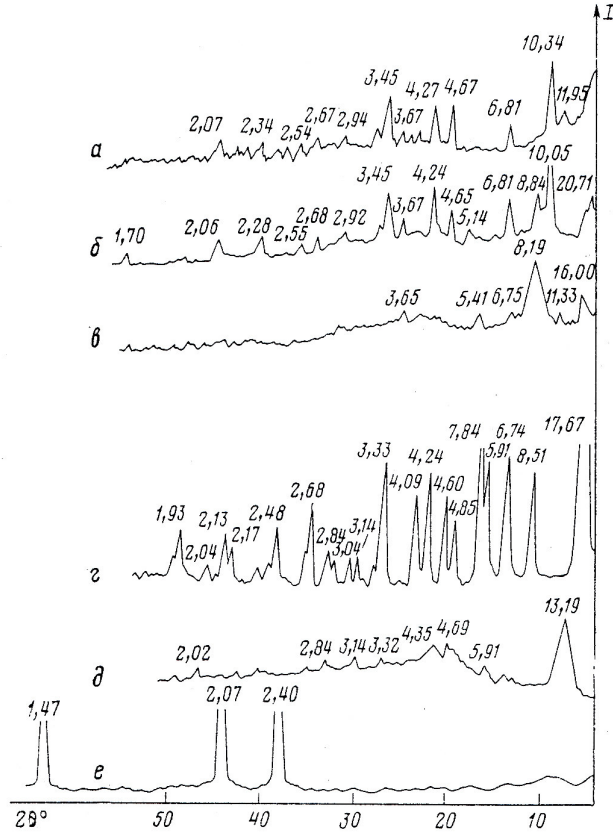
Kobalt komplekslerinin yukarıdaki gibi parçalandıkları varsayılmaktadır [45].

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 mangan ve kobaltın uygun kompleksleriyle eş yapılı olduğu belirlenmiştir.



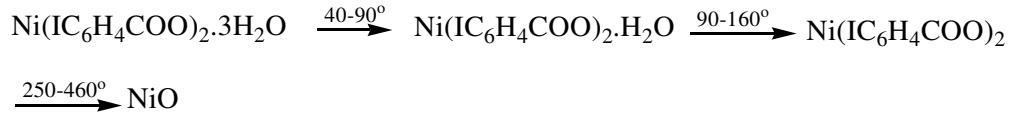
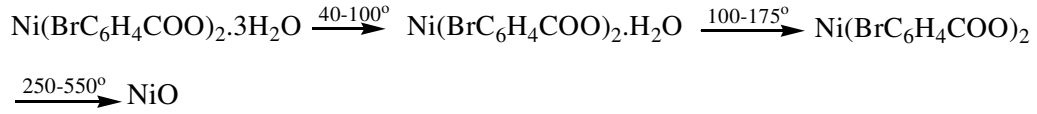
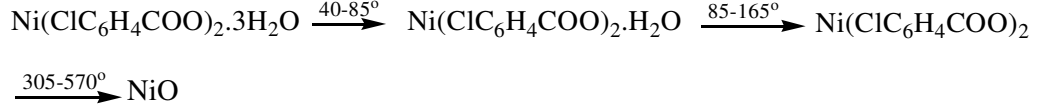
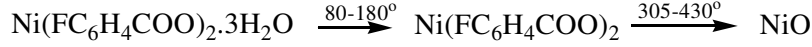
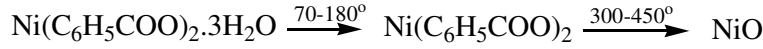
Şekil 10. $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{p-FC}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,
 $\text{Ni}(\text{p-ClC}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{p-BrC}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{p-IC}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
 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 pik $\text{Ni}(\text{II})$ kloro, bromo, iyodobenzoatların DTA eğrisinde ise iki endotermik pik gözlenir. Tam susuzlaşmadan sonra komplekslerin rengi yeşilden parlak yeşile çevrilir ki, bu da nikelin koordinasyonunun değişmesi ile açıklanır. Nikel(II) benzoat ve p-bromobenzoatın termik bozunmasının ara ve son ürünlerinin toz X ray analizinden bromobenzoatın susuzlaşmasının ilk aşaması yapı değişikliğiyle izlenir.



Şekil 11. $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$, $\text{Ni}(\text{p-FC}_6\text{H}_4\text{COO})_2$, $\text{Ni}(\text{p-ClC}_6\text{H}_4\text{COO})_2$, $\text{Ni}(\text{p-BrC}_6\text{H}_4\text{COO})_2$, $\text{Ni}(\text{p-IC}_6\text{H}_4\text{COO})_2$ diffraktogramları.

Benzer bir durum nikel(II) kloro- ve iyodobenzoatlarda da görülmektedir. Bu da bu komplekslerdeki iki su molekülünün koordinasyon dışında olduğunu aklı getirir. Düşük dehidratasyon sıcaklığı (65–70°C) bu fikri destekler. 110–120°C’de susuzlaşmanın ikinci aşamasında kristal yapısını derinden değiştirir. Nikel benzoat ve florobenzoat kristallohidratlarının susuzlaşması da (120–130°C) yapı değişikliği ile sonuçlanır. Şekil 11’de 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.

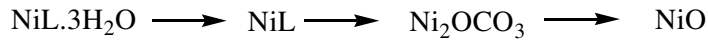
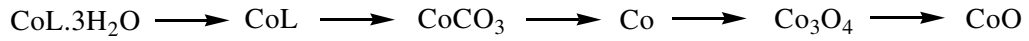
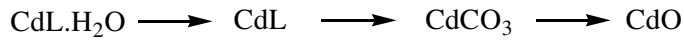
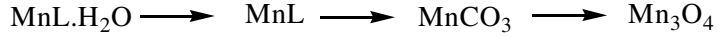


Su, etanol çözeltilisinde (50/50) komplekslerin kararlılık sabitleri ölçülmüştür [46].

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 piklerle 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 etkiye vardır. Skandiyum(III) kompleksleri iki basamakta bozunurlar. İlk basamakta 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 [47].

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 basamakta (Co, Cd, Ni, Zn, Mn) veya iki basamakta (Cu) susuzlaşır ve gelecek susuz kompleksleri karbonatlar (Mn, Cd), oksokarbonatlar (Ni) veya serbest metal (Co) ara

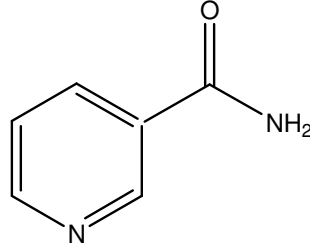
ürünü direkt olarak oksitlere (Cu, Zn) veya karbonata ve serbest metale (Co) bozunurlar. Mn (II), Co (II), Ni (II) ve Cu (II)'nin paramanyetik kompleksleri için manyetik momentler sırasıyla 5,92, 5,05, 3,36 ve 1,96 M.B.'dir. 4-metilftalik asit etanolde, suda, etil asetat ve asetonunda çözünen ve benzende ve kloroformda çözünmeyen kristalin bir katıdır. Nadir toprak elementlerinin 4-metilftalatları $Ln_2[CH_3C_6H_3(COO)_2] \cdot nH_2O$ genel formüllü katı olarak hazırlanmışlardır.



Mn(II) 4-metilftalatların termal bozunmaları yukarıdaki şekildedir [48].

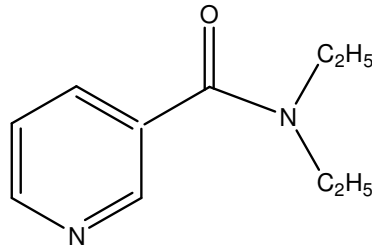
2. NİKOTİNAMİD VE N,N'-DİETİLNİKOTİNAMİD

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 [49].

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 Açidan 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 [50]. Aynı vitamin değerine sahip olan nikotinic asit ve nikotinamidin fiziksel ve kimyasal özellikleri uzun zamandır bilinmektedir [51].

B₃ ve PP vitamini olan nikotinamid suda çok kolay çözündüğünden vitamin fazlası böbreklerden atılır [52]. B vitaminleri olan nikotinamid, tiamin, riboflavin ve pantotenic asit biyolojik oksidasyon ve redüksiyon koenzimlerinin yapıtaşlarıdır. Nikotinamid de birçok koenzimin yapısının bir parçasını oluşturur [53].

Dokularda nikotinamid, nikotinamid adenin dinükleotid (NAD) ve nikotinamid adenin dinükleotid fosfat (NADP) şekillerinde bulunur (nikotinic asit şeklinde alınan vitamin önce amidine sonra ise koenzim şekline dönüştürülür) [52]. 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 [54]. En çok yer fıstığı ve bira mayasında bulunan nikotinamid ayrıca meyveler, tahıl, sebzeler, yeşil bitkiler, karaciğer ve böbrekte de zengince bulunur [50, 52, 55]. Kedilerin dışındaki memeliler, çoğu bakteri ve bitkiler bu vitamini triptofandan sentezleyebilirler [50, 55, 56]. Kanatlılar da bu vitamini triptofandan sentezleyebilirler [57]. Triptofanca fakir olan mısır bitkisi ile beslenen hayvanlarda B₃ vitamini eksikliği görülür ki, bunun sonucunda insanlarda *pallegra* hastalığı baş gösterir [58].

N,N'-dietilnikotinamid de tıpta solunum sisteminde teneffüs stimülatörü olarak kullanılmaktadır [59].

3. NİKOTİNAMİD VE *N,N'*-DİETİLNİKOTİNAMİD METAL KOMPLEKSLERİ

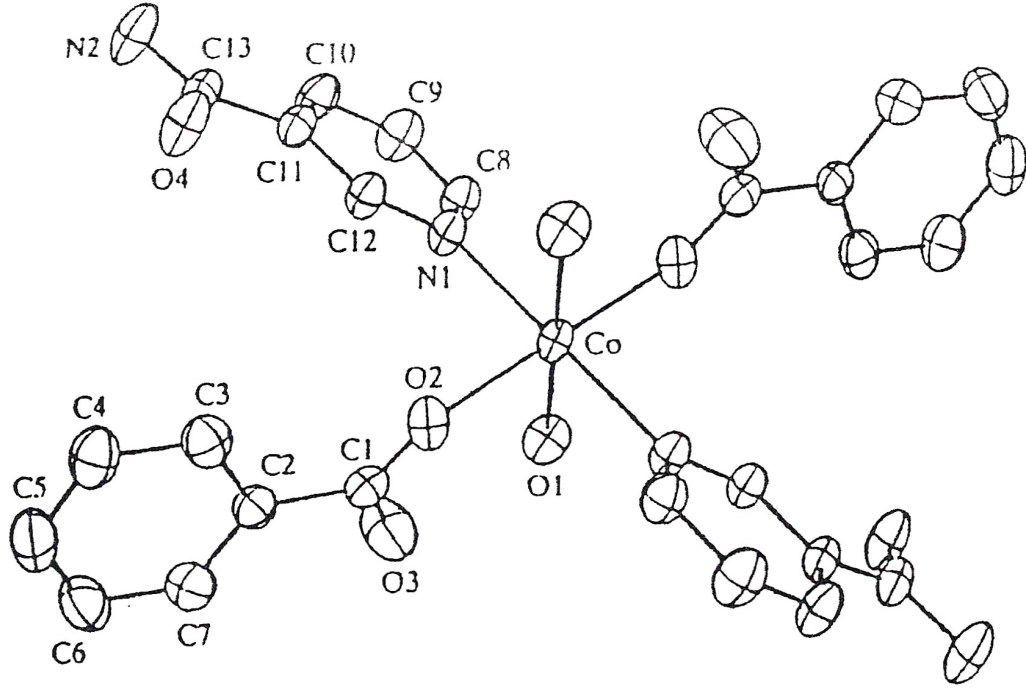
B₃ vitamini olarak görev yapan ve ilaç preparatlarında kullanılan nikotinamidin geçiş metalleriyle komplekslerinin çalışılması son dönemlerde önemini arttırmıştır [60]. Nikotinamidin bu metallerle yaptığı komplekslerin spektral olarak incelenmesi sonucu, onun monodentant özelliğe sahip olduğu anlaşılmıştır [61, 62, 63]. Nikotinamid ve *N,N'*-dietilnikotinamid, metal komplekslerinde aromatik halkada (piridin halkası) bulunan azot atomu üzerinden monodentant olarak koordinasyona dahil olduğu bilinmektedir [61, 64].

[Co(C₇H₅O₂)₂(C₆H₆N₂O)₂(H₂O)₂] bileşiği monomerik olup simetri merkezli bir kobalt kompleksidir.

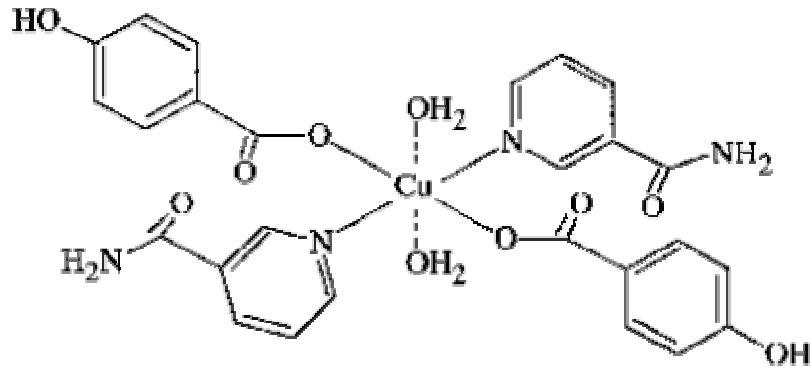
Nikotinamid; [Co(C₇H₅O₃)₂(C₆H₆N₂O)(H₂O)₂] [65], [Co(p-H₂NC₆H₄COO)₂(C₆H₆N₂O)(H₂O)₄] [66], [Co(C₇H₄NO₄)₂(C₆H₆N₂O)₂(H₂O)₂] [67], [Cu(C₇H₅O₃)₂(C₆H₆N₂O)₂] [68], trans-[Cu(C₇H₃ClFO₂)₂(C₆H₆N₂O)₂] [69] formüllü arilkarboksilat komplekslerinin yapısına da yukarıdaki literatürde verdiğimiz şekilde piridin halkasındaki azot atomu üzerinden katılma göstermektedir. Komplekslerin yapıları genel olarak birbirinin benzeridir.

Metal formiyat ve asetatlarının nikotinamidle oluşturduğu komplekslerde de ligand olan nikotinamidin, piridin halkası üzerindeki hetero azot atomu vasıtasıyla monodentant olarak merkezi metal atomuyla bağ oluşturduğu gözlemlenmiştir [61, 64].

[Cu(HCOO)₂(C₆H₆N₂O)₂(H₂O)] [70, 71, 72, 73], [Cu₂(CH₃COO)₄(C₆H₆N₂O)₂(H₂O)₂] [74, 75, 76], [Zn(HCOO)₂(C₆H₆N₂O)₂(H₂O)₂] [77], [Cd(HCOO)₂(C₆H₆N₂O)₂(H₂O)₂] [78], [SbF₃(C₆H₆N₂O)₂] [79], [Zn(CH₃COO)₄(C₆H₆N₂O)₂] [80] kompleksleri incelenerek yapıları çözülmüştür. Ayrıca mangan ve nikel halojenürlerin de nikotinamid kompleksleri termik analiz yöntemiyle incelenmiştir [81, 82].



Şekil 12. $[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin xz düzlemine projeksiyonu [65].



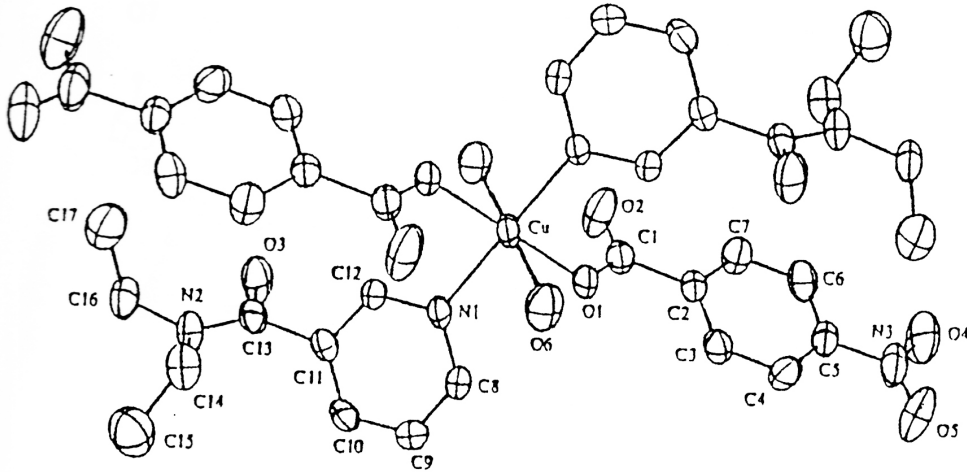
Şekil 13. $[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin yapısı [83].

Nikotinic 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 [84, 85].

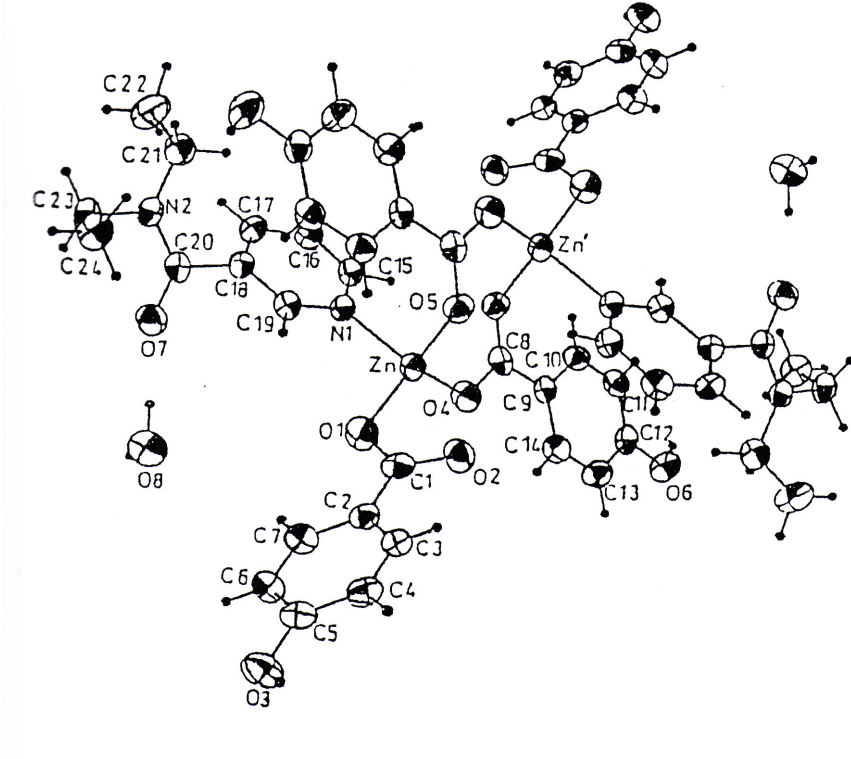
$[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ $[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2]$ molekül formüllerine sahip olan arilkarboksilat komplekslerinin yapıları incelendiğinde 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 [84, 85, 86].



Şekil 14. $[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_4\text{NO}_4)_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin *xz* düzleme projeksiyonu [84,85].

