

**NİKOTİNAMİD VE BENZOAT LİGANDLARI  
İÇEREN KADMIYUM VE KOBALT  
KOMPLEKSLERİNİN KRİSTAL  
YAPI ANALİZİ**

**2013  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
FİZİK**

**Öznur DİNCEL**

**NIKOTİNAMİD VE BENZOAT LİGANDLARI İÇEREN KADMIYUM VE  
KOBALT KOMPLEKSLERİNİN KRİSTAL YAPI ANALİZİ**

**Öznur DİNCEL**

**Karabük Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Fizik Anabilim Dalında  
Yüksek Lisans Tezi  
Olarak Hazırlanmıştır**

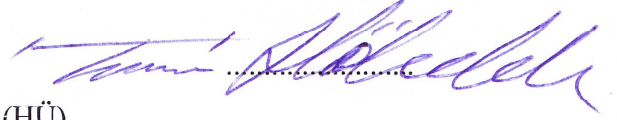
**KARABÜK  
Haziran 2013**

Öznur DİNCEL tarafından hazırlanan "NİKOTİNAMİD VE BENZOAT LİGANDLARI İÇEREN KADMİYUM VE KOBALT KOMPLEKSLERİNİN KRİSTAL YAPI ANALİZİ" başlıklı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarız.

Yrd. Doç. Dr. M. Barış TERCAN  
Tez Danışmanı, Fizik Anabilim Dalı (KBÜ)



Prof. Dr. Tuncer HÖKELEK  
Tez Danışmanı, Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı (HÜ)



Bu çalışma jürimiz tarafından oy birliği ile Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir. 28/06/2013

Unvanı, Adı SOYADI (Kurumu)

İmzası

Başkan : Yrd. Doç. Dr. Yasemin TÜMER (KBÜ)



Üye : Yrd. Doç. Dr. M. Barış TERCAN (KBÜ)



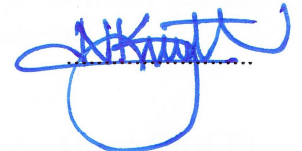
Üye : Yrd. Doç. Dr. Figen ARSLAN BİÇER (KBÜ)



...../...../2013

KBÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu, bu tez ile, Yüksek Lisans derecesini onamıştır

Prof. Dr. Nizamettin KAHRAMAN  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü



*“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”*

Öznur DİNCEL

## **ÖZET**

**Yüksek Lisans Tezi**

### **NİKOTİNAMİD VE BENZOAT LİGANDLARI İÇEREN KADMIYUM VE KOBALT KOMPLEKSLERİNİN KRİSTAL YAPI ANALİZİ**

**Öznur DİNCEL**

**Karabük Üniversitesi**

**Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Fizik Anabilim Dalı**

**Tez Danışmanları:**

**Yrd. Doç. Dr. M. Barış TERCAN**

**Prof. Dr. Tuncer HÖKELEK**

**Haziran 2013, 77 sayfa**

Bu tez çalışmasında nikotinamid ve benzoat ligandları içeren kadmiyum ve kobalt komplekslerinin moleküler ve kristal yapıları araştırılmıştır.

Bu amaçla sentezlenen tek kristaller Eskişehir Anadolu Üniversitesinde Bruker Kappa APEX II CCD area detector difraktometresinde x-ışını kırınımına uğratılmıştır. Hassas Bragg yansımalarının ölçülmesiyle elde edilen kristalografik şiddet verileri indirgenmiş, arıtım yapılarak yapı çözümünde doğruluk kriterleri değerlendirilmiş, kristallere ait atomik koordinatlar, yer değiştirme parametreleri, bağ uzunlukları, bağ açıları, torsiyon açıları, hidrojen bağları belirlenmiş ve diheral açılar hesaplanmıştır. Tüm bu yapı çözüm ve arıtım aşamalarında çeşitli bilgisayar

programları kullanılmıştır<sup>1</sup> ve bu programların da aracılığıyla moleküler ve kristal yapılar tayin edilmiştir.

**Anahtar Sözcükler** : Kristal yapı analizi, nikotinamid, X-ışınları, Cd ve Co kompleksi.

**Bilim Kodu** : 202.1.16

---

<sup>1</sup>bu programlarla ilgili bilgi 5. bölümde verilmiştir.

## **ABSTRACT**

**M. Sc. Thesis**

### **CRYSTAL STRUCTURE ANALYSES OF CADMIUM AND COBALT COMPLEXES WITH NICOTINAMIDE AND BENZOATE LIGANDS**

**Öznur DİNCEL**

**Karabük University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Physics**

**Thesis Advisors:**

**Assist. Prof. Dr. M. Barış TERCAN**

**Prof. Dr. Tuncer HÖKELEK**

**Haziran 2013, pages 77**

In this study, the molecular and crystal structures of cadmium and cobalt complexes with nicotinamide and benzoate ligands have been investigated.