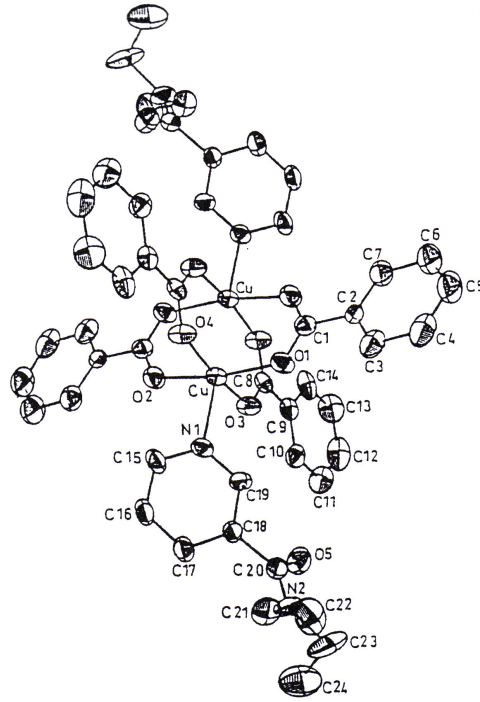
$[\text{Zn}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_4(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ formüllü iki çekirdekli simetri merkezli çinko kompleksi, dört benzoat ligandı ve köprü halinde birbirine bağlanmış ($\text{Zn}\dots\text{Zn}'$ 6,685 Å) iki adet çinko atomu içermektedir.

Her bir çinko atomu hafif bozunmuş tetrahedral koordinasyon geometrisiyle *N,N'*-dietilnikotinamid ligandından gelen azot ve üç ayrı oksijen atomu tarafından koordine olmuştur [87].



Şekil 15. $[\text{Zn}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_4(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin xz düzleme projeksiyonu [87].

$[\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_4(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2]$ formüllü bileşik kristallografikal simetri merkezli iki çekirdekli bir kompleks olup, 4 adet benzoat ligandı ile köprü oluşturmuş iki adet bakır atomu ev iki adet dietilnikotinamid ligandı içermektedir. Her bir bakır atomu etrafındaki en yakın dört oksijen atomu, *N,N'*-dietilnikotinamid ligandının piridin halkasındaki azot atomu tarafından kare-piramidal koordinasyona tamamlanmasıyla kare düzlem tertibinde biçimlenir [88].



Şekil 16. $[\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_4(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2]$ kompleksinin xz düzleme projeksiyonu [88].

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. Cl-Zn-N ve N-Zn-N açıları tetrahedrik değerlere yakındırlar. 105,5–109,8°. Cl-Zn-Cl açısı ise bir o kadar büyümüştür (119,8). DENA moleküllerinin geometrilerinde fazla fark görülmemektedir. Her iki piridin halkası düzlemseldir. Ama atomları ortalama düzlemden yeterince sapmaktadırlar (0,1-0,2 Å). Piridin halkalarıyla C=O düzlemleri arasındaki açılar 49 ve 86°'dir. $\text{C}_{\text{karbonil}}$ 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 sp^3 hibritleşmesinin olmadığı ve N-C_{karbonil} bağı kuvvetlendirilen π-karşılıklı etkileşmenin göstergesidir [89].

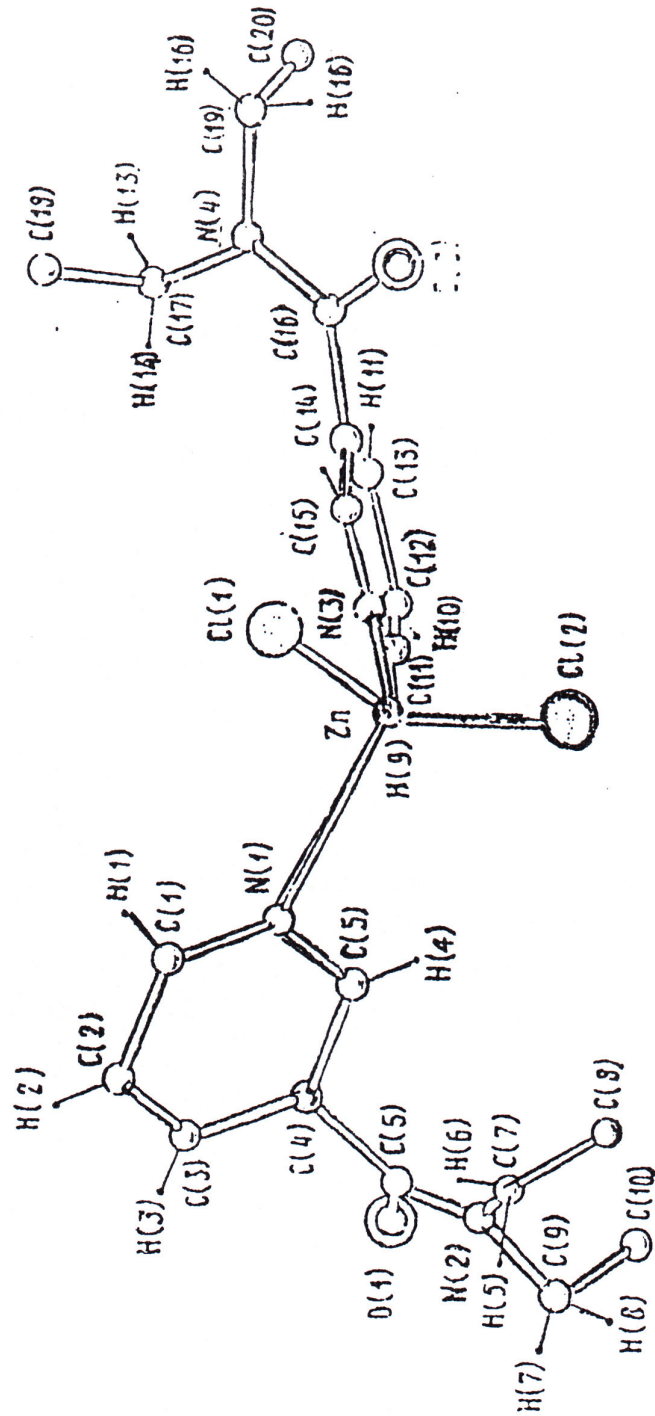
ZnI₂(DENA)₂ komplekslerinin kristal yapısı klor analogunun yapısına benzemektedir. Kristal yapı birimleri kristallografik 2 ekseninde yerleşen monomerik kompleks molekülleridirler. Zn atomu deforme olunmuş tetrahedronun köşelerinde yerleşen iki iyot ve iki adet monodentant DENA molekülünün N_{piridin} 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 açı deformasyonları I-Zn-I açısının 120,89°'ye dek büyümesi ve N-Zn-N açısının 95,6°'ye dek küçülmesi molekül içi I··I itme kuvvetleriyle izah edilebilir. I··I mesafesi 4,426 Å iyodun iyon yarıçapının (4,40 Å) iki katına yakındır. DENA molekülünün geometrik parametreleri önceki komplekslerde bulunan değerlere yakındır. C_{karbonil} atomuna bağlı atomlar hakkında aynı şeyi söylemek mümkündür (bağ açıları toplamı 360°- sp^2 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 düzlemlerle C_{halka}-N_{amid} bağı boyunca dönme açısı 4,2 (Cl analogunda 10,8 ve 7,5) [90].

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

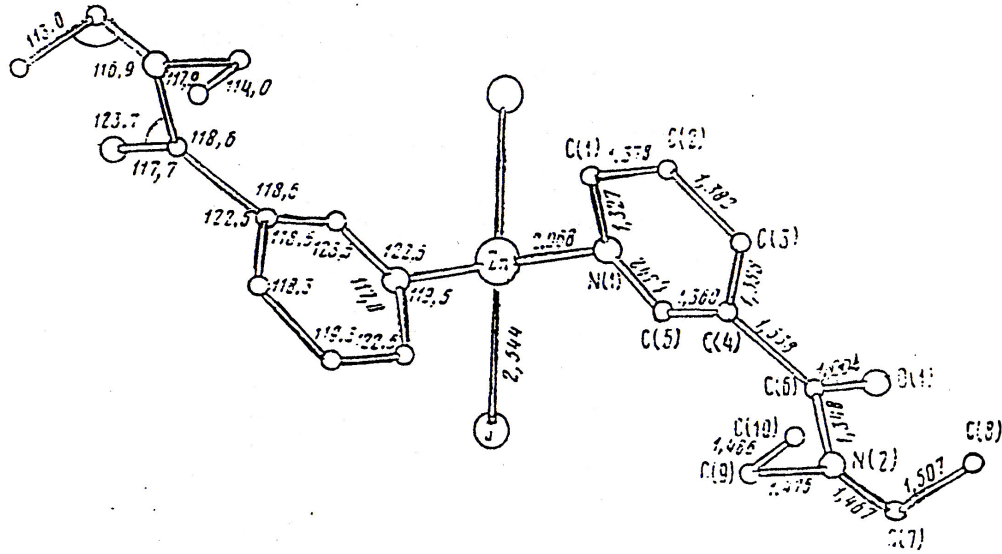
değildir. Karşı uçlarında N_{py} ($\Delta = +0,021 \text{ \AA}$) ve $C_{karbonil}$ ($\Delta = +0,012 \text{ \AA}$)'e bağlı atomlar bir düzlem üzerindedir. N_{amid} 'e bağlı atomlarda ise düzlemden sapmalar vardır. N_{amid} 'in ortalama düzlemi $C_{karbonil}$ düzlemiyle $8,1^\circ$ oluşturur. Piridin 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 ($N_{amid}-C_{karbonil}$ $1,341(6) \text{ \AA}$, $N_{amid}-C_{etil}$ $1,45886) \text{ \AA}$ ve $1,478(7) \text{ \AA}$ literatürdeki uygun değerlere uyum sağlamaktadırlar [91].

$Zn(DENA)_2(NCS)_2(H_2O)_2$ bileşiğinin kristal yapısı su moleküllerinin oluşturdukları hidrojen bağları vasıtasıyla birbirine bağlanan oktaedrik komplekslerden ibarettir. Koordinasyon polihedronu simetri merkezine sahiptir. Köşelerinde trans pozisyonunda N_{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-O bağı ($2,129 \text{ \AA}$) hekzaaquaçinko katyonundaki ($2,064-2,130 \text{ \AA}$ aralığında değişen) bağ uzunluklarıyla mukayese edilebilir. Burada bu bağı zayıf olduğu kanaatine varılır [92].

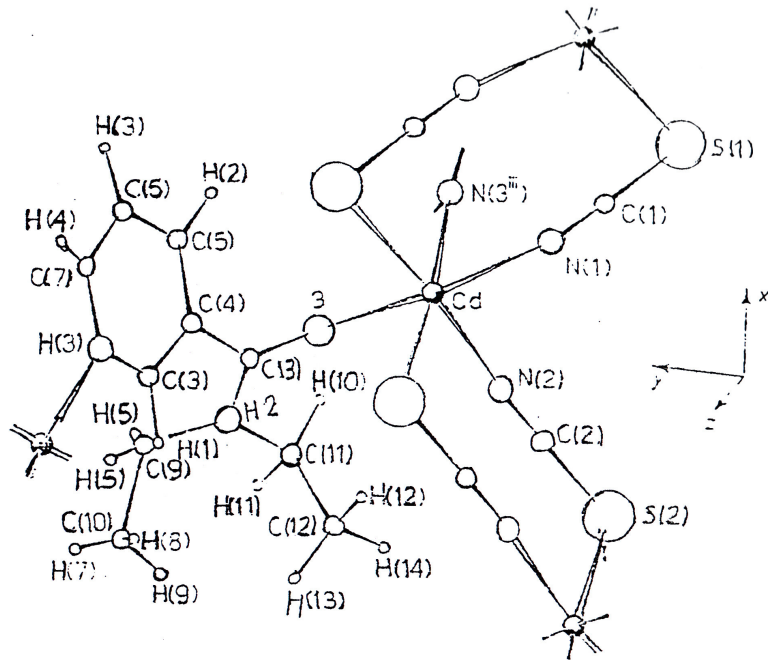
Sergenko ve arkadaşları kadmiyum asetatın DENA kompleksinin kristal yapısını çözmüşlerdir. Kristalin yapısı monomerdur. Kompleksin simetri merkezi vardır ve metal-ligand mesafeleri de standart değerlerden pratik olarak pek farklı değildir. Piridin halkaları düzlemseldirler. $C_{py}-C_{karbonil}$ ve $C_{karbonil}-N_{amid}$ bağları etrafındaki açıları uygun olarak $54,19^\circ$ ve $7,42^\circ$ dirler. Yapıda ilgi çekici özellik koordine olunmuş H_2O molekülünün asetat grubunun oksijen atomlarından oluşturduğu molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarıdır. O...O bağ uzunluklarının yakın olmasına ($2,640$ ve $2,678 \text{ \AA}$) rağmen molekül içi bağ zayıftır ve eğilmiştir (O...H $2,1 \text{ \AA}$ ve O...H...O açısı 132°). Moleküller arası bağ ise doğrusal olup, yeterince serttir (O...H $1,8 \text{ \AA}$ ve O...H...O açısı 165°) [93].



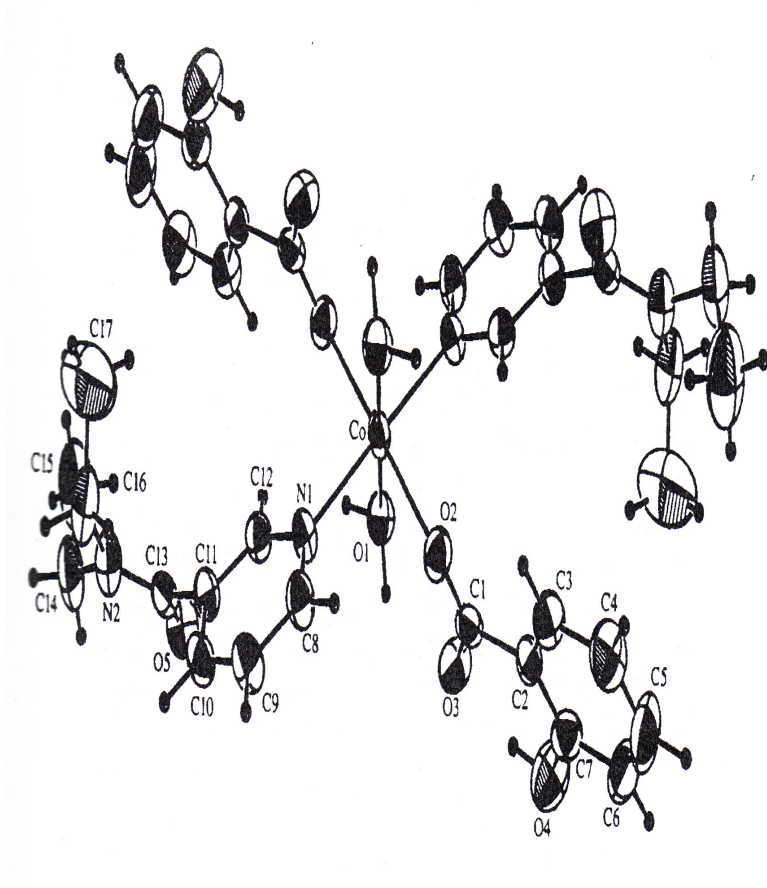
Şekil 17. ZnCl₂ (DENA)₂ kompleksinin molekül yapısı [89]



Şekil 18. $ZnI_2(DENA)_2$ kompleksinin molekül yapısı [90]



Şekil 19. $Cd(DENA)(NSC)_2$ kompleksinin molekül yapısı [91]



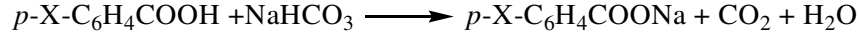
Şekil 22. Diaquabis (N,N'-dietilnikotinamid-N¹)bis-(2-hidroksibenzoat-O)kobalt (II) kompleksinin molekül yapısı [84, 84].

5. MATERYAL VE METOD

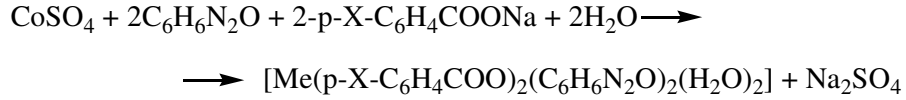
5.1. Sentez

Komplekslerin sentezinde, Merck kobalt(II) sülfat ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), sodyum bikarbonat, *p*-florobenzoik asit, *p*-klorobenzoik asit, *p*-bromobenzoik asit, *p*-iyodobenzoik asit, nikotinamid ve N,N'-dietilnikotinamid "Darmitsa" Eczacılık Birliği'nin (Kiev, Ukrayna) üretimi %25'lik DENA çözeltisi (Kordiamin) kapsüllerinden kullanılmıştır.

Sodyum *p*-halojenobenzoatların eldesi için 0,02 mol *p*-halojenobenzoik asitler, 0,02 mol sodyum bikarbonatın sudaki çözeltisi ile reaksiyona sokuldu. Tepkime esnasında oluşan karbondioksit ortamdan tamamen uzaklaşmaya kadar karıştırıldı.

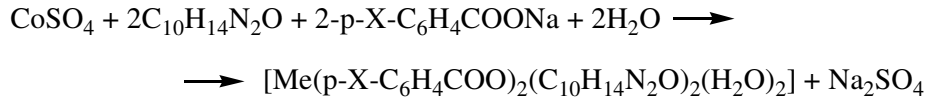


Kobalt(II) *p*-halojenobenzoatların nikotinamid ligandlı kompleksleri aşağıdaki gibi sentezlendi:



Bir beherde 0,01 mol kobalt(II) sülfatın sudaki çözeltisi 0,02 mol nikotinamidin sudaki çözeltisi ile karıştırıldı. Oluşan karışımın üzerine de daha önceden hazırlanan 0,02 mol sodyum *p*-halojenobenzoat çözeltileri ilave edildi.

Kobalt(II) *p*-halojenobenzoatların N,N'-dietilnikotinamid ligandlı kompleksleri aşağıdaki gibi sentezlendi:



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

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

Komplekslerin bileşimleri ve yapıları aşağıdaki metotlar kullanılarak incelendi.

5.2. Metot

5.2.1. Elemental Analiz

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

5.2.2. Infrared Spektrum

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

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

5.2.3. Termik Analiz

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

Komplekslerin termik kararlılıklarında, uçan ve kalan parçalanma ürünlerinden gitmek vasıtasıyla stokiyometrinin belirlenmesinde termogravimetri (TG) kullanılmaktadır. TG analizi bozunmalar sonucu oluşan katı ara ürünlerin termik kararlılıkları için de kullanılır. Bozunma ürünlerinin tespit edilmesiyle komplekslerin bozunma mekanizmaları tahmin edilebilir. TG sonuçları ve bunlara karşılık gelen DTG eğrileri komplekslerin bozunma kinetiklerinin belirlenmesinde önemli derecede rol oynar.

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

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

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

Termik analiz eğrilerinin alındığı şartlar:

Referans: Sinterleşmiş 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. Elemental Analiz

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

Çizelge 1. Komplekslerin elemental analiz verileri.

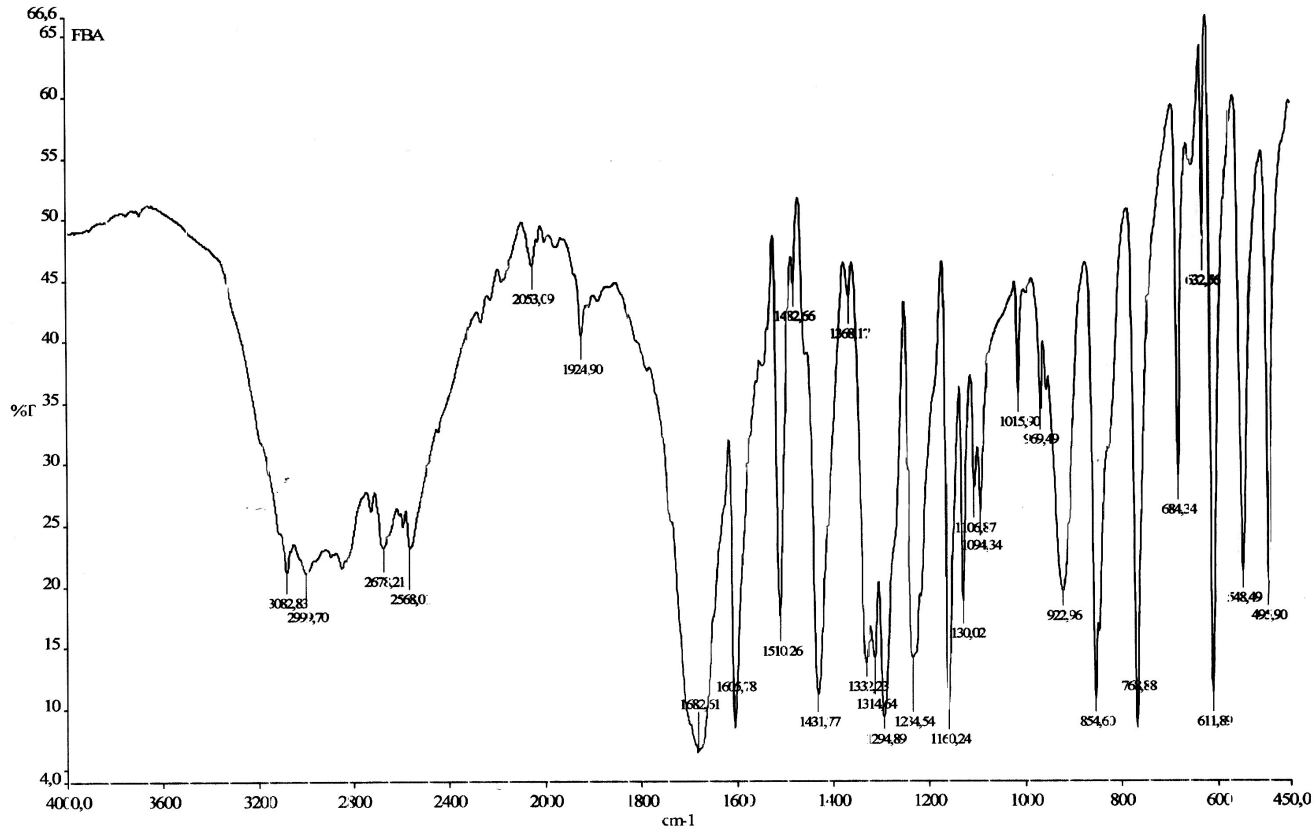
KOMPLEKSLER	%C		%H		%N	
	Deneyssel	Teorik	Deneyssel	Teorik	Deneyssel	Teorik
CoFBA-NA	50,73	50,57	4,01	3,89	9,37	9,10
CoCIBA-NA	48,16	48,00	4,02	3,70	8,66	8,62
CoBrBA-NA	42,56	42,22	2,95	3,24	7,83-	7,80
CoIBA-NA	28,27		1,63		0,07	
CoFBA-DENA	56,08	55,97	4,87	5,58	8,70	7,58
CoCIBA-DENA	52,71	53,54	4,48	5,51	7,88	7,35
CoBrBA-DENA	48,26	47,95	4,22	4,70	7,00	6,58
CoIBA-DENA	43,44	43,18	3,52	4,23	7,00	6,10

6.2. Infrared Spektrum

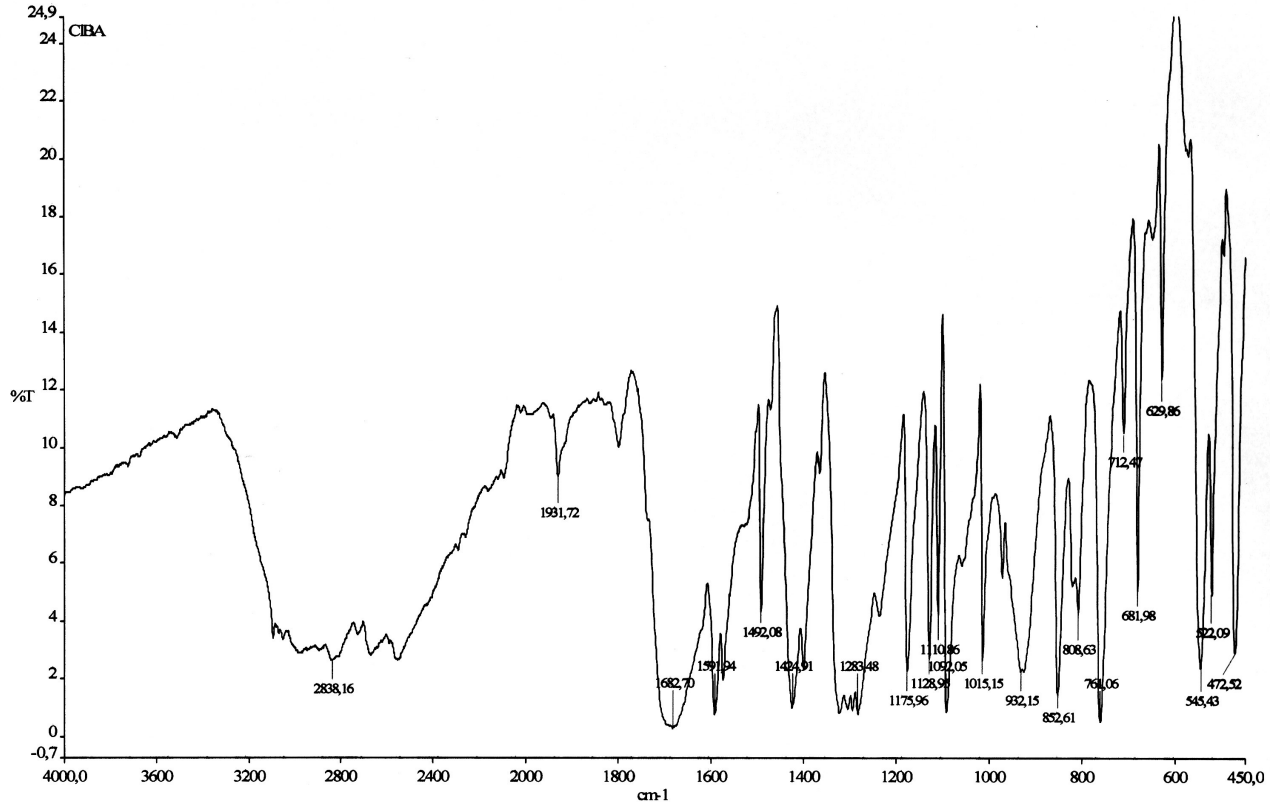
p-halohenobenzoik asidlerin ve sentezlenen komplekslerin infrared spektrumları Şekil 23-33’de verilmiştir.

6.3. Termik Analiz

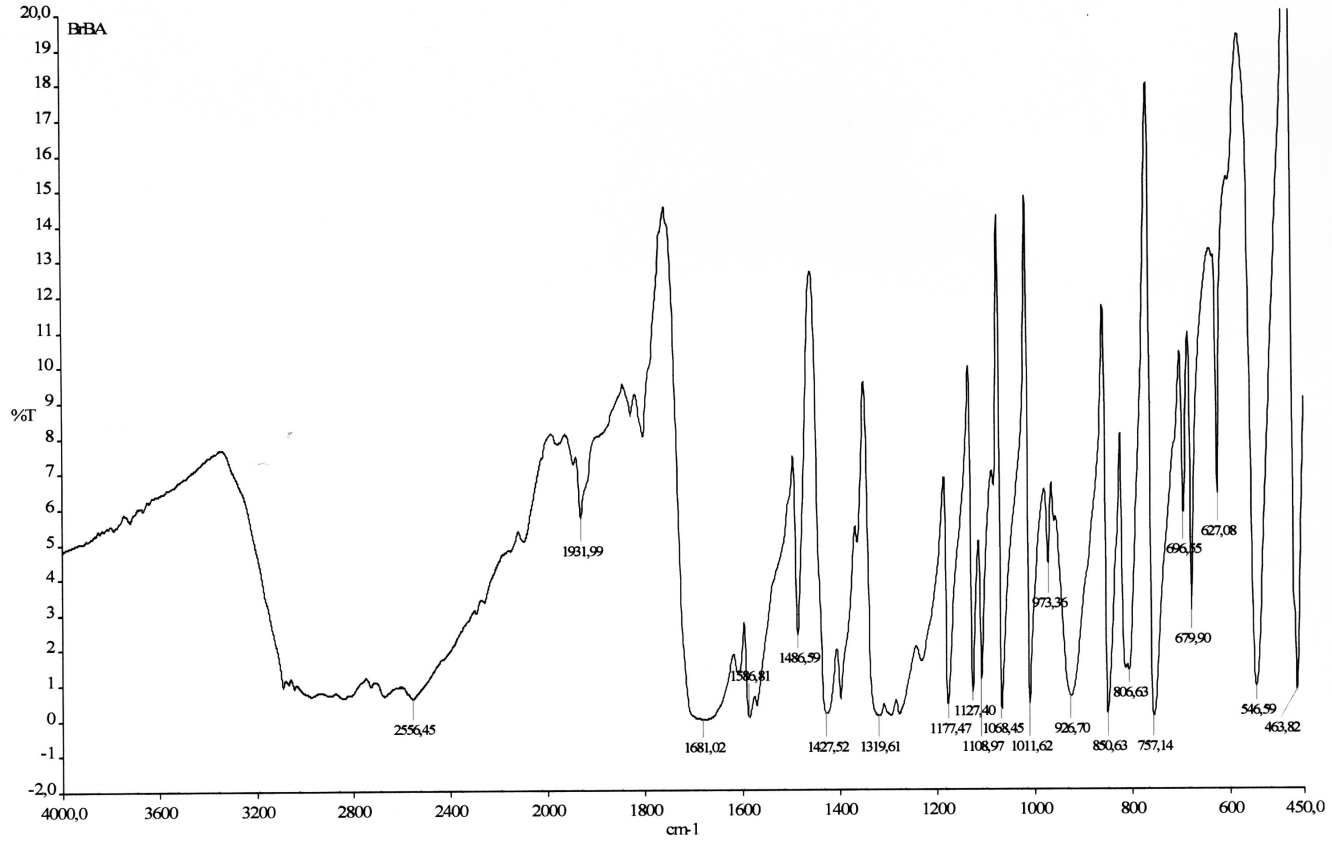
Komplekslerin termik analiz eğrileri Şekil 23- 44’de verilirken, termik analiz verileri kısaca Çizelge 2-8’de özetlenmiştir.



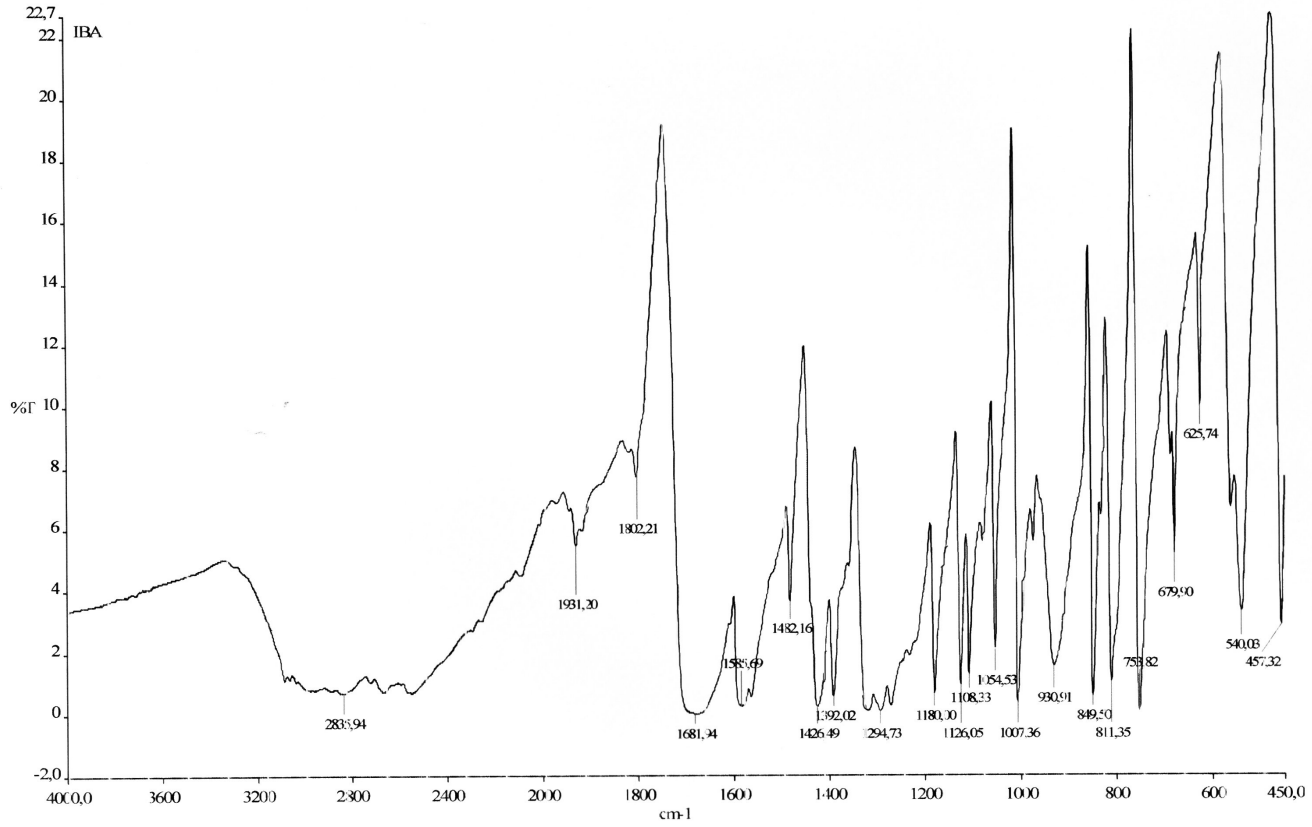
Şekil 23. p-florobenzoik asidin IR spektrumu



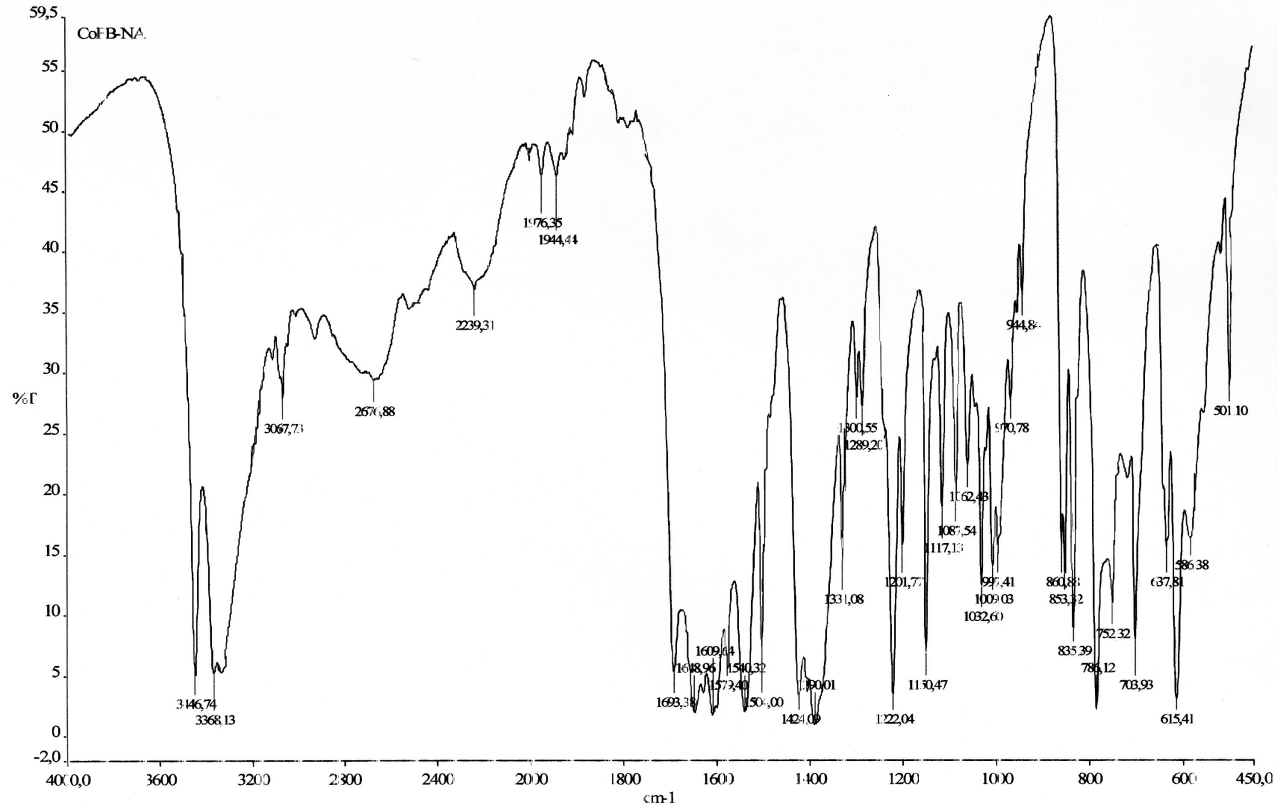
Şekil 24. p-klorobenzoik asidin IR spektrumu