For this purpose, the synthesized single crystals have been subjected to X-ray diffraction on a Bruker Kappa APEX II CCD area detector diffractometer at Medicinal Plants and Medicine Research Centre of Anadolu University, Eskişehir. The Crystallographic intensity data, obtained by measuring the intensities of the precise Bragg reflections, have been reduced. The crystal structures have been solved and refined, and the related atomic coordinates, displacement parameters, bond lengths and angles together with the dihedral angles have been calculated and the

possible hydrogen bonds have been determined by using the well-known crystallographic package programs<sup>1</sup>.

**Key Words** : Crystal structure analysis, nicotinamide, X-rays, Cd and Co complexes.

**Science Code** : 202.1.166.

---

<sup>1</sup>Information about these programs is given in 5<sup>th</sup> section.



## TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca benden destek ve zamanını esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım değerli danışman hocalarım Sayın Yrd. Doç. Dr. M. Barış TERCAN ve Sayın Prof. Dr. Tuncer Hökelek'e,

Kristallerin sentezlenmesindeki katkılarından dolayı Kafkas Üniversitesi Sayın Uzm. Efdal Çimen, Sayın Arş. Gör. Füreya Elif Öztürkkan ve Sayın Prof. Dr. Hacali Necefoglu'na,

Kristal verilerinin toplanmasını sağlayan Anadolu Üniversitesi Sayın Doçent. Dr. Hakan Dal'a,

Bugünlere gelmemi sağlayan, her zaman her koşulda olduğu gibi zorlu geçen bu tez döneminde de maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen sevgili annem, babam ve ağabeyime içtenlikle teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

	<b><u>Sayfa</u></b>
KABUL .....	ii
ÖZET .....	iv
ABSTRACT .....	vi
TEŞEKKÜR .....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xiv
BÖLÜM 1 .....	1
GİRİŞ .....	1
1.1. ARAŞTIRMANIN AMACI VE ÖNEMİ .....	2
1.2. ARAŞTIRMANIN YÖNTEMİ.....	2
BÖLÜM 2 .....	3
X-IŞINLARININ ÖZELLİKLERİ VE ELDE EDİLMESİ .....	3
2.1. X-IŞINLARININ ÖZELLİKLERİ .....	4
2.2. X-IŞINLARININ ELDE EDİLMESİ .....	5
2.3. BRAGG YASASI .....	8
2.3.1. Bragg Yansımalarının Şiddetleri.....	10
2.3.1.1. Yapı Faktörü (F(hkl)) .....	10
2.3.2. Kırınım Demetlerinin Şiddetlerini Etkileyen Faktörler ve Veri İndirgenmesi.....	10
2.3.2.1. Skala Faktörü (K).....	11
2.3.2.2. Lorentz Faktörü (L) .....	12
2.3.2.3. Kutuplanma (Polarizasyon) Faktörü (P).....	12
2.3.2.4. Sıcaklık Faktörü (T) .....	13
2.3.2.5. Soğurma Faktörü (A).....	13

	<u>Sayfa</u>
BÖLÜM 3 .....	14
KRİSTAL YAPILAR .....	14
3.1. KRİSTAL ÖRGÜ .....	14
3.2. KRİSTAL SİSTEMLERİ.....	15
BÖLÜM 4 .....	18
4.1. DENEYSSEL KİRİNİM YÖNTEMLERİ.....	18
4.1.1. Laue Yöntemi .....	19
4.1.2. Döner Kristal Yöntemi .....	20
4.1.3. Toz Kristal Yöntemi.....	21
4.2. KİRİNİM DEMETLERİNİN ŞİDDETLERİ.....	23
4.2.1. X-ışınlarının Bir Elektron Tarafından Saçılması .....	23
4.2.2. X-ışınlarının Bir Atom Tarafından Saçılması.....	26
4.2.3. X-ışınlarının Bir Birim Hücreden Saçılması .....	27
BÖLÜM 5 .....	32
X-IŞINLARI KİRİNİMİ METODU İLE KRİSTAL YAPI ANALİZİ .....	32
5.1. FAZ PROBLEMİ .....	32
5.2. DİREKT YÖNTEMLER .....	33
5.3. ARITIM .....	34
5.3.1. Fark Fourier Metodu .....	34
5.3.2. En Küçük Kareler Metodu.....	36
5.4. YAPI ÇÖZÜMÜNDE DOĞRULUK KRİTERLERİ.....	37
5.4.1. R (Fark) Faktörü .....	37
5.4.2. S (Uyuşumun İyilik Derecesi) Faktörü .....	38
5.4.3. Tahmini Standart Sapmalar .....	38
5.4.4. Fark Fourier Haritasının Hidrojen Atomlarının Konumlarını Belirlemek İçin Kullanılması.....	39
5.5. HİDROJEN BAĞLARI .....	39
5.6. KRİSTAL ATOMLARINDA DÜZENSİZLİK (DİSORDER).....	40
5.7. VERİ TOPLAMA .....	42