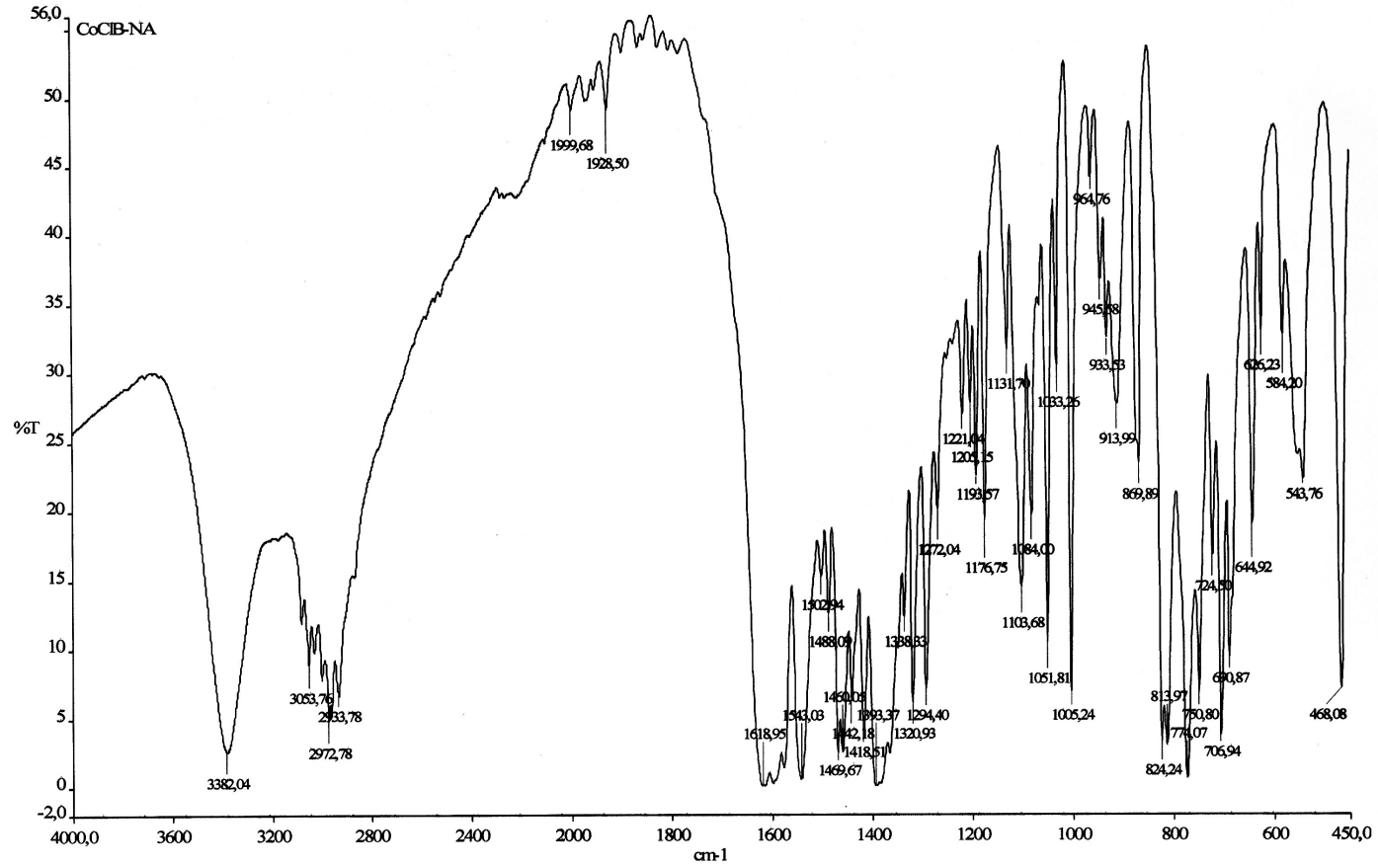
Şekil 25. p-bromobenzoik asidin IR spektrumu



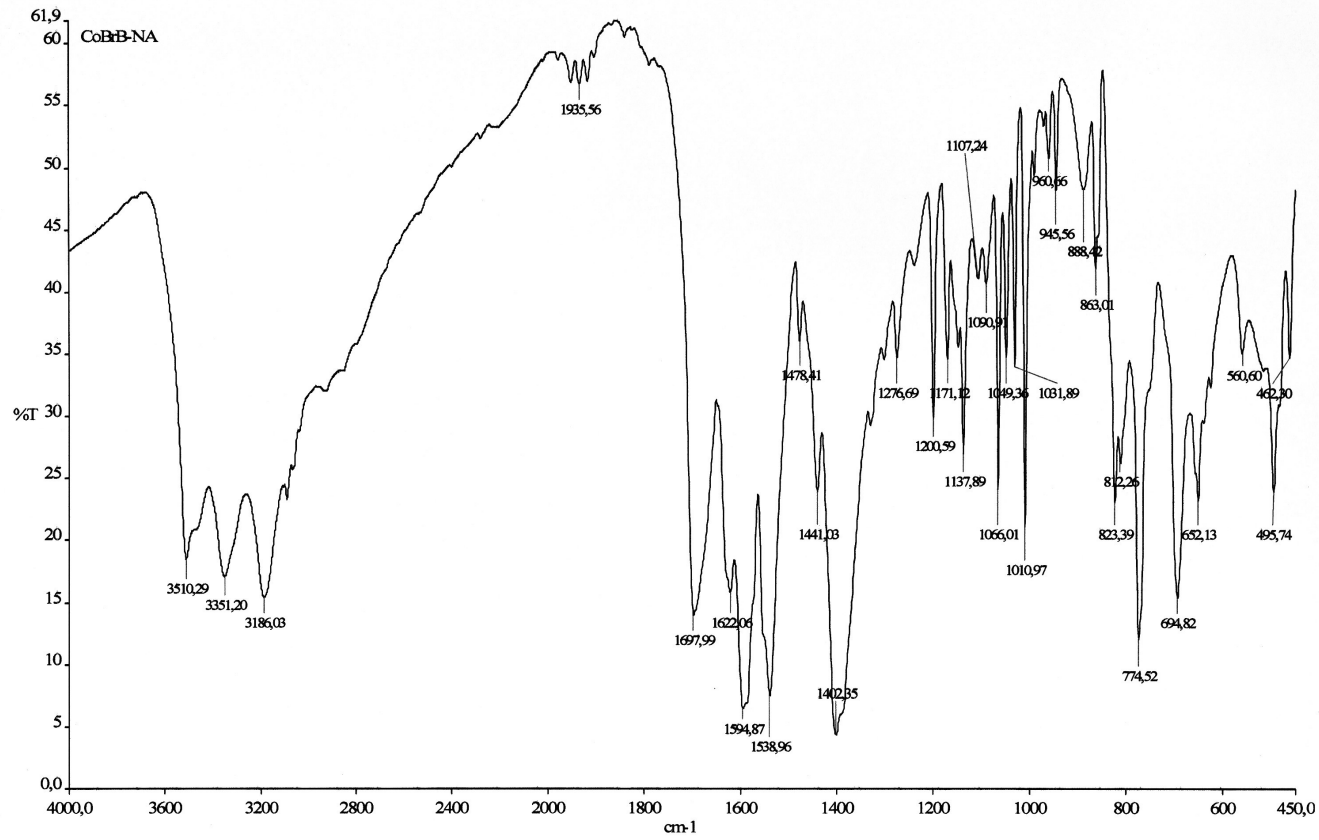
Şekil 26. p-iyodobenzoik asidin IR spektrumu



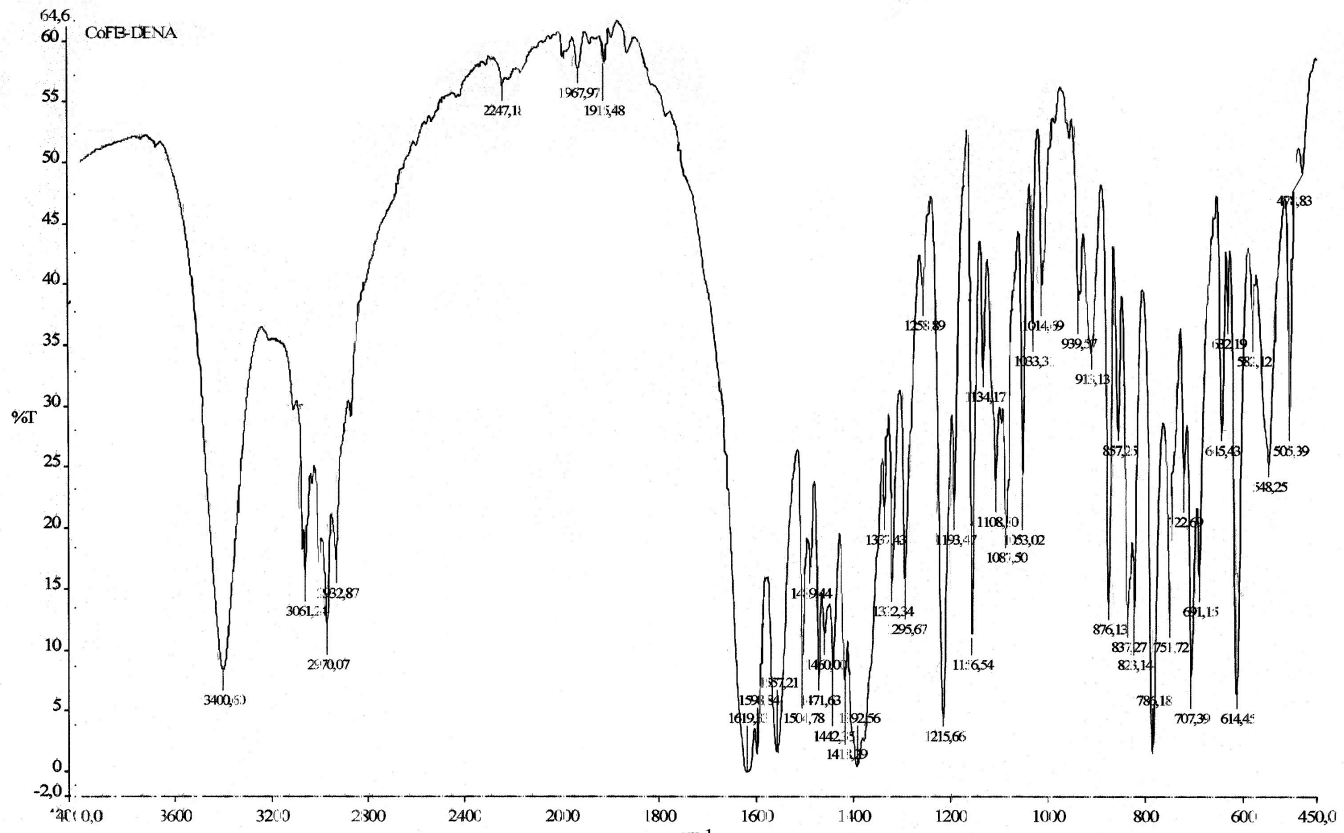
Şekil 27. $\text{Co}(p\text{-F-C}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR spektrumu



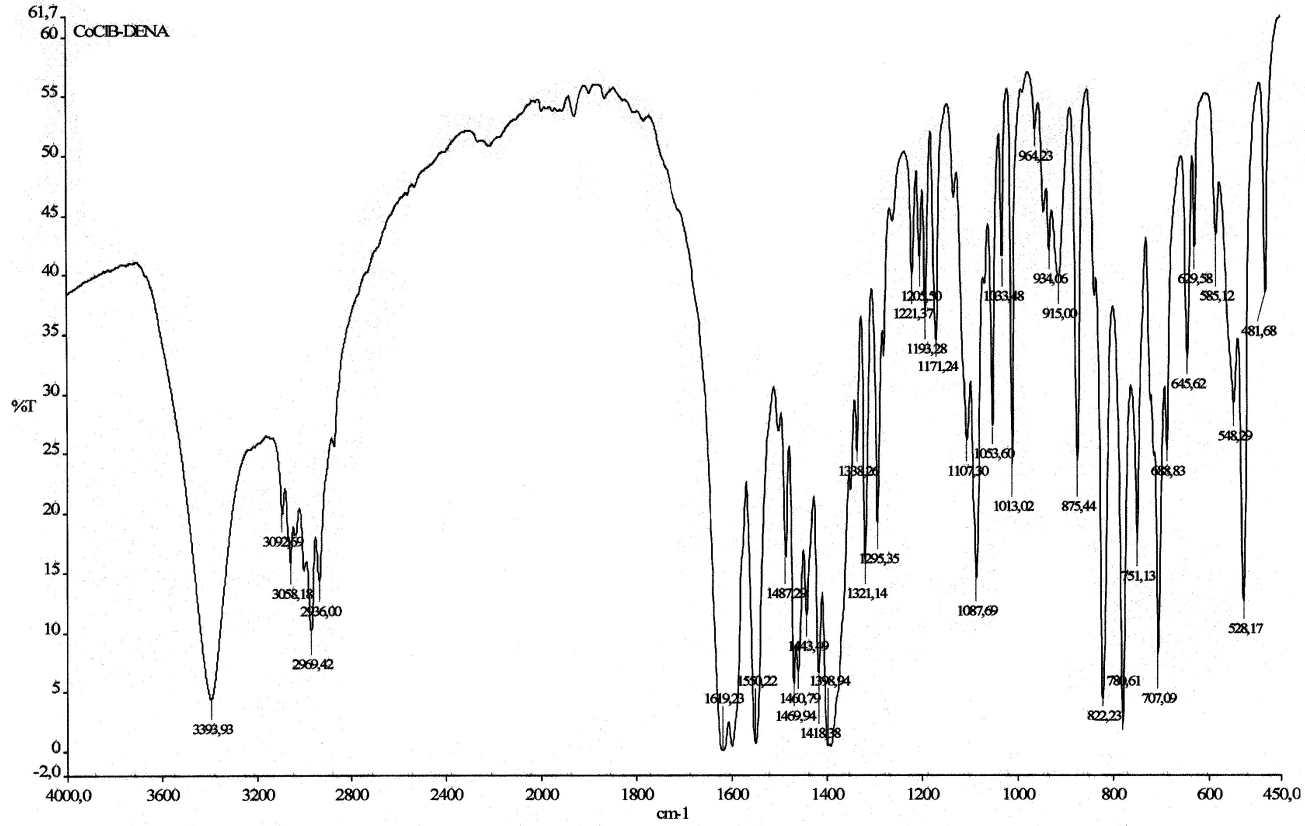
Şekil 28. $\text{Co}(p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR spektrumu



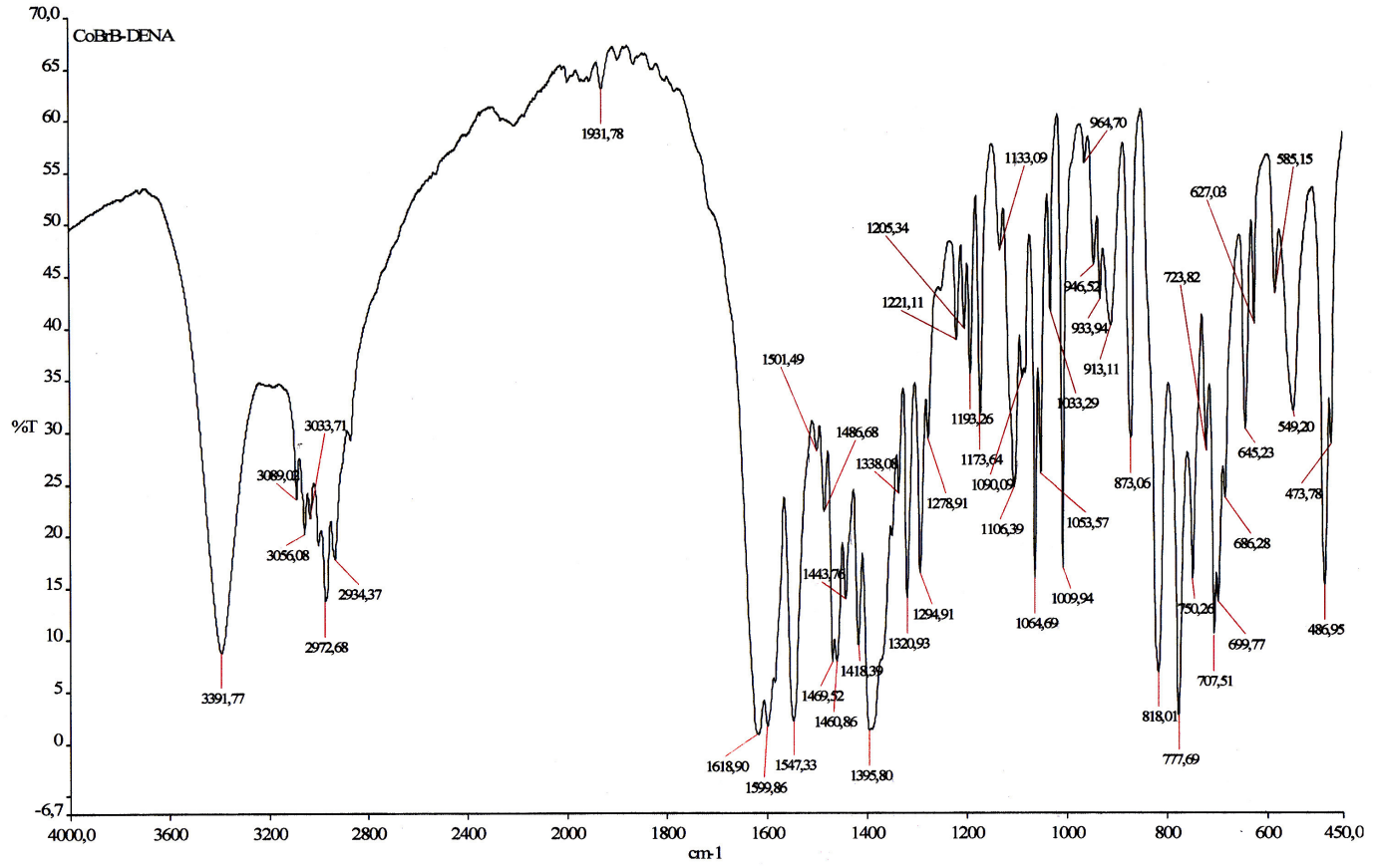
Şekil 29. $\text{Co}(p\text{-Br-C}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR spektrumu



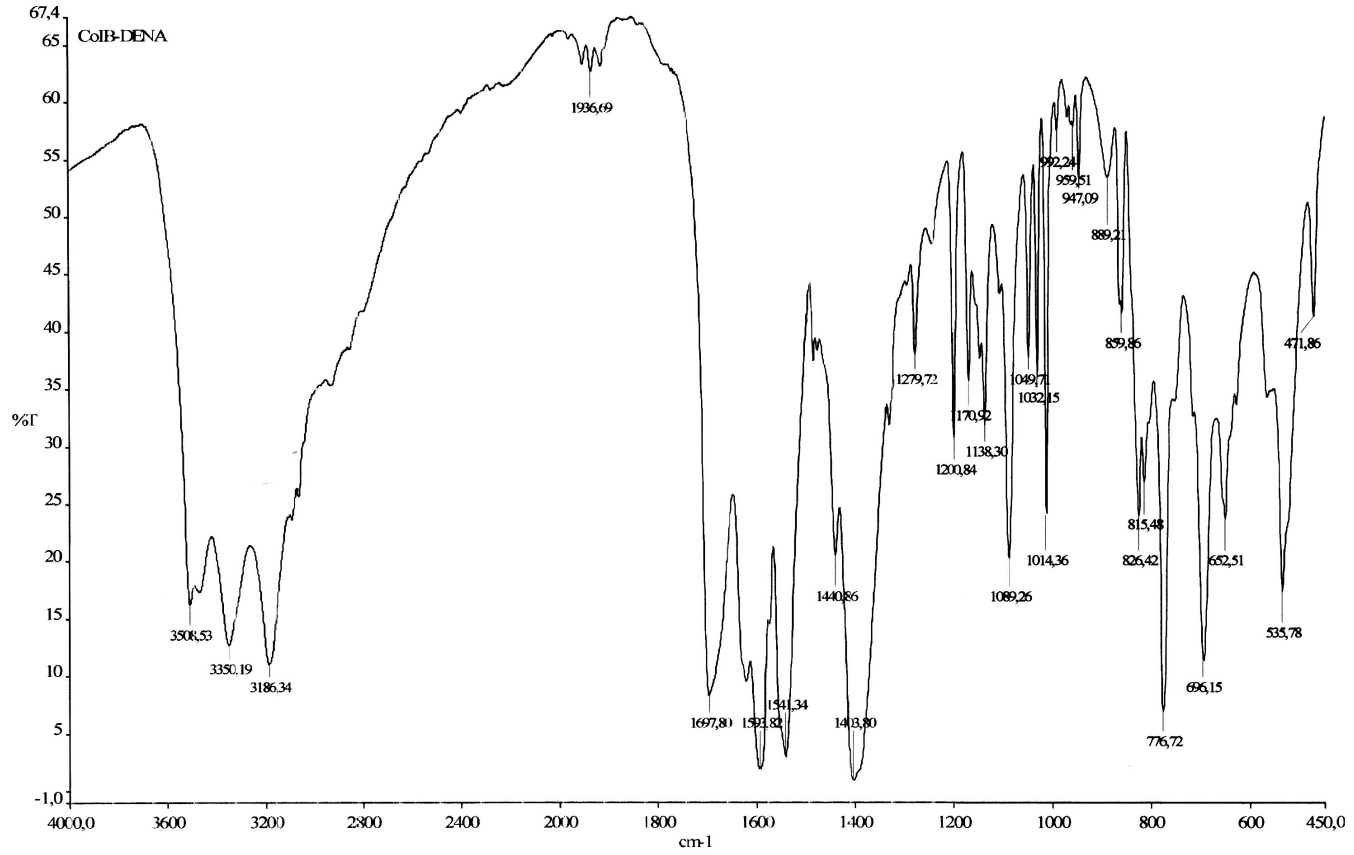
Şekil 30. $\text{Co}(p\text{-F-C}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR spektrumu



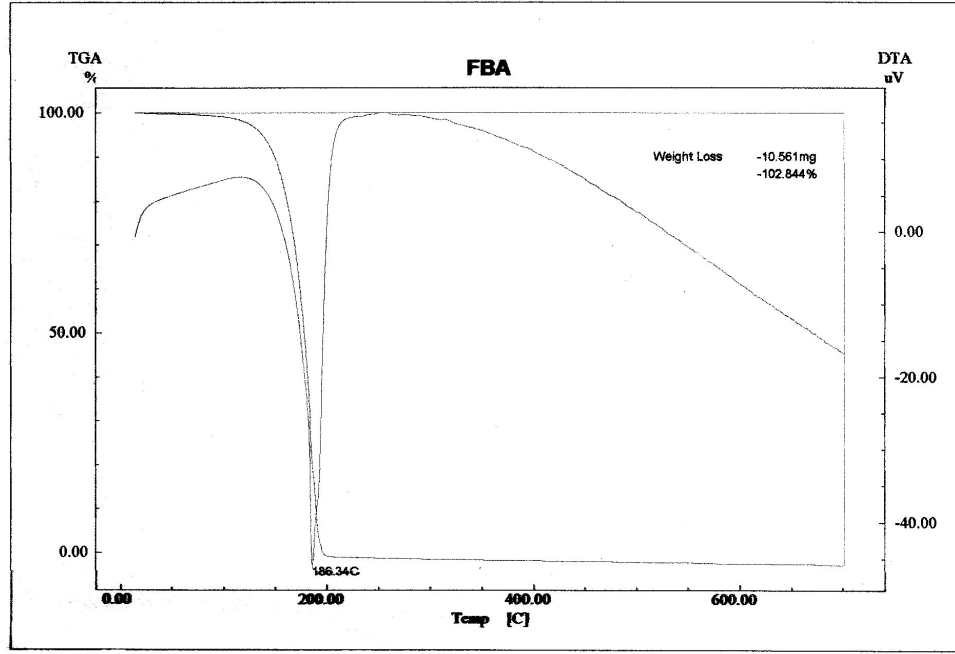
Şekil 31. $\text{Co}(p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR spektrumu



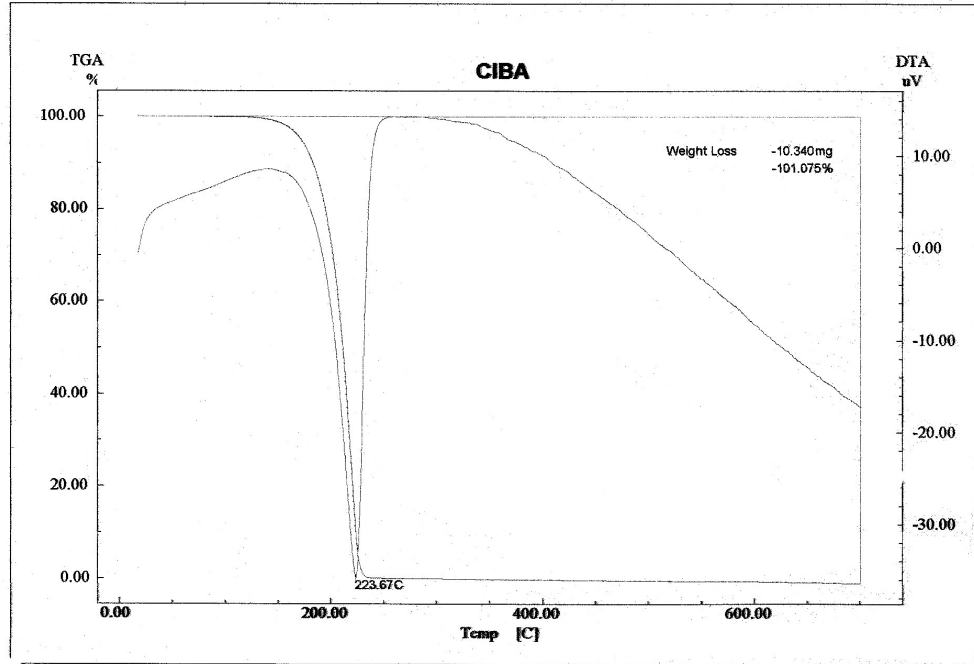
Şekil 32. $\text{Co}(p\text{-Br-C}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR spektrumu



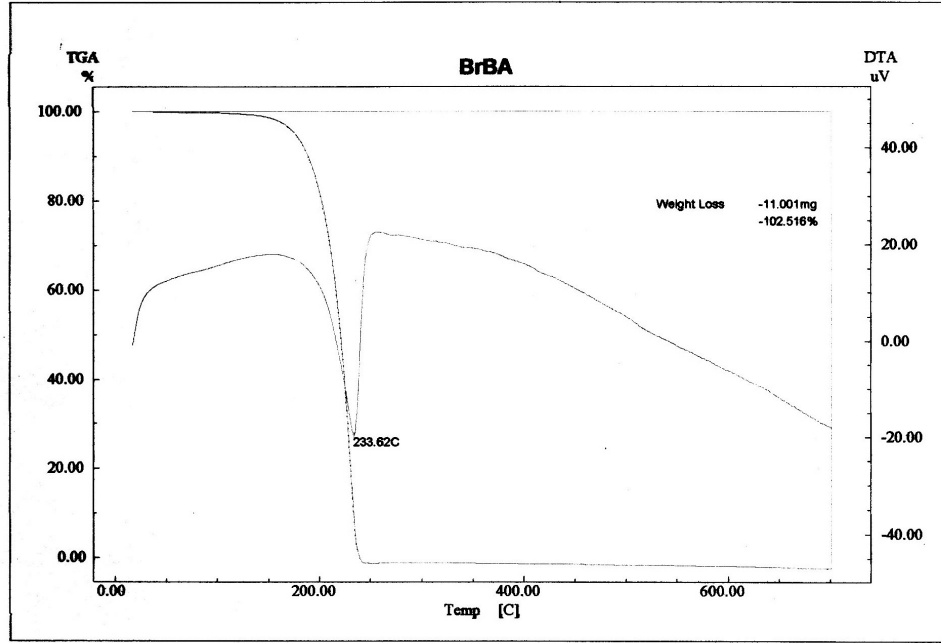
Şekil 33. $\text{Co}(p\text{-I-C}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot (\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin IR spektrumu



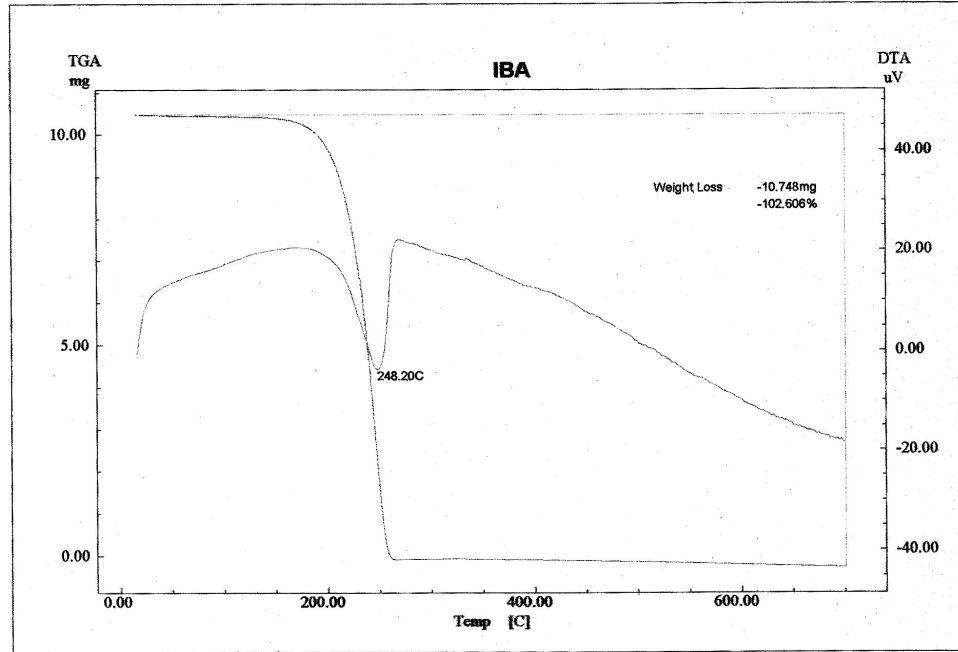
Şekil 34. p-florobenzoik asidin TG-DTG-DTA eğrileri



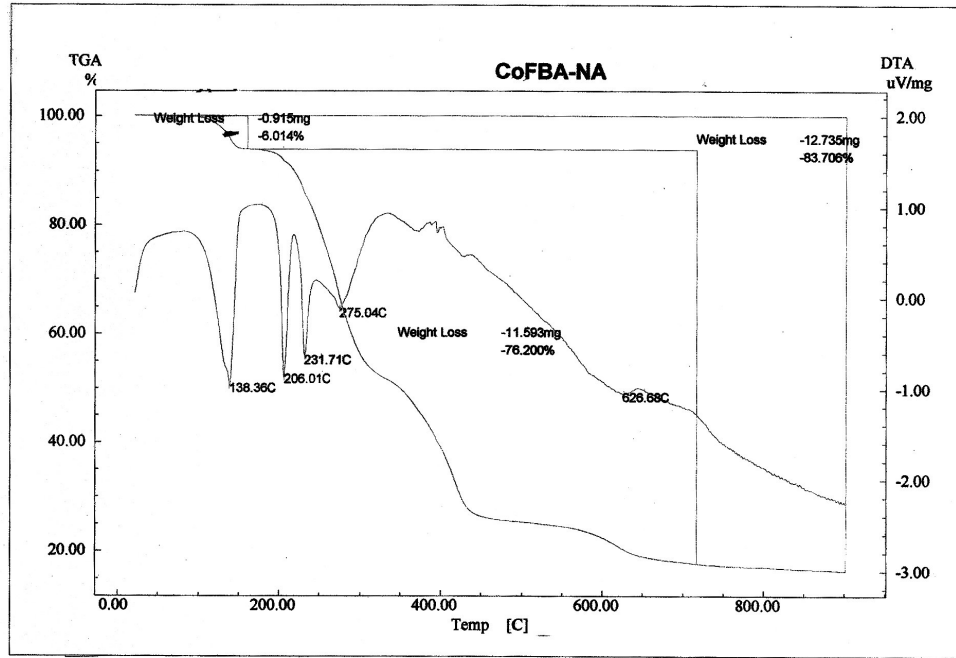
Şekil 35. p-klorobenzoik asidinkompleksinin TG-DTG-DTA eğrileri



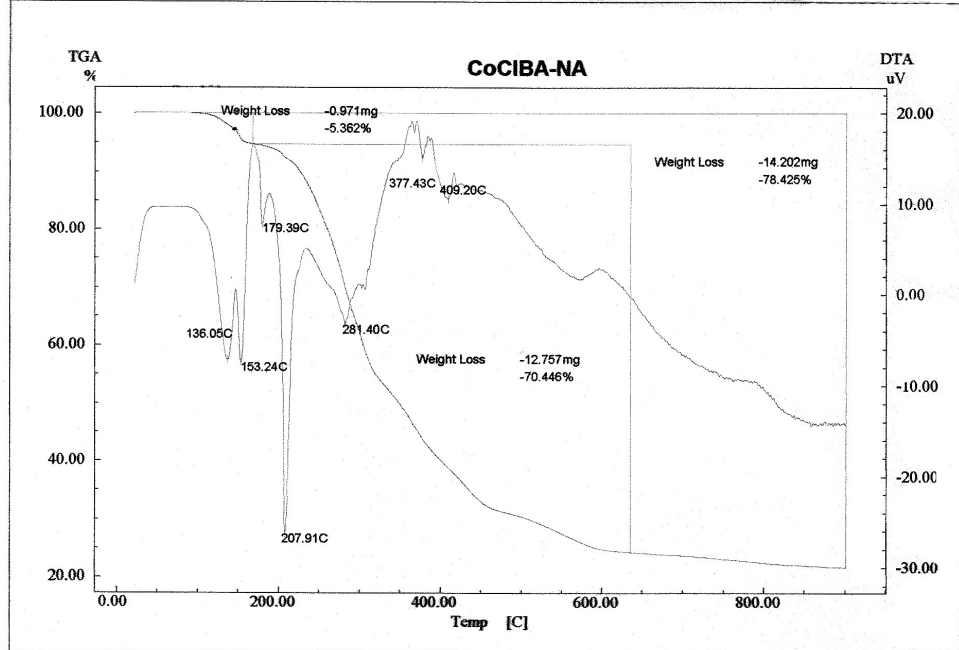
Şekil 36. p-bromobenzoik asidin TG-DTG-DTA eğrileri



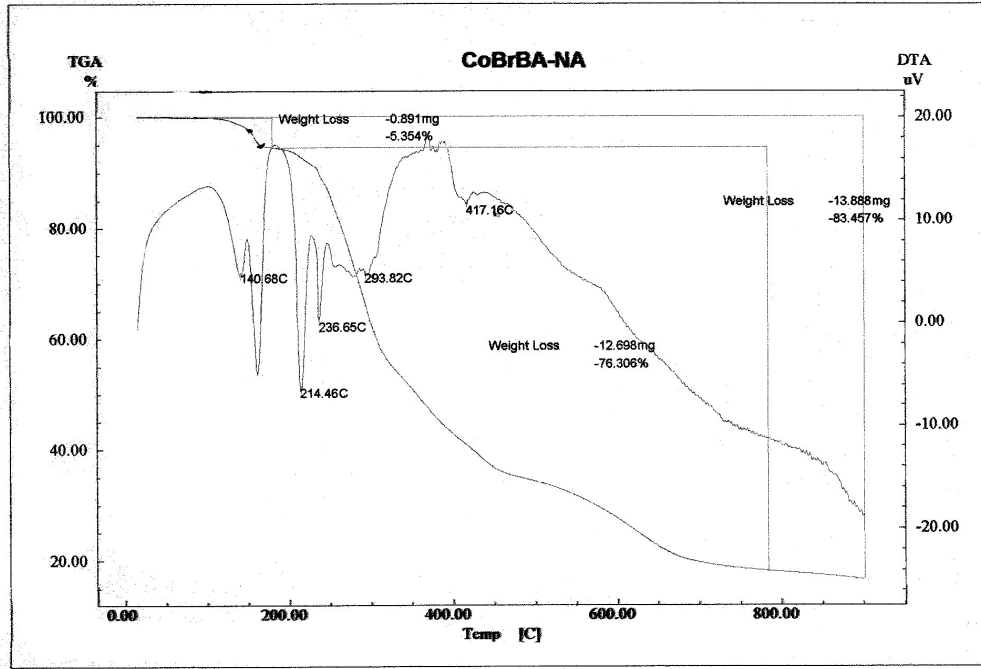
Şekil 37. p-iyodobenzoik asidin TG-DTG-DTA eğrileri



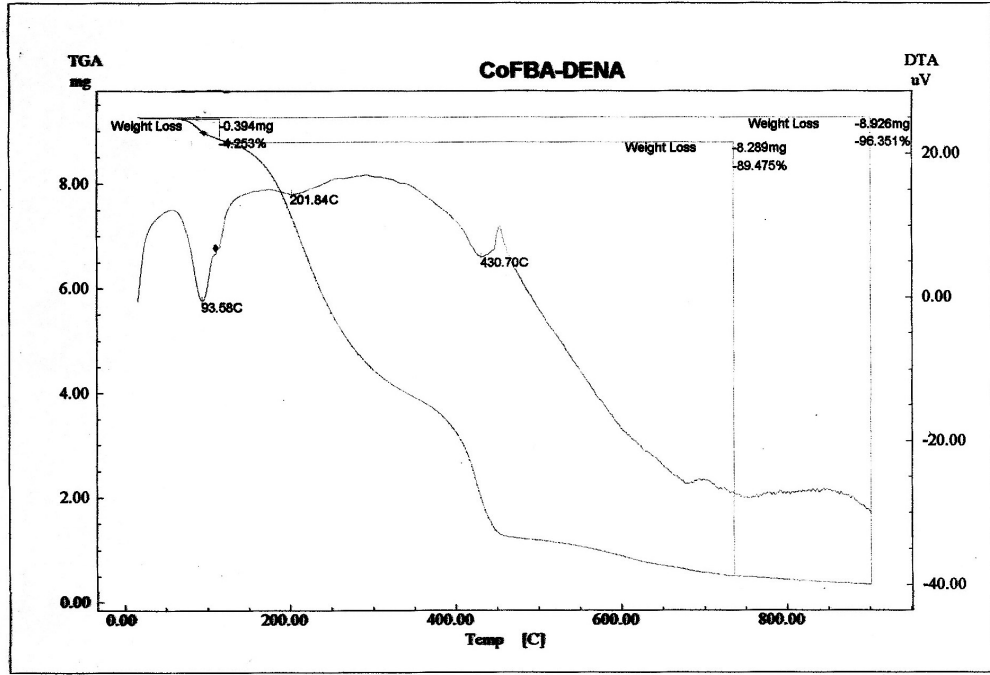
Şekil 38. $\text{Co}(p\text{-F-C}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin TG-DTG-DTA eğrileri