	<u>Sayfa</u>
5.8. YAPI ANALİZİNDE KULLANILAN BİLGİSAYAR PROGRAMLARI .....	44
5.8.1. WinGX.....	44
5.8.2. ORTEP-3 Çizim Programı.....	44
5.8.3. SHELXS-97 ve SHELXL-97 Programları .....	45
 BÖLÜM 6 .....	 46
DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....	46
6.1. KRİSTALLERİN ELDE EDİLMESİ.....	46
6.1.1. Bis( $\mu$ -4-metilbenzoat)- $\kappa^3 O, O'$ :O; $\kappa^3 O$ :O, $O'$ -bis[akua(4-metilbenzoat- $\kappa^2 O, O'$ )(nikotinamid- $\kappa N^1$ )]kadmiyum(II) .....	46
6.1.2. Diakuabis(2-klorobenzoat- $\kappa O$ )bis(nikotinamid- $\kappa N^1$ )kobalt(II).....	47
 BÖLÜM 7 .....	 48
DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR .....	48
7.1. [Cd <sub>2</sub> (C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] BİLEŞİĞİ.....	48
7.2. [Co(C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> ClO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] BİLEŞİĞİ.....	64
 BÖLÜM 8 .....	 71
SONUÇLAR.....	71
 KAYNAKLAR.....	 72
ÖZGEÇMİŞ.....	77

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa

Şekil 2.1. Elektromanyetik spektrum.....	3
Şekil 2.2. X-ışınlarının madde içinden geçmesiyle meydana gelen olaylar.....	4
Şekil 2.3. X-ışınlarının elde edilmesi.....	5
Şekil 2.4. Karakteristik x-ışınları eğrisi .....	7
Şekil 2.5. Bragg yasası.....	8
Şekil 3.1. Bir birim hücre .....	15
Şekil 3.2. Bravais örgüleri (7 kristal sistemine ait birim hücreler).....	17
Şekil 4.1. X-ışını kırınım yöntemleri .....	18
Şekil 4.2. Geçirme Laue metodu .....	20
Şekil 4.3. Geri yansımali Laue metodu.....	20
Şekil 4.4. Döner kristal yöntemi için deney düzeneği .....	21
Şekil 4.5. Toz kristal yöntemi .....	22
Şekil 4.6. X-ışınlarının elektron tarafından saçılması.....	24
Şekil 4.7. Bazı elementler için atomik saçma faktörünün $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ ya bağımlılığı.....	27
Şekil 4.8. Birim hücresinde N atomu bulunan bir kristalden kırınımına uğrayan toplam x-ışınlarının bulunması için yapı faktörlerinin faz diyagramı üzerinde gösterilmesi. ....	28
Şekil 5.1. 250 K'de ölçülen bir paladyum kompleksi.....	41
Şekil 5.2. Bruker Kappa APEX II CCD Area Detector Kırınım metresi .....	43
Şekil 5.3. Bruker Kappa Apex II CCD Area Detector Kırınım metresinin iç görünümü .....	43
Şekil 5.4. Kristal yapının çözümü ve aydınlatılması aşamalarını gösteren blok şeması .....	45
Şekil 6.1. $[\text{Cd}_2(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2)_4(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğinin kimyasal diyagramı.....	46
Şekil 6.2. $[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_4\text{ClO}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğinin kimyasal diyagramı .....	47
Şekil 7.1. $[\text{Cd}_2(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2)_4(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ molekülünün yapısı .....	49
Şekil 7.2. $[\text{Cd}_2(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2)_4(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ molekülünün düzensizlik modeli uygulanmamış ilk ORTEP görüntüsü.....	50
Şekil 7.3. $[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_4\text{ClO}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ molekülünün yapısı .....	64