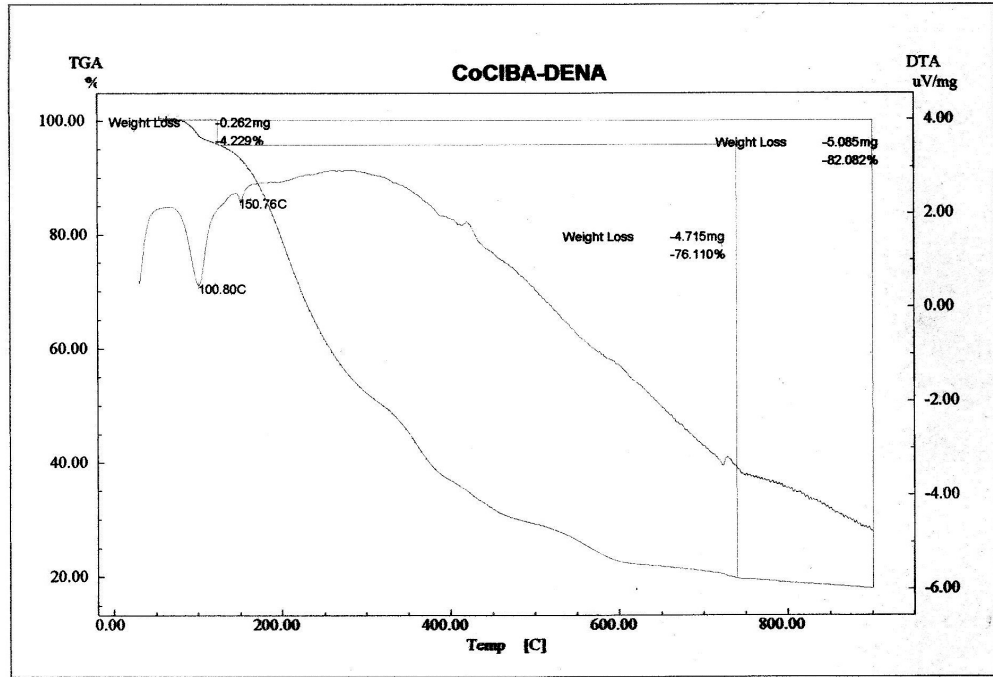
Şekil 39. $\text{Co}(p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin TG-DTG-DTA eğrileri



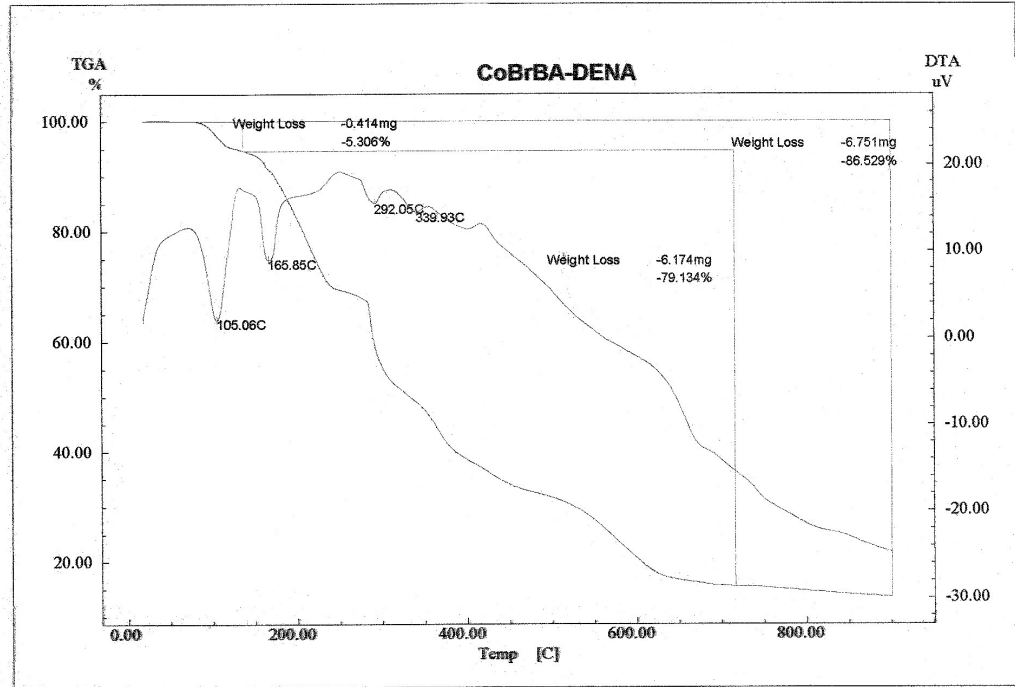
Şekil 40. $\text{Co}(p\text{-Br-C}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin TG-DTG-DTA eğrileri



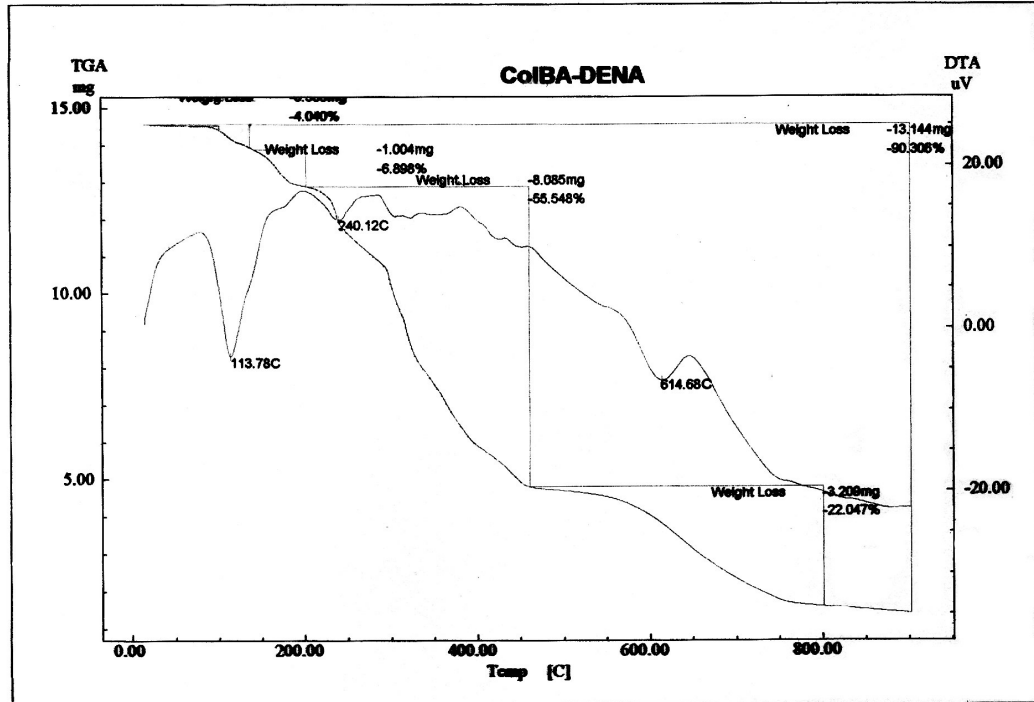
Şekil 41. $\text{Co}(p\text{-F-C}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin TG-DTG-DTA eğrileri



Şekil 42. $\text{Co}(p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin TG-DTG-DTA eğrileri



Şekil 43. $\text{Co}(p\text{-Br-C}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin TG-DTG-DTA eğrileri.



Şekil 44. $\text{Co}(p\text{-I-C}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin TG-DTG-DTA eğrileri

Çizelge 2. $\text{Co}(p\text{-F-C}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin termik analiz verileri

<i>Bileşik</i>	<i>Sıcaklık Aralığı °C</i>	<i>Max.Boz.Sıc. °C DTG max.</i>	<i>Uzaklaşan Grup</i>	<i>Ağırlık Kaybı % Deneysel – Teorik</i>	<i>Top.Ağırlık Kaybı% Deneysel</i>	<i>Katı Bozunma Ürünü</i>	<i>Renk</i>
$\text{Co}(p\text{-F-C}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ M.A = 617,394							Kırmızı
1	85-157	138,36 (-)	$2\text{H}_2\text{O}$	6,01-5,84		$\text{Co}(p\text{-F-C}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2$	
2	157-225	206,01 (-)					
3	225-250	231,71 (-)					
4	250-325	275,04 (-)		70,184			
5	325-900	626,68 (-)			83,706	$\text{CoO}, \text{Co}_2\text{O}_3, \text{Co}_3\text{O}_4$	Siyah

Çizelge 3. Co(*p*-Cl-C₆H₄COO)₂(C₆H₆N₂O)₂.2H₂O kompleksinin termik analiz verileri

<i>Bileşik</i>	<i>Sıcaklık Aralığı °C</i>	<i>Max.Boz.Sıc. °C DTG max.</i>	<i>Uzaklaşan Grup</i>	<i>Ağırlık Kaybı % Deneyssel – Teorik</i>	<i>Top.Ağırlık Kaybı% Deneyssel</i>	<i>Katı Bozunma Ürünü</i>	<i>Renk</i>
Co(<i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄ COO) ₂ (C ₆ H ₆ N ₂ O) ₂ .2H ₂ O M.A = 651,298							Kırmızı
1	75-150	136,05 (-)	2H ₂ O	5,36-5,54		Co(<i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄ COO) ₂ (C ₆ H ₆ N ₂ O) ₂	
2	150-175	153,24 (-)					
3	175-199	179,39 (-)					
4	199-245	207,91 (-)					
5	245-301	281,40 (-)		70,446			
6	301-389	377,43 (+)					
7	389-900	409,20 (+)		78,425		CoO, Co ₂ O ₃ , Co ₃ O ₄	Siyah

Çizelge 4. $\text{Co}(p\text{-Br-C}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin termik analiz verileri

<i>Bileşik</i>	<i>Sıcaklık Aralığı °C</i>	<i>Max.Boz.Sıc. °C DTG max.</i>	<i>Uzaklaşan Grup</i>	<i>Ağırlık Kaybı % Deneyssel – Teorik</i>	<i>Top.Ağırlık Kaybı% Deneyssel</i>	<i>Katı Bozunma Ürünü</i>	<i>Renk</i>
$\text{Co}(p\text{-Br-C}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ M.A = 740,202							Kırmızı
1	100-158	140,68 (-)	2H ₂ O	5,34-4,86		$\text{Co}(p\text{-Br-C}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2$	
2	158-221	214,46 (-)					
3	221-240	236,65 (-)					
4	240-400	293,46 (-)		76,306			
5	400-900	417,16 (+)			83,457	CoO, Co ₂ O ₃ , Co ₃ O ₄	Siyah

Çizelge 5. $\text{Co}(p\text{-F-C}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot (\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin termik analiz verileri

<i>Bileşik</i>	<i>Sıcaklık Aralığı °C</i>	<i>Max.Boz.Sıc. °C DTG max.</i>	<i>Uzaklaşan Grup</i>	<i>Ağırlık Kaybı % Deneyssel – Teorik</i>	<i>Top.Ağırlık Kaybı% Deneyssel</i>	<i>Katı Bozunma Ürünü</i>	<i>Renk</i>
$\text{Co}(p\text{-F-C}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot (\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ M.A = 729,628							Pembe
1	58,115	93,58 (-)	2H ₂ O	3.47 – 4.12		$\text{Co}(p\text{-F-C}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot (\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2$	
2	115-400	201,84 (-)		89,475			
3	400-900	430,40 (+)			96,351	CoO, Co ₂ O ₃ , Co ₃ O ₄	Siyah

Çizelge 6. $\text{Co}(p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot (\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin termik analiz verileri

<i>Bileşik</i>	<i>Sıcaklık Aralığı °C</i>	<i>Max.Boz.Sıc. °C DTG max.</i>	<i>Uzaklaşan Grup</i>	<i>Ağırlık Kaybı % DeneySEL – Teorik</i>	<i>Top.Ağırlık Kaybı% DeneySEL</i>	<i>Katı Bozunma Ürünü</i>	<i>Renk</i>
$\text{Co}(p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot (\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ M.A = 762,502							Pembe
1	57-122	100,80 (-)	2H ₂ O	4,23-4,72		$\text{Co}(p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot (\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2$	
2	122-900	150,76 (+)			82,110	CoO, Co ₂ O ₃ , Co ₃ O ₄	Siyah

Çizelge 7. $\text{Co}(p\text{-Br-C}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot (\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin termik analiz verileri

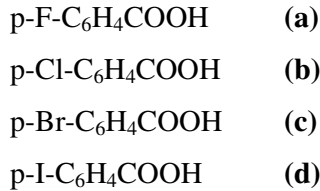
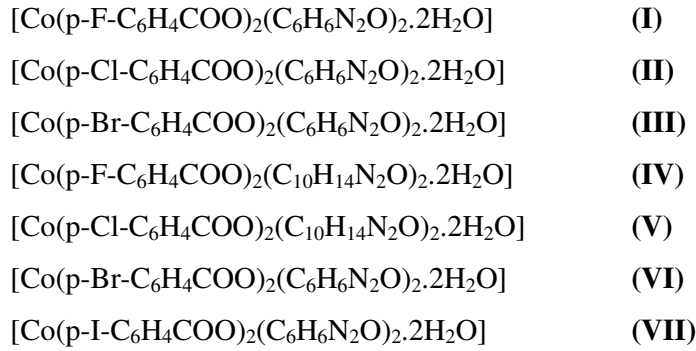
<i>Bileşik</i>	<i>Sıcaklık Aralığı °C</i>	<i>Max.Boz.Sıc. °C DTG max.</i>	<i>Uzaklaşan Grup</i>	<i>Ağırlık Kaybı % DeneySEL – Teorik</i>	<i>Top.Ağırlık Kaybı% DeneySEL</i>	<i>Katı Bozunma Ürünü</i>	<i>Renk</i>
$\text{Co}(p\text{-Br-C}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot (\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ M.A = 851,406							Pembe
1	85-135	105,06(-)	2H ₂ O	5,30-4,23		$\text{Co}(p\text{-Br-C}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot (\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2$	
2	135-200	165,85 (-)					
3	200-300	292,05 (-)		79,134			
4	300-900	339,93 (+)			86,529	Co ₃ O ₄	Siyah

Çizelge 8. $\text{Co}(p\text{-I-C}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin termik analiz verileri

<i>Bileşik</i>	<i>Sıcaklık Aralığı °C</i>	<i>Max.Boz.Sıc. °C DTG max.</i>	<i>Uzaklaşan Grup</i>	<i>Ağırlık Kaybı % Deneyssel – Teorik</i>	<i>Top.Ağırlık Kaybı% Deneyssel</i>	<i>Katı Bozunma Ürünü</i>	<i>Renk</i>
$\text{Co}(p\text{-I-C}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ M.A = 945,406							Pembe
1	85-128	113,78 (-)	$2\text{H}_2\text{O}$	3,80-4,04		$\text{Co}(p\text{-I-C}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2$	
2	128-300	240,12 (-)		55,548			
3	300-900	614,68 (-)			90,306	Co_3O_4	Siyah

7. SONUÇ VE TARTIŞMA

İlk kez sentezlenen komplekslerin yapılan elemental analizleri sonucu komplekslerde metal: p-halojenobenzoatlar: nikotinamid/N,N'-dietilnikotiamid oranlarının 1:2:2 olduğunu göstermiştir. Yapılan elemental analiz sonuçlarına göre (Çizelge 1) komplekslerin formüllerinin aşağıdaki gibi oldukları belirlenmiştir. Elemental analiz sonuçlarına göre Kobalt(II) p-iyodobenzoat nikotinamid kompleksinde karbon:28,27; hidrojen 1,63 ve azot 0,07 olarak bulunmuştur. Dolayısıyla da bu kompleks sentezlenememiştir.



Komplekslerin IR spektrumları Şekil 23-332'de görülmektedir. Asitlerin p-disubstituebenzen için absorpsiyon bantları; 1094 cm⁻¹ (a), 1092 cm⁻¹ (b), 1108 cm⁻¹ (c), 1108 cm⁻¹ (d) iken komplekslerde bu bantlar 1087 cm⁻¹ (I), 1084 cm⁻¹ (II), 1090 cm⁻¹ (III), 1087 cm⁻¹ (IV), 1087 cm⁻¹ (V), 1090 cm⁻¹ (VI), 1089 cm⁻¹ (VII) denk gelmektedir. Aril halojenler için absorpsiyon bantları asitler için 854 cm⁻¹ (a), 808 cm⁻¹ (b), 806 cm⁻¹ (c), 811 cm⁻¹ (d) iken komplekslerde 855 cm⁻¹ (I), 824 cm⁻¹ (II), 823 cm⁻¹ (III), 837 cm⁻¹ (IV), 822 cm⁻¹ (V), 818 cm⁻¹ (VI), 826 cm⁻¹ (VII) titreşim frekanslarında ortaya çıkmaktadır.

Asitlerin karbonil grubu (C=O) için absorpsiyon bantları: 1510 cm⁻¹ (a), 1580 cm⁻¹ (b), 1586 cm⁻¹ (c), 1580 cm⁻¹ (d) iken komplekslerde 1540 cm⁻¹ (I), 1543 cm⁻¹ (II), 1538 cm⁻¹ (III), 1557 cm⁻¹ (IV), 1541 cm⁻¹ (V), 1550 cm⁻¹ (VI),

1547 cm⁻¹ (**VII**) alanlarına kaydığı görülmektedir. Amidin karbonil grubu ise nikotinamid komplekslerinde: 1693 cm⁻¹ (**I**), 1618 cm⁻¹ (**II**), 1697 cm⁻¹ (**III**), dietilnikotinamid komplekslerinde 1619 cm⁻¹ (**IV**), 1619 cm⁻¹ (**V**), 1618 cm⁻¹ (**VI**), 1697 cm⁻¹ (**VII**) titreşim frekanslarında ortaya çıkmaktadır. Bu sonuçlar bize literatüre uygun olarak amid grubundan koordinasyona katılma olmadığını göstermektedir.

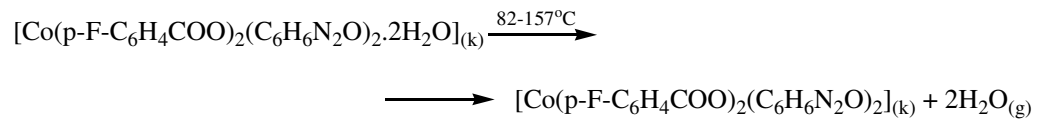
Karboksilik grubun COO⁻ absorpsiyon bantları: 1390 cm⁻¹ (**I**), 1393 cm⁻¹ (**II**), 1402 cm⁻¹ (**III**), 1392 cm⁻¹ (**IV**), 1398 cm⁻¹ (**V**), 1395 cm⁻¹ (**VI**), 1403 cm⁻¹ (**VII**) titreşim frekanslarına denk gelmektedir. Piridin halkasının C-N grubunun absorpsiyon bantları 1032 cm⁻¹ (**I**), 1051 cm⁻¹ (**II**), 1037 cm⁻¹ (**III**), 1033 cm⁻¹ (**IV**), 1033 cm⁻¹ (**V**), 1033 cm⁻¹ (**VI**), 1032 cm⁻¹ (**VII**) deformasyon pikleri vermektedir.

N-H gerilme piki ve eğilme piki sırasıyla 3360 cm⁻¹ ve 1609 cm⁻¹ (**I**), 3382 cm⁻¹ ve 1590 cm⁻¹ (**II**), 3351 cm⁻¹ ve 1590 cm⁻¹ (**III**) titreşim frekanslarında ortaya çıkmaktadır. Komplekslerin yapısındaki halka C-H titreşim frekansları 1424 cm⁻¹ (**I**), 1442 cm⁻¹ (**II**), 1441 cm⁻¹ (**III**), 1442 cm⁻¹ (**IV**), 1443 cm⁻¹ (**V**), 1443 cm⁻¹ (**VI**), 1440 cm⁻¹ (**VII**) bölgelerinde çıkarken dietilnikotinamid içeren komplekslerde etil grubuna karşılık gelen absorpsiyon bantları: 2970 cm⁻¹ (**IV**), 2969 cm⁻¹ (**V**), 2970 cm⁻¹ (**VI**), 3108 cm⁻¹ (**VII**) titreşimlerini vermektedir.