## ÇİZELGELER DİZİNİ

### Sayfa

Çizelge 3.1.	Kristal sistemleri ve birim hücre parametreleri .....	16
Çizelge 7.1.	Cd atomu civarında ortaya çıkan Q pikleri, bunların Cd1 atomuna olan uzaklıkları ve elektron yoğunlukları.....	50
Çizelge 7.2.	Benzen (C2, C3, C4, C5, C6, C7) ve metil (C8) molekülü civarında ortaya çıkan Q pikleri, bunların karbon atomlarına olan uzaklıkları ve elektron yoğunlukları.....	51
Çizelge 7.3.	[Cd <sub>2</sub> (C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] kristaline ait kesirsel atomik koordinatlar ve izotropik eşdeğer yer değiştirme parametreleri ile doluluk oranları.....	53
Çizelge 7.4.	[Cd <sub>2</sub> (C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] kristaline ait atomlar arası bağ uzunlukları (Å) .....	56
Çizelge 7.5.	[Cd <sub>2</sub> (C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] kristaline ait atomlar arası bağ açıları (°) .....	57
Çizelge 7.6.	[Cd <sub>2</sub> (C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] kristaline ait torsiyon (burulma) açıları (°) .....	60
Çizelge 7.7.	[Cd <sub>2</sub> (C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] kristaline ait hidrojen bağ uzunlukları ve bağ açıları (Å, °).....	62
Çizelge 7.8.	[Cd <sub>2</sub> (C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] kristaline ait bilgiler .....	63
Çizelge 7.9.	[Co(C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> ClO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] kristaline ait kesirsel atomik koordinatlar ve izotropik eşdeğer yer değiştirme parametreleri .....	65
Çizelge 7.10.	[Co(C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> ClO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] kristaline ait atomlar arası bağ uzunlukları (Å).....	67
Çizelge 7.11.	[Co(C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> ClO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] kristaline ait atomlar arası bağ açıları (°) .....	67
Çizelge 7.12.	[Co(C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> ClO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] kristaline ait torsiyon (burulma) açıları (°) .....	69
Çizelge 7.13.	[Co(C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> ClO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] kristaline ait hidrojen bağ uzunlukları ve bağ açıları (Å, °).....	69
Çizelge 7.14.	[Co(C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> ClO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] kristaline ait bilgiler.....	70

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

### SİMGELER

$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$	: Birim hücre parametreleri
A	: Gerçek bileşenler
A	: Soğurma faktörü
A	: Akseptör atom
B	: Sanal bileşenler
c	: Işık hızı
D	: Donör atom
d	: Düzlemler arası mesafe
$D_x$	: Kristalin x-ışını yoğunluğu
E	: Elektrik alan
e	: Elektronun yükü ( $1,6 \times 10^{-19}$ C)
f	: Atomik saçma faktörü
F(hkl)	: Yapı faktörü
$F(hkl)_{hes}, F_c$	: Hesaplanan yapı faktörü
$F(hkl)_{ölç}, F_0$	: Ölçülen (gözlemlenen) yapı faktörü
$f_j$	: j. atomun atomik saçılma faktörü
g	: Gram
h,k,l	: Miller indisleri
I	: Kristalden geçen x-ışınlarının şiddeti (Å)
$I_0$	: Kristale gelen x-ışınlarının şiddeti (Å)
K	: Kelvin
K	: Skala faktörü
kV	: Kilo volt
L	: Lorentz faktörü

$m$	: Elektronun kütlesi
$ml$	: mililitre
$mmol$	: milimol
$MoK\alpha$	: Molibden $K\alpha$ ( $\lambda= 0,71069 \text{ \AA}$ )
$M_r$	: Bileşiğin formül ağırlığı
$N$	: Atom sayısı
$n$	: (Bragg) yansımalarının mertebesi
$P$	: Polarizasyon (kutuplanma) faktörü
$P_i$	: Her bir atomun moleküldeki ağırlık yüzdesi
$r$	: Saçılan demetin elektrondan olan uzaklığı
$R$	: Güvenirlik faktörü
$R_{int}$	: Toplanan verilerin kalitesini gösteren istatistiksel bir indis
$R_w$	: Ağırlıklı güvenirlik faktörü
$S$	: Sönüm faktörü
$S$	: Yerleştirme faktörü
$t$	: Kristal kalınlığı (m)
$T$	: Sıcaklık faktörü
$T_{min}$	: Minimum geçirgenlik
$T_{max}$	: Maksimum geçirgenlik
$U_{eş}$	: İzotropik eşdeğer yer değiştirme parametreleri ( $\text{\AA}$ )
$V, V_c$	: Birim hücre hacmi
$Z$	: Atom sayısı
$Z$	: Birim hücredeki molekül sayısı
$x_j, y_j, z_j$	: Birim hücre içindeki kesirsel koordinatlar
$w(hkl)$	: Ağırlık faktörü
$\text{\AA}$	: Angstrom
$\alpha$	: Saçılma doğrultusu ile elektronun ivmelenme doğrultusu arasındaki açı
$^\circ$	: Derece
$\rho(x,y,z)$	: (x, y, z) noktasındaki kristal yoğunluğu



$\rho_{\text{hes}}(x,y,z)$	: Verilen herhangi bir noktada hesaplanan elektron yoğunluğu
$\theta$	: (Bragg) gelme ve yansıma açısı
$\theta_{\text{max}}$	: Maksimum (Bragg) yansıma açısı
$\phi$	: Faz açısı
$\phi_j$	: Faz farkı
$\lambda$	: Dalga boyu
$\pi$	: Pi sabiti
$\delta_j$	: j. atomdan saçılan dalgaların toplam yol farkı
$\mu$	: Çizgisel soğurma katsayısı ( $\text{mm}^{-1}$ )
$(\mu/\rho)_i$	: Moleküldeki atomların kütle soğurma katsayıları