Komplekslerin temelini oluşturan Me-N ve Me-O bağlarına uygun gelen absorpsiyon bantları da 786 cm⁻¹ ve 687 cm⁻¹ (**I**), 774 cm⁻¹ ve 690 cm⁻¹ (**II**), 774 cm⁻¹ ve 694 cm⁻¹ (**III**), 786 cm⁻¹ ve 691 cm⁻¹ (**IV**), 780 cm⁻¹ ve 688 cm⁻¹ (**V**), 777 cm⁻¹ ve 686 cm⁻¹ (**VI**), 776 cm⁻¹ ve 696 cm⁻¹ (**VII**) titreşimlerini verirler.

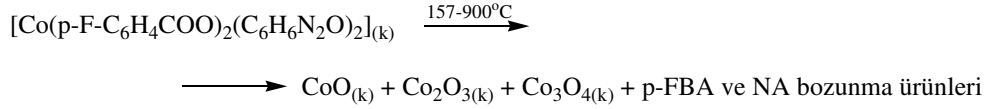
Komplekslerin yapısındaki suyun -OH grubundan dolayı oluşabilecek olan absorpsiyon pikleri 3400-3350 cm⁻¹ aralığında gözlenmiştir.

Co(II) (p-F-C₆H₄COO)₂(C₆H₆N₂O)₂.2H₂O kompleksinin (**I**) DTG eğrisi incelendiğinde 138, 206, 231, 275, 626°C maksimum sıcaklıklarına karşılık gelen beş bozunma basamağı görülmektedir. 82-157°C sıcaklık aralığındaki ilk bozunma ile kompleks iki mol suyunu kaybeder.

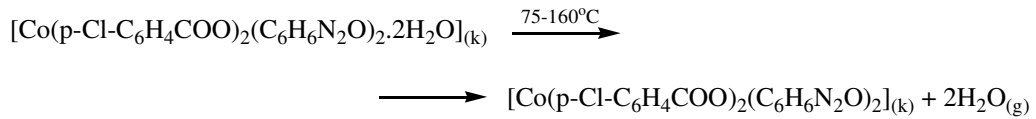


Suyunu kaybeden kompleksin yapısındaki organik ligandların bozunması 157-900°C arasında dört basamakta gerçekleşmektedir. Deneysel kütle kaybına

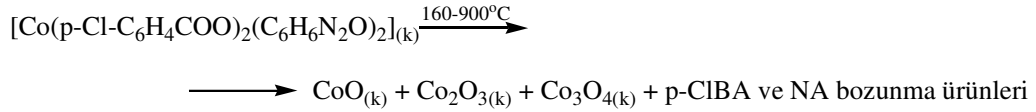
bakıldığında termik parçalanmanın kobalt oksitlerin (CoO, Co₂O₃, Co₃O₄) oluşumu ile sonuçlandığı tahmin edilmektedir.



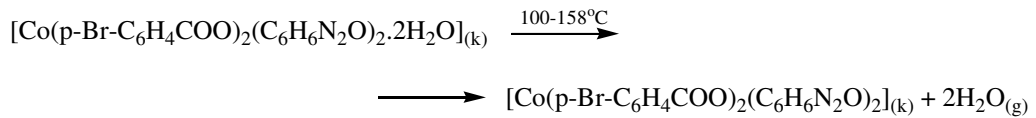
Co(II) (p-Cl-C₆H₄COO)₂(C₆H₆N₂O)₂.2H₂O kompleksinin (II) DTG eğrisi incelendiğinde 136, 153, 179, 207, 281, 377, 409°C maksimum sıcaklıklara karşılık gelen yedi bozunma basamağı görülmektedir. 75–160°C sıcaklık aralığındaki ilk bozunma ile kompleks iki mol suyunu kaybeder.



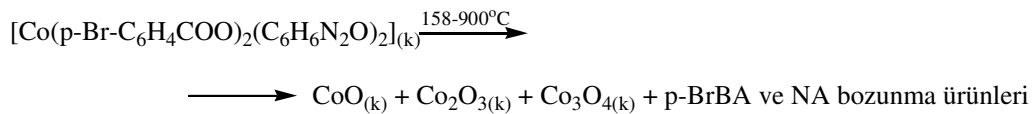
Suyunu kaybeden kompleksin yapısındaki organik ligandların bozunması 160-900°C arasında altı basamakta gerçekleşmektedir. Deneysel kütle kaybına bakıldığında termik parçalanmanın kobalt oksitlerin (CoO, Co₂O₃, Co₃O₄) oluşumu ile sonuçlandığı tahmin edilmektedir.



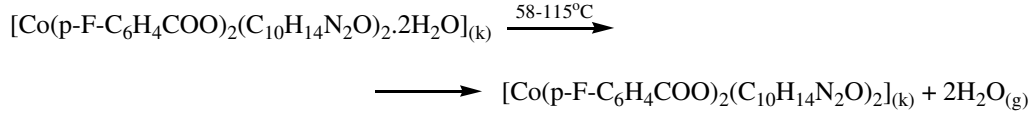
Co(II) (p-Br-C₆H₄COO)₂(C₆H₆N₂O)₂.2H₂O kompleksinin (III) DTG eğrisi incelendiğinde 140, 214, 236, 293, 417°C maksimum sıcaklıklara karşılık gelen beş bozunma basamağı görülmektedir. 100–158°C sıcaklık aralığındaki ilk bozunma ile kompleks iki mol suyunu kaybeder.



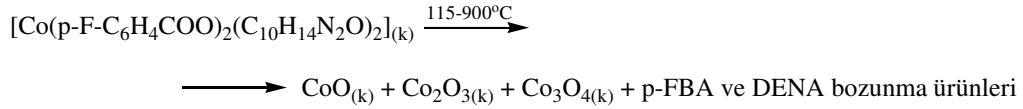
Suyunu kaybeden kompleksin yapısındaki organik ligandların bozunması 158–900°C arasında dört basamakta gerçekleşmektedir. Deneysel kütle kaybına bakıldığında termik parçalanmanın kobalt oksitlerin (CoO, Co₂O₃, Co₃O₄) oluşumu ile sonuçlandığı tahmin edilmektedir.



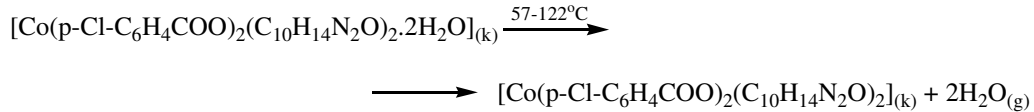
Co(II) (p-F-C₆H₄COO)₂(C₁₀H₁₄N₂O)₂.2H₂O kompleksinin (IV) DTG eğrisi incelendiğinde 93, 201, 430°C maksimum sıcaklıklara karşılık gelen üç bozunma basamağı görülmektedir. 58–115°C sıcaklık aralığındaki ilk bozunma ile kompleks iki mol suyunu kaybeder.



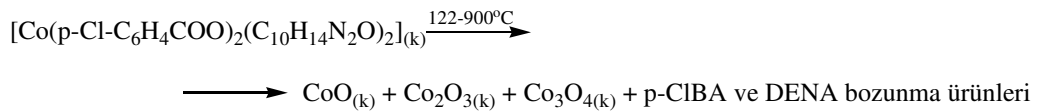
Suyunu kaybeden kompleksin yapısındaki organik ligandların bozunması 115–900°C arasında iki basamakta gerçekleşmektedir. Deneysel kütle kaybına bakıldığında termik parçalanmanın kobalt oksitlerin (CoO, Co₂O₃, Co₃O₄) oluşumu ile sonuçlandığı tahmin edilmektedir.



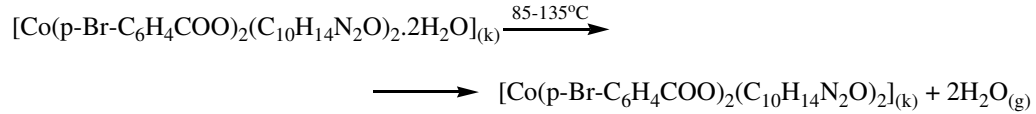
Co(II) (p-Cl-C₆H₄COO)₂(C₁₀H₁₄N₂O)₂.2H₂O kompleksinin (V) DTG eğrisi incelendiğinde 100, 150°C maksimum sıcaklıklara karşılık gelen iki bozunma basamağı görülmektedir. 57–122°C sıcaklık aralığındaki ilk bozunma ile kompleks iki mol suyunu kaybeder.



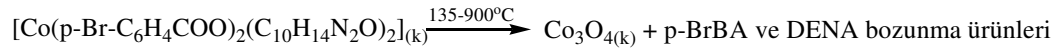
Suyunu kaybeden kompleksin yapısındaki organik ligandların bozunması 122–900°C arasında tek basamakta gerçekleşmektedir. Deneysel kütle kaybına bakıldığında termik parçalanmanın kobalt oksitlerin (CoO, Co₂O₃, Co₃O₄) oluşumu ile sonuçlandığı tahmin edilmektedir.



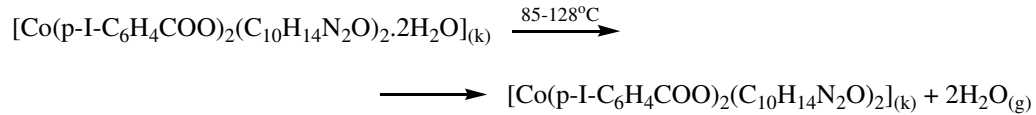
Co(II) (p-Br-C₆H₄COO)₂(C₁₀H₁₄N₂O)₂.2H₂O kompleksinin (VI) DTG eğrisi incelendiğinde 105, 165, 292, 339°C maksimum sıcaklıklara karşılık gelen dört bozunma basamağı görülmektedir. 85–135°C sıcaklık aralığındaki ilk bozunma ile kompleks iki mol suyunu kaybeder.



Suyunu kaybeden kompleksin yapısındaki organik ligandların bozunması 122–900°C arasında üç basamakta gerçekleşmektedir. Deneysel kütle kaybına bakıldığında termik parçalanmanın kobalt oksit Co₃O₄ oluşumu ile sonuçlandığı tahmin edilmektedir.

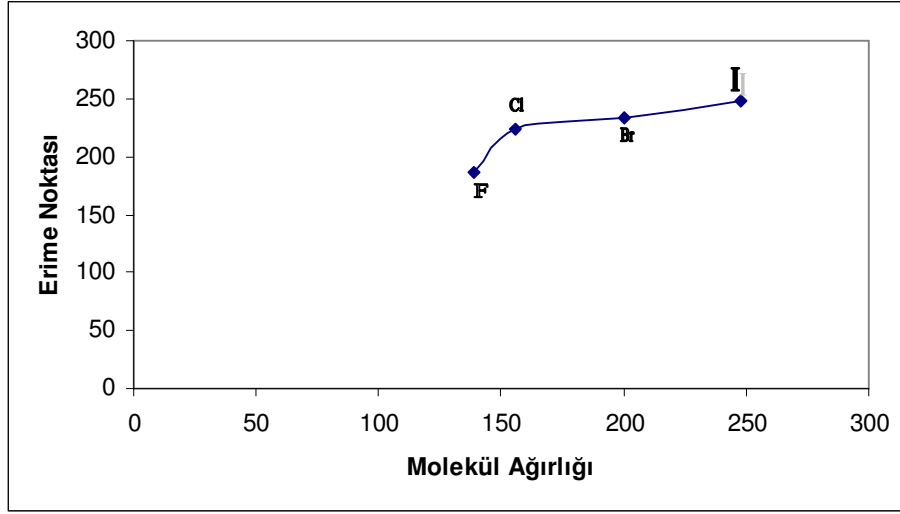


Co(II) (p-Br-C₆H₄COO)₂(C₁₀H₁₄N₂O)₂·2H₂O kompleksinin (VI) DTG eğrisi incelendiğinde 113, 240, 614°C maksimum sıcaklıklara karşılık gelen üç bozunma basamağı görülmektedir. 82–128°C sıcaklık aralığındaki ilk bozunma ile kompleks iki mol suyunu kaybeder.

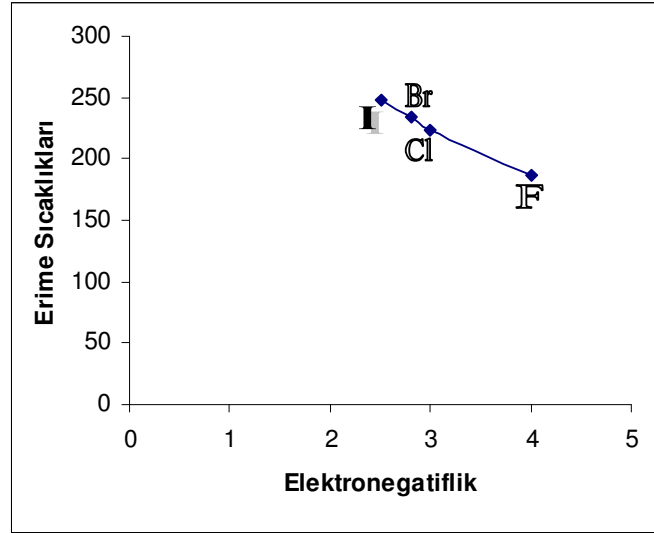


Suyunu kaybeden kompleksin yapısındaki organik ligandların bozunması 128–900°C arasında iki basamakta gerçekleşmektedir. Deneysel kütle kaybına bakıldığında termik parçalanmanın kobalt oksit Co₃O₄ oluşumu ile sonuçlandığı tahmin edilmektedir.

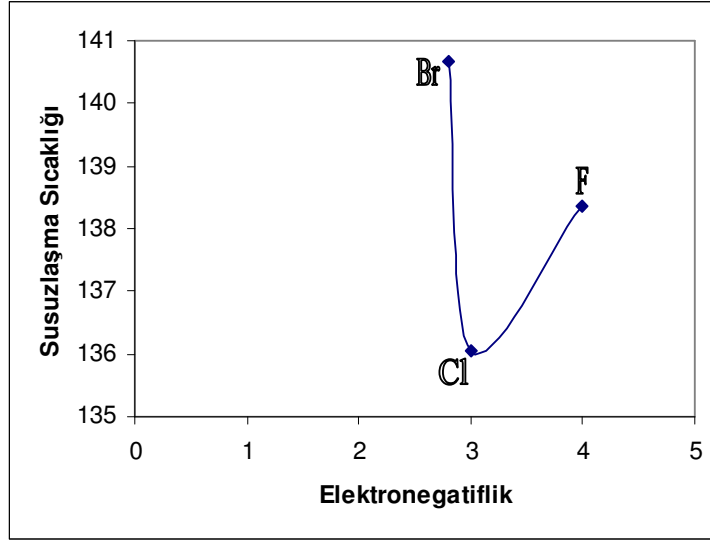




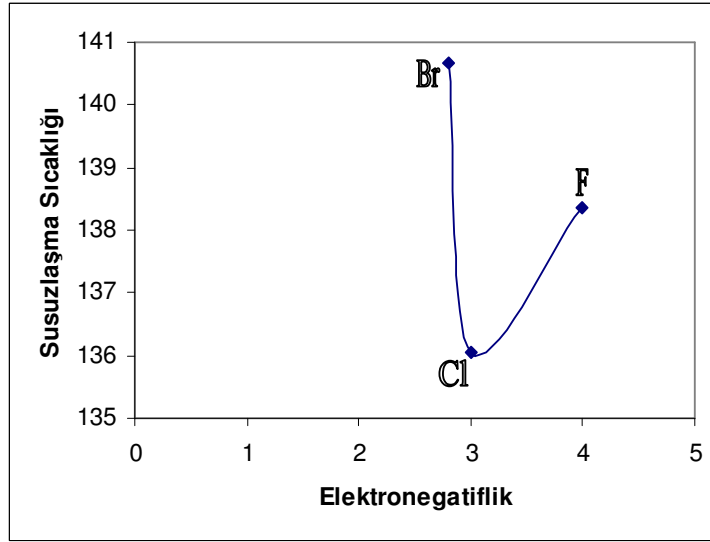
Şekil 45. p-halojenobenzoik asitlerin molekül ağırlığına göre erime sıcaklıkları.



Şekil 46. p-halojenobenzoik asitlerin elektronegatifliklerine göre erime sıcaklıkları.

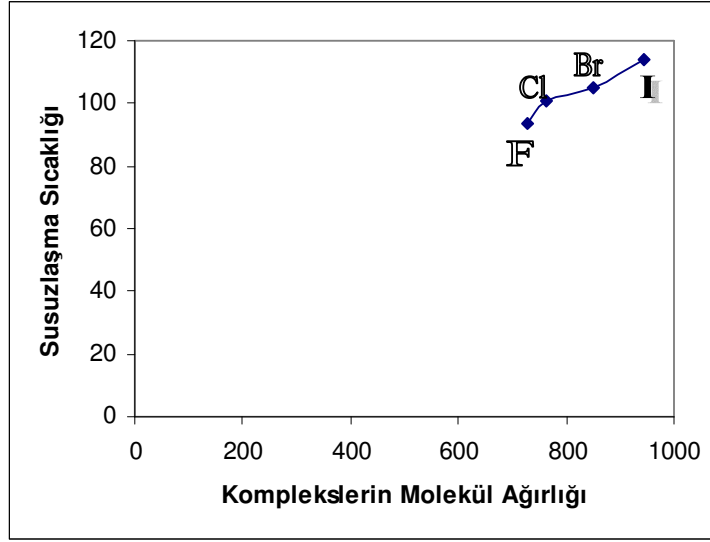


Şekil 47. Co(II) p-halojenbenzoat Nikotinamid komplekslerinin Elektronegatifliklerine göre susuzlaşma sıcaklıkları

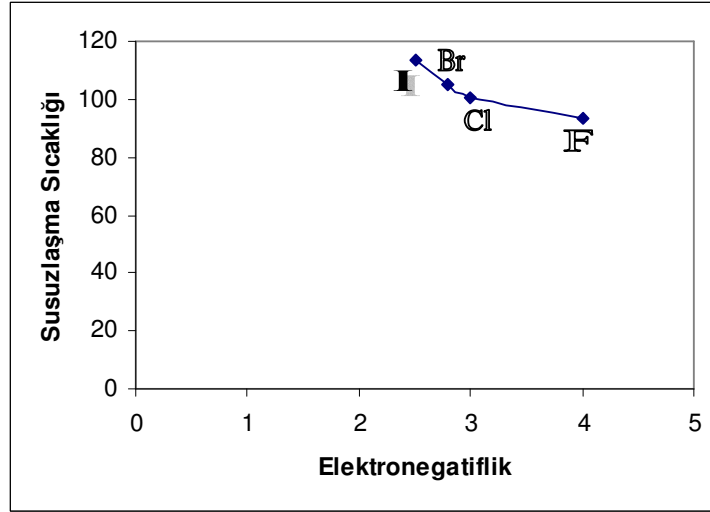


Şekil 48. Co-p-halojenbenzoat Nikotinamid komplekslerinin molekül ağırlıklarına göre susuzlaşma sıcaklıkları.

Nikotinamid komplekslerinde dayanıklılık sırası **III>I>II** şeklindedir.