## KISALTMALAR

Asp	: Asitilsalisilat
CB	: Klorobenzoat
CCD	: Charge-coupled device
DENA	: N, N-dietilnikotinamid
DMAB	: 4-dimetilnikotinamid
FB	: 4-formilbenzoat
HB	: 3- veya 4-hidroksibenzoat
INA	: İzonikotinamid
MAB	: 4-metilaminobenzoat
NA	: Nikotinamid
NAD	: Nikotinamid adenin dinükleotid
NADP	: Nikotinamid adenin dinükleotit fosfat
Py	: Piridin
SCI	: Science Citation Index
sof	: Site occupation factor (işgaliyet faktörü)

## BÖLÜM 1

### GİRİŞ

X-ışını kristalografisi, kristale gönderilen x-ışınlarının kristalden kırınması sonucu oluşan kırınım deseninin analiz edilerek kristal yapısının belirlenmesi için kullanılan yaygın bir yöntemdir.

Kristal yapının belirlenmesi; kristale ait atomların koordinatlarının ve yer değiştirme parametrelerinin belirlenmesi demektir.

Bütün bu parametreler belirlendikten sonra, kristal yapıya ait bağ uzunlukları, bağ açıları, torsiyon açıları, dihedral açılar, hidrojen bağları hesaplanabilir. Böylece incelenen kristal yapıya ait tüm bilgiler elde edilir.

X-ışınları günlük hayat içinde de tıpta teşhis ve tedavi amacıyla, teknikte malzeme kontrolünde, kimyada bir örnek içinde bulunan eser miktardaki yabancı maddenin analizinde, fizikte yeni elementlerin keşfedilmesi ve özelliklerinin incelenmesi gibi çok önemli ve yaygın kullanım alanlarına sahiptir.

Nötron kırınımı da kristal yapı tayininde kullanılmaktadır.

Elektron kırınımı ise kristal yapılarının yüzey analizinde kullanılmaktadır.

Kristalografide kullanılan x-ışınlarının dalga boyu  $0,5 \text{ \AA} - 2,5 \text{ \AA}$  civarındadır. Bu dalgaboyu atomik boyutlarla aynı mertebede olduğundan kristallerin atomik yapılarının belirlenmesinde x-ışınlarının kullanılması uygundur.

Bu tez çalışmasında sentezlenen nikotinamid ve benzoat ligandları içeren Cd ve Co komplekslerinin kristal yapı analizi yapılmıştır.

## 1.1. ARAŞTIRMANIN AMACI VE ÖNEMİ

Nikotinik asit ve türevleri farmakolojik özelliklere sahip olup biyolojik açıdan oldukça önemlidirler. Vitamin amidi olan nikotinamid, NAD ve NADP temel koenzimlerinin iki heterosiklik bileşeninden birisidir. Nikotinamidin, biyometalik kompleksleri, ligand etkin bir ilaç preparatı olarak kullanıldığı için önem taşımaktadır. Nikotinamid geçiş serisi metalleriyle ya piridin azotu ya da süstitüentın oksijen atomu aracılığıyla bağlanabilir, ama amini azot atomu ile de bağlayabilmek mümkündür. Nikotinamid molekölü metal atomuna monodentat veya bidentat olarak bağlanabilir. Böylece kristal, kompleksin çözünürlüğü gibi fiziko-kimyasal özelliklerini etkileyen moleköler veya polimerik yapıya sahip olabilir. Nikotinamidin bağlanma kabiliyeti, ligandların varlığına ve onların stokiyometrik oranlarına bağlıdır.