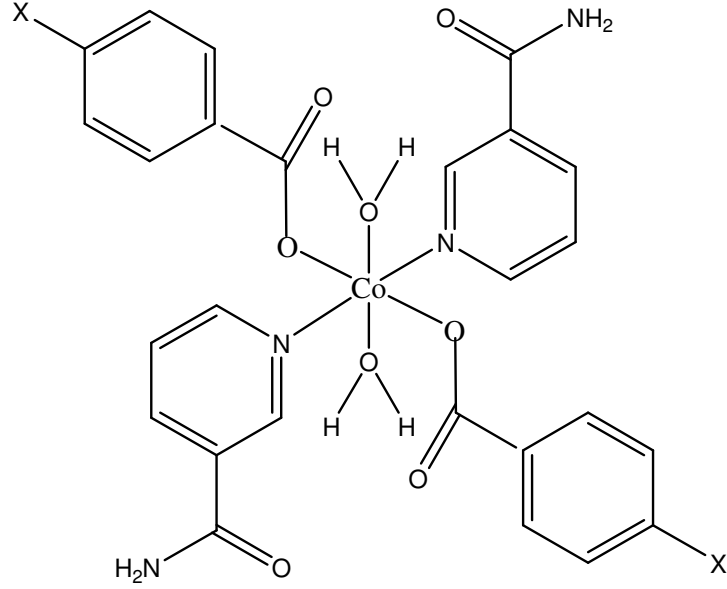
Şekil 49. Co (II) p-halojenobenzoat N,N'-dietilnikotinamid komplekslerinin molekül ağırlıklarına göre susuzlaşma sıcaklıkları.



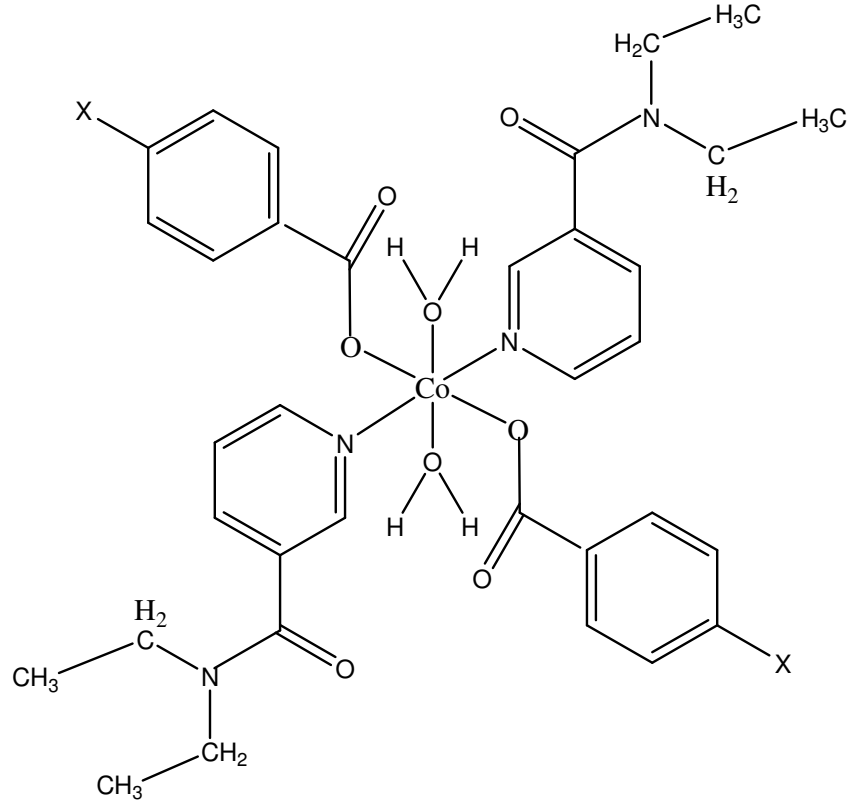
Şekil 50. Co (II) p-halojenobenzoat N,N'-dietilnikotinamid komplekslerinin elektronegatifliklerine göre susuzlaşma sıcaklıkları.

N,N'-dietilnikotinamid komplekslerinde dayanıklılık sırası elektronegatifliğin ve molekül ağırlıklarının artışıyla armaktadır. Dayanıklılık sırası **VII>VI>V>IV** olarak belirlenmiştir.

Yapılmış olan analizlerin sonuçlarına ve daha önce literatürlerde belirtilmiş olan benzer metal komplekslerin yapılarına dayanılarak sentezlediğimiz komplekslerden I, II, III nolu komplekslerin tahmini olarak yapı formülleri Şekil 51’de, IV, V, VI, VII no’lu komplekslerin tahmini olarak yapı formülleri Şekil 52’de verilmiştir.



Şekil 51. I, II, III numaralı komplekslerin muhtemel açık yapı formülleri
(X=F, Cl, Br).



Şekil 52. IV, V, VI, VII numaralı komplekslerin muhtemel açık yapı formülleri
(X=F, Cl, Br, I).

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]. Lashanizadegan A.; Newsham M. T.; Tavare S. N., Separation of chlorobenzoic acids by dissociation extractive crystallization, 2001, *Chemical Engineering Science*, 56, pp. 2335-2346.
- [3]. 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.
- [4]. Yi-Hang Wen; Yuangen Yao, Crystal structures and ^{31}P NMR spectra of two trinuclear molybdenum clusters coordinated by p-chlorobenzoate; $\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{DTP})_3(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{COO})(\text{Py})\cdot\text{EtOH}$ and $\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{DTP})_3(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{COO})(\text{DMF})$, 2004, *Journal of Molecular Structure*, 707, pp.235–239.
- [5]. 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.
- [6]. 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.
- [7]. Koczón 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 *para*-iodobenzoic acids, 1999, *Vibrational Spectroscopy*, Vol. 20 Núm. 2, pp.103-111.
- [8]. 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.

- [9]. 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.
- [10]. 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.
- [11]. 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.
- [12]. 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.
- [13]. 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.
- [14]. 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.
- [15]. Zhu HL; Qiu XY; Yang S; Shao SC; Ma JL; Sun L, Bis(μ -4-chlorobenzoato-kappa O-2 : O)bis[(2-aminopyridine-kappa N)silver(I)], *Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications* 2004, Vol 60, pp M170-M171.
- [16]. 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.
- [17]. 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.
- [18]. 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.

- [19]. 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.
- [20]. 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.
- [21]. Markku R. Sundberg, Rolf Ugglå 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.
- [22]. 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.
- [23]. Sundberg Mr, 1,3-Diaminopropane As A Bridging Ligand - The Structure Of μ -1,3-Diaminopropane-di(4-Chlorobenzoato)Zinc(II), $C_{17}H_{18}N_{2}O_4Zn$, Acta Chemica Scandinavica 1994, Vol 48, Iss 3, Pp 195-199.
- [24]. 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.
- [25]. 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.
- [26]. 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.

- [27]. 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.
- [28]. 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.
- [29]. 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.
- [30]. Brzyska W.; Swita E., Preparation and properties of rare earth element 2,4-dichlorobenzoates, 1993, *Polish Journal of Chemistry*, 67, pp. 609-618
- [31]. 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.
- [32]. 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.
- [33]. 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.
- [34]. 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.
- [35]. 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.
- [36]. 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.

- [37]. Brzyska W.; Kupriel-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.
- [38]. Brzyska W.; Kupriel-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.
- [39]. Brzyska W.; Wanczowska-Fonfara D., Complexes of Zinc (II) with o-methyl-, o-hydroxy-, and o-chlorobenzoic acid, 1989/1990, *Anales Universitatis Mariae Curie-Sklodwska Lublin-Polonia*, Vol. XLIV/XLV, 4, Section AA.
- [40]. 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.
- [41]. Brzyska W.; Kupriel-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.
- [42]. Kupriel-Gorgol R., Scandium (III) m-nitrobenzoate, m-chlorobenzoate, m-hydroxybenzoate and m-aminobenzoic acids, 1986, *Polish Journal of Chemistry*, 60, p.749.
- [43]. Kupriel-Gorgol R.; Brzyska W., Complexes of scandium with benzoic, p-nitrobenzoic and p-chlorobenzoic acids, 1985, *Polish Journal of Chemistry*, 59, p. 345.
- [44]. Musayev N.; Çiragov M.; Gambarov G.; Mamedov S., mangan
- [45]. Çiragov M.; Musayev N.; Gambarov G.; Mamedov S., kobalt
- [46]. Çiragov M.; Musayev N.; Gambarov G.; Mamedov S., nikel
- [47]. Brzyska W.; Kupriel-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.
- [48]. Kupriel-Gorgol R.; Brzyska W., Spectral, Thermal and Magnetic investigations of Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) and Cd(II) 4-methylphthalates, 2003, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 71, pp. 539-548.
- [49]. Tsivadze A.Yu., Tsintsadze G., et al., 1975a, *Koord.Khim.*, pp.1-1221

- [50]. Tsivadze A.Yu., Tsintsadze G., et al., 1977, *Koord.Khim.*, pp.3-564p.
- [51]. Tsivadze A.Yu., Tsintsadze G., et al., 1978a, *Zh Neorg.Khim.*, 23/2, pp.447-453.
- [52]. Tsivadze A.Yu., Tsintsadze G., et al., 1975b, *Koord.Khim.*, 9, pp.1212-1220.
- [53]. Hökelek T. and Necefoğlu H., trans-Diaquabis(nicotinamide) bis (p-hydroxybenzoato)cobalt(II), 1999a, *Acta Cryst.*, C55, pp.1438-1440.
- [54]. Hökelek T. and Necefoğlu H., 1999b, trans-Diaquabis(nicotinamide)bis(p-aminobenzoato)cobalt(II), *Analytical Sciences.*, October, Vol.15, 1043-1044p.
- [55]. Hökelek T. and Necefoğlu H., trans-Diaquabis(nicotinamide)bis(p-nitrobenzoato)cobalt(II), 1998, *Acta Cryst.*, C54, pp.1242-1244.
- [56]. Hoang N.N.; Valanch F.; Menlik M., 1999, *Zeitschrift Für Kristallographie* 208, Iss 1, Part 1, pp 27-33.
- [57]. Hoang N.N.; Valanch F.; Dunajjurco M., 1995, *Acta Cryst.Sec C-Crystal Structure Comm.*, 51, Iss Jun, pp.1095-1097.
- [58]. Antsyshkina A.S.; Poray-Koshist M.A.; et al., 1979, *Koord.Khim.*, 5, p.1716.
- [59]. Barcalay J.A. and Kennard O.H.; 1961, *J.Chem.Soc.*, 12, 3289, p.5224.
- [60]. Bukowska-Strezewsta M., 1965, *Acta Cryst.*, 19, p.357.
- [61]. Kirijima R. and Ibamoto H., 1954, *Acta Cryst.*, 7, p.482.
- [62]. Tsintadze G.V.; Kiguradze R.A., et al., 1984, *Zh.Strut.Khim.*, 25(6), p.82-87.
- [63]. Usubaliyev B.T.; Movsumov E.M., Musaev F.N., et al, 1980, *Koord.Khim.*, 6, 7 p.1091
- [64]. Tarkhova T.N. and Ablov A.V., 1968, *Kristallografiya*, 13, 4, p.611
- [65]. Davey G. and Stephens F.S., 1970, *J.Chem.Soc.(A)*, 17, p.2803.
- [66]. 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.
- [67]. Antsyshkina A.S.; Chiragov F.M.; Poray-Koshist M.A., 1980, *Koord.Khim.*, 15, pp.1098-1103
- [68]. Davidovich R.L.; Tkachev V.V. and Atvmyan L.O., Crystal structure of ethylenediaminediammonium(2+)hexachlorobismuthate(1)clihydrate, 1995, *Koord.Khim.*, 21, p.20.
- [69]. Skorsepa J.S.; Gyoryova K. and Menlik M. Diidobis (nicotinamide-N-acetateo) zinc(II), 1995a, *J.Tehrm.Anal.*, 44, Iss.1, pp.169-171.

- [70]. Wong P.Q.; Zhou B.X., et al., 1995, *Therm.Anal.*, 45, pp.221-226.
- [71]. Hökelek T and Necefoğlu H., *trans-Diaquabis(N,N'-diethylnicotinamide-N)bis(4-nitrobenzoato-O)copper(II)*, 1997a, *Acta Cryst.*, C53, pp.1049-1051.
- [72]. Hökelek T and Necefoğlu H., *trans-Diaquabis(N,N'-diethylnicotinamide-N)bis(4-nitrobenzoato-O)copper(II)*, 1997b, *Acta Cryst.*, C53, pp.187-189.
- [73]. Hökelek T. and Necefoğlu H., *trans-Diaquabis(N,N'-diethylnicotinamide-N)bis(4-nitrobenzoato-O)cobalt(II)*, 1997a, *Acta Cryst.*, C52, pp.1128-1131.
- [74]. Hökelek T. and Necefoğlu H., *trans-Diaquabis(N,N'-diethylnicotinamide-N)bis(4-nitrobenzoato-O) zinc(II)*, 1997a, *Acta Cryst.*, C52, pp.2470-2473.
- [75]. Hökelek T. and Necefoğlu H., *trans-Diaquabis(N,N'-diethylnicotinamide-N)bis(4-nitrobenzoato-O)copper(II)*, 1997a, *Acta Cryst.*, C51, pp.2020-2023.
- [76]. Khodashova T.S.; Poray-Koshits M.A.; Rubinchik B.Ya.; Butman L.A.; Tsintzade G.V., 1973, *Koord. Khim.* 4(11).
- [77]. Segienko V.S.; Poray-Koshist M.A.; Rubinchik B.Ya.; Butman L.A.; Tsintsadze G.V., *Koord.Khim* 1978, 4(11), p.1760.
- [78]. Bigoli F.; Braibanti A.; Pellinmghelli M.A.; Tiripicchio A.; 1972, *Acta Crystallogr.*, B 28., p.962.
- [79]. Bigoli F.; Braibanti A.; Pellinmghelli M.A.; Tiripicchio A., 1973, *Acta Crystallogr.*, B29., p2344.
- [80]. Segienko V.S.; Shurkina V.N.; Khodashova T.S.; Poray-Koshist M.A.; Tsintsadze G.V., 1980, *Kood Khim.*; 6(10), P.1606.
- [81]. İçbudak H.; 1996, *Doktora Tezi*, Samsun.
- [82]. Köse D.A.; 2000, *Yüksek Lisans Tezi*, Kars.
- [83]. 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.
- [84]. Karapehlivan K., 1998, *Yüksek Lisans Tezi*, Kars.
- [85]. Kupriell-Gorgol R. and Brzyska W., 1985, *Polish Journal of Chemistry*, 59, p.345.
- [86]. Kupriell-Gorgol R., 1986, *Polish Journal of Chemistry*, 60 p.749.
- [87]. Kupriell-Gorgol R., 1991a, *Polish Journal of Chemistry*, 65, p.1185.
- [88]. Kupriell-Gorgol R., 1991b, *Polish Journal of Chemistry*, 65, p.2175.

- [89]. Kuprić-Gorgol R., 1993, Polish Journal of Chemistry, 67, pp. 1329-1337.
- [90]. Khakimov Kh.Kh., Azizov M.A., Kantsepolskaya K.M.; Khamrayev A.D., 1965, Zh.Struct Khim., 10/6, pp.1036-1040.
- [91]. Brzyska W. and Kuprić-Gorgol R., 1991, Polish Journal of Chemistry, 65, p.509.
- [92]. Kozlevcar B.; Fajfar S.; Petric M.; Pohleven F. and Segedin P., 1996 Acta Chimica Slovenica, 43/4, p.385-395.
- [93]. Khakimov Kh.; Azizov M.A.; Kantsepolskaya K.M.; Khamrayev A.D., 1965, Zh.Struct Khim., 10/6, pp.1036-1040.

ÖZGEÇMİŞ

14.11.1983'te Kars'ta doğdu. İlk ve orta öğrenimini Kars'ta tamamladı. 2000 yılında Kafkas Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nü kazandı ve 2004 yılında kimyager unvanıyla mezun oldu. 2004 yılında Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya Bilim Dalı'nda yüksek Lisans öğrenimine başladı. 15.12.2005 tarihinde Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne'ne Araştırma Görevlisi olarak atandı. Şu anda yüksek lisans tez aşamasındadır.



TÜBİTAK ATAL

TÜRKİYE BİLİMSEL VE TEKNOLOJİK ARAŞTIRMA KURUMU ANKARA TEST VE ANALİZ LABORATUVARI

Konya Yolu No:67 0610 0 Beşevler-ANKARA
Telefon: (0312) 212 46 20 ; (0312) 212 62 40 Faks: (0312) 212 37 49
<http://www.atal.tubitak.gov.tr>

ANALİZ RAPORU

A-3.03-F01/Rev.00

Talep Eden : Dursun Ali KÖSE

Talep Edenin Adresi : Hacettepe Üni. Fen Fak.Kimya Bl.
ANKARA

Telefon / Faks / e-mail : 297 79 94

Rapor No : B.02.1.TBT.5.12.00.00-181.06-3 -40

Rapor Tarihi : 02.02.2006

Proje No : -

Numune Geliş Tarihi : 31.01.2006

Numune Geliş Şekli : (X) Elden () Posta/Kargo

Numune Sayısı : 8

Analiz Sayısı : 8

Analiz Bitiş Tarihi : 01.02.2006

Laboratuvar Kayıt No : 48-55.EA

Dosya Adı : -

Numune Tanımı : Plastik şişe içinde madde

Şahit Numune Bilgileri : (x) Müşteriye lade () Şahit Numune Mevcut (x) Şahit Numune Alınmamıştır

RAPOR

Dursun Ali KÖSE tarafından elden ATAL'a getirilen 8 adet numunenin element analizi yapılarak sonuçlar aşağıda verilmiştir. Elementel analiz, LECO CHNS 932 cihazında yapılmıştır.

Elementler	CRM % (w/w)	CRM Bulunan* % (w/w)	CRM STDEV*(±)
C	Durene (89,49)	89,39	0,14
H	Stearic Acit (12,76)	12,58	0,29
N	Caffeine (28,78)	28,73	0,14
S	Cystine (26,68)	26,39	0,22

- $X \pm STDEV$ (n=3 için hesaplanmıştır)

Numune Kodu	%C	%H	%N	%S
CoCIB-NA	48,16	4,02	8,66	-
CoFB-NA	50,73	4,01	9,37	-
CoBrB-NA	42,56	2,95	7,83	-
CoBrB-DENA	48,26	4,22	7	-
CoFB-DENA	56,08	4,87	8,79	-
CoIB-NA	28,27	1,63	0,07	-
CoIB-DENA	43,44	3,52	7,87	-
CoCIB-DENA	52,71	4,48	15	-

Sorumlu İmzalar :
(Ad/Soyad/Ünvan)

Dr. Dilek YALÇIN
Araştırmacı

Faruk ALTUN
ATAL Müdürü (V)

Bu rapor ve sonuçları ATAL'ın yazılı onayı alınmadan ticaret ve reklam amaçları ile kullanılamaz.

Sonuçlar testi yapılan ve raporda tanımlanan numunelere aittir.

Test sonuçları bir bütün olarak verildiğinden rapordan bölümler halinde alıntı yapılamaz.

Bu rapor 1 sayfa olup, 1 asıl ve 1 kopya olarak hazırlanmıştır. ATAL haricinde çoğaltılamaz.

Sayfa : 1 / 1