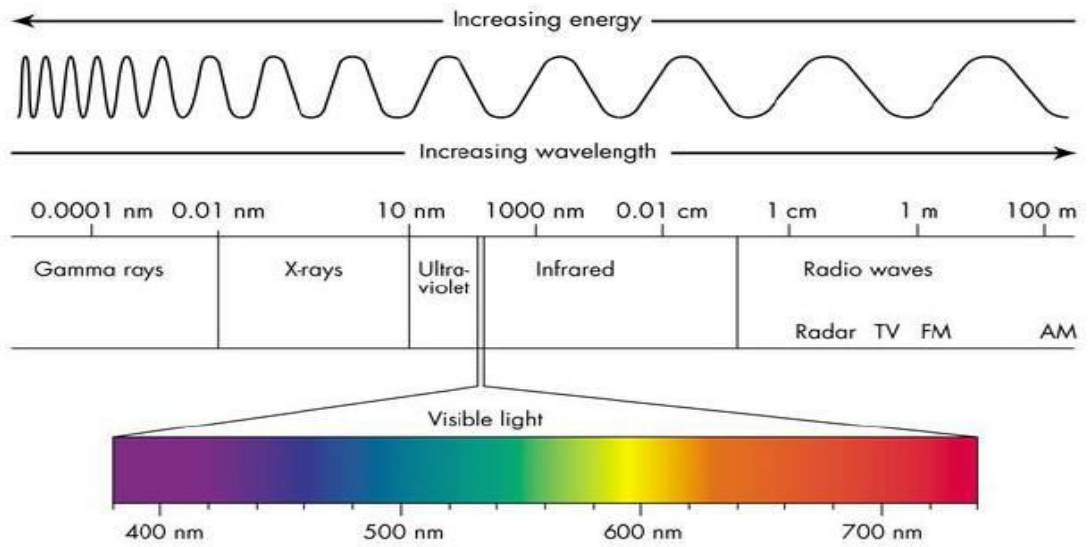
## 1.2. ARAŞTIRMANIN YÖNTEMİ

Sentezlenen nikotinamid ve benzoat ligandları içeren kadmiyum ve kobalt komplekslerinin moleköler yapılarının araştırılması için hassas Bragg yansımalarının ölçülmesi Anadolu Üniversitesi BİBAM’da mevcut “Bruker Kapa APEXII CCD area-detector” difraktometresinde gerçekleştirilmiş ve elde edilen kristalografik şiddet verileri çeşitli paket bilgisayar programları aracılığıyla değerlendirilerek moleköler ve kristal yapılar gün ışığına çıkartılmıştır.

## BÖLÜM 2

### X-IŞINLARININ ÖZELLİKLERİ VE ELDE EDİLMESİ

X-ışınları, Alman fizikçi Wilhelm Conrad Röntgen tarafından 8 Kasım 1895’de keşfedilmiştir. Bu tarihte Würzburg’da fizik profesörü olan W.C.Röntgen (1845-1923) tümüyle havası boşaltılmış vakum tüp kullanarak gazlarda elektriğin iletilmesi konusunda deneyler yaparken rastlantı sonucu; Baryum platin siyanür kaplı bir kağıt yaprağının, yakınında duran tamamen siyah karton kaplı bir katot ışını tüpünü açtığında ışıdamaya başladığını fark etmiş, bu tür ışıdamaya neden olan ışınları, "x-ışınları" adını vermiştir [1]. X-ışınları yüksek enerjili elektronların yavaşlatılması veya atomların iç yörüngelerindeki elektron geçişleri ile meydana gelen dalga boyları 0,1-100Å arasında değişen elektromanyetik dalgalardır. X-ışınları elektromanyetik spektrumunda, mor ötesi ışınlar ile gama ışınları arasında yer alırlar. (Şekil 2.1). Dalga boyları küçük, giriciliği yüksek olan x-ışınına “sert x-ışını”, dalga boyları büyük, giriciliği düşük olan x-ışınına “yumuşak x-ışını” denir. Kristalografide 0,5-2,5 Å (yumuşak), radyolojide 0,5-1,0 Å (sert) dalga boylarındaki x-ışınları kullanılır [2].

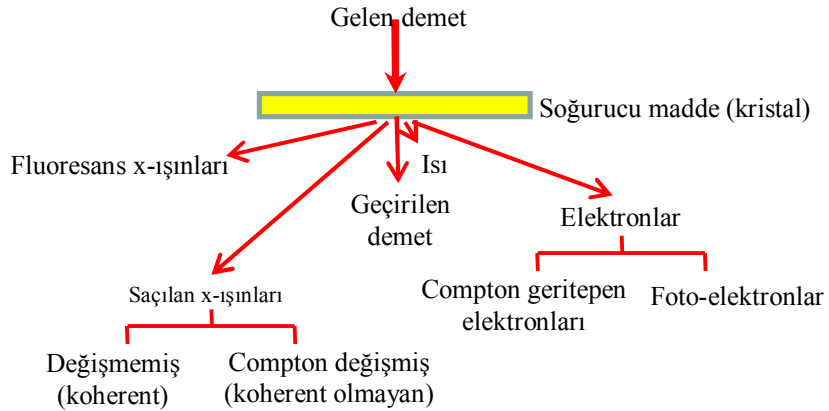


Şekil 2.1. Elektromanyetik spektrum [2].

## 2.1. X-IŞINLARININ ÖZELLİKLERİ

1. X-ışınlarının dalga boyları çok küçüktür. (  $0,1\text{Å} - 100\text{Å}$  )
2. Enerjileri dolayısıyla giricilikleri yüksek elektromanyetik dalgalardır.
3. Kırınım, girişim ve kutuplanma gibi özellikleri vardır.
4. Elektrik ve manyetik alanlardan etkilenmezler.
5. Floresans etki gösterirler ve fotoelektrik olay oluştururlar.
6. İnsan vücudundan, kalın metal parçalardan, tahtadan ve diğer saydam olmayan cisimlerden geçebilirler. Kurşun levhalarca tutulabilirler.
7. Canlı hücrelerde değişime (mutasyona) ve doku yapısının bozulmasına sebep olurlar.
8. Duyu organlarımız tarafından hissedilmezler.
9. Görünür bölgedeki ışınlar gibi doğrusal olarak yayılırlar [3].

X-ışınlarının frekansı görünür ışığın frekansından ortalama 1000 defa daha büyüktür ve x-ışını fotonu (parçacığı) görünür ışığın fotonundan daha yüksek enerjiye sahiptir. Şu halde bu ışınları belirleyen iki özellik kısa dalga boyu ve yüksek enerjiye sahip olmalarıdır. X-ışınları diğer tüm ışınlar gibi hem dalga hem tanecik özelliği gösterirler. Dolayısıyla çift karakterlidirler. Fotoelektrik soğurulma, Compton saçılması (inkoherent saçılma), gaz iyonizasyonu ve sintilasyon tanecik özellikleri; polarizasyon ve Rayleigh saçılması (koherent saçılma) dalga özellikleridir [2]. X-ışınlarının madde içinden geçmesiyle meydana gelen olaylar Şekil 2.2'deki gibidir.



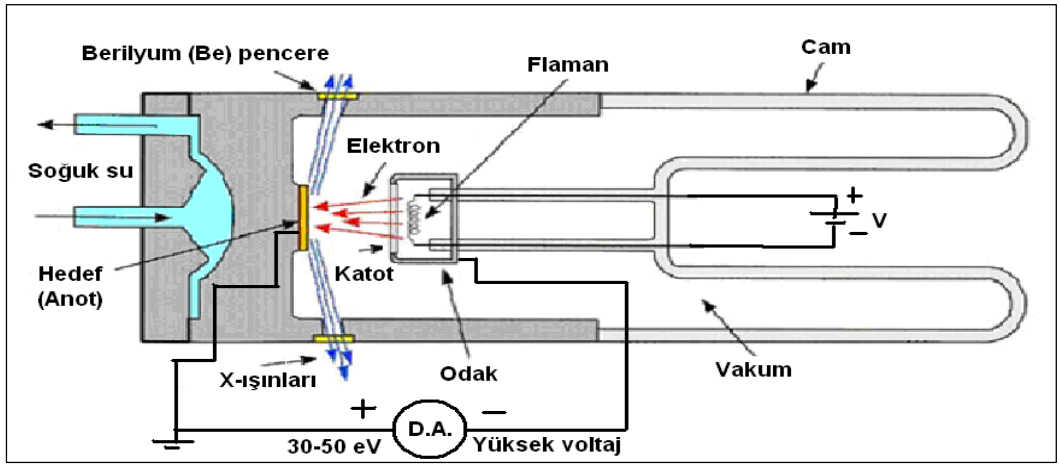
Şekil 2.2. X-ışınlarının madde içinden geçmesiyle meydana gelen olaylar [4].

## 2.2. X-IŞINLARININ ELDE EDİLMESİ

X-ışınları aşağıdaki yollardan birisi ile elde edilebilir:

1. Bir metal hedefe yüksek enerjili elektronların çarptırılması.
2. İkincil x-ışını floresansı için bir maddenin birincil x-ışınına maruz bırakılması.
3. X-ışınları emisyonu oluşturan bir radyoaktif kaynağın kullanılması.
4. Bir sinkrotron radyoaktif kaynağının kullanılması [5].

X-ışınlarının elde edilmesinde kullanılan en yaygın yöntem x-ışını tüpleridir (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. X-ışınlarının elde edilmesi [6].

X-ışını tüpü yüksek voltajlı bir katot ışını tüpüdür. Tüp yüksek vakumda havası boşaltılmış cam bir kılıftan oluşmuştur. Bir ucunda hedef (anot), diğer ucunda katot (negatif elektrot) bulunur ve bunların her ikisi de lehimle sıkıca mühürlenmiştir. Katot, ısıtıldığında elektron salan tungsten materyalinden yapılmış bir flamandır. Anot, kalın bir çubuk ve bu çubuğun sonundaki metal hedeften oluşur. Anot ve katot arasına yüksek voltaj uygulandığında katot flamandan elektronlar yayılır. Bu elektronlar yüksek gerilim altında anoda doğru hızlandırılır ve hedefe çarpmadan önce yüksek hızlara ulaşır. Yüksek hızlı elektronlar metal hedefe çarptıklarında hedef ile yüksek hızlı elektronların etkileşmesi sonucu x-ışınları oluşur. Oluşan x-ışını

demeti cam zarfın içindeki ince cam (Be) pencereden geçer. Bazı tüplerde tek dalga boylu x-ışını elde etmek için filtre kullanılır.

Hareketli bir elektronun kinetik enerjisi vardır. Yüksek hıza sahip bir elektron hedef metale çarpar yani mikroskobik olarak bir hedef atomu ile çarpışır. Elektron durana kadar birçok atomla çarpışabilir. Elektronun durması sırasında kaybedilen kinetik enerjinin yüzde biri veya daha az kısmı x-ışını ışımasına, geri kalan kısmı ise ısı enerjisine dönüşür.

Vakum lambasındaki (x-ışını tüpündeki) hedefin elektronlarla bombardıman edilmesi sonucu elde edilen x-ışınlarının maddenin içine işleyebilme gücüne (giriciliğine) "sertlik" denir. Bu ışınların sertliği başlıca iki şeye bağlıdır. Bunlardan birincisi, lambadaki havanın ya da gazın ne derece boşaltılmış olduğudur (vakum seviyesi). Lambada kalan gaz moleküllerinin sayısı ne kadar azsa, bu moleküllerle çarpışarak hedeften sapan elektronların sayısı da o kadar az olur. İkinci etken tüpe uygulanan voltajın büyüklüğüdür. Voltaj ne kadar yüksekse, hedefe çarpan elektron akımının darbe etkisi de o ölçüde büyük olur. Üçüncü etken de tüp akımıdır. Tüp akımı arttıkça giricilik de artar. Ayrıca hedef maddenin atom numarası ( $Z$ ) nin artması da giriciliği artırır.

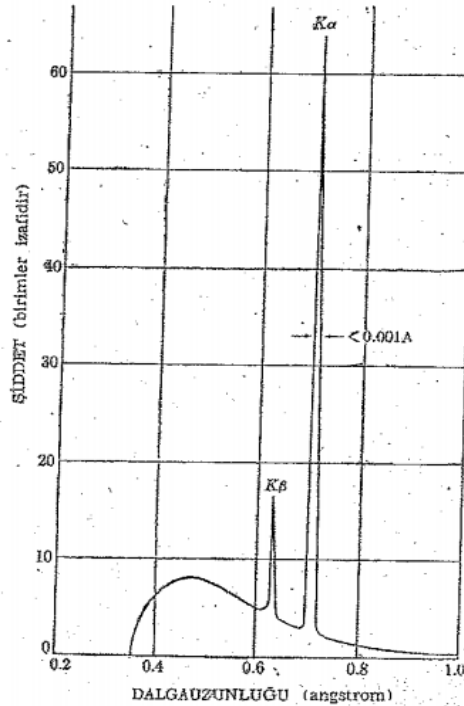
Bugün kullanılmakta olan x-ışını lambalarının çoğu Coolidge lambasıdır. Bu lamba türünü ABD'li bilim adamı William David Coolidge (1873-1975) geliştirmiştir. Son derece yüksek bir vakum düzeyine sahip olan bu lambalarda elektronlar, radyo lambalarında olduğu gibi sıcak bir filamandan (ince bir telden) yayılır. Katottan çıkan ve 1 milyon volta kadar ulaşabilen yüksek bir gerilimle hızlandırılan elektronlar tungstenden yapılmış ağır bir çubuğa çarptırılır. Tungsten, elektron bombardımanının neden olduğu yüksek sıcaklıklara erimeden dayanabilir. Tungsten çubuğun filamana yakın olan ucu belirli bir eğimle kesilmiştir; bu uca hedef denir. Hedeften x-ışınları yayılır, ama lamba belirli bir açıklık dışında kalın bir kurşun katmanıyla sıvanmış olduğundan x-ışınları yalnızca bu açıklıktan dışarı çıkar, bu yüzden de bir demet halinde yol alır [2].

Etkileşme şekline göre 2 tür x-ışını elde edilir:

**1) Sürekli (Frenleme) X-Işınları:** Almancada “frenleme ışması” olarak bilinen beyaz ışma; hızlandırılmış elektronlar bir x-ışını tütünün metal hedefi içindeki bir atomun elektrik alanıyla çarpışarak aniden yavaşladığında üretilirler. Bu radyasyon sürekli bir spektruma sahiptir. Hızlı elektronların kinetik enerjisi x-ışınları radyasyonuna dönüşmüştür [7]. Bu ışma sürekli spektrum olarak da adlandırılır. Çünkü hızlı elektron hedef atomu ile tek bir çarpışmada durmayabilir, hedefin içerisinde saçılarak pek çok hedef atomu ile çarpışabilir; böylece sürekli spektrumu veren fotonlar yayımlanır.

**2) Karakteristik X-Işınları:** Karakteristik ışma hızlı elektronlar atomlarla çarpıştığında onlarda bir değişikliğe yol açtığında üretilirler; bu değişiklik metal anot hedef içindeki bir atomun iç kabuğundan bir elektron kopartılmasıdır.

Fırlatılan elektronun bıraktığı boşluğu doldurmak için aynı atomun daha dıştaki bir kabuğundan elektron hareket eder. Bu geçiş sırasında fırlatılan elektronun enerji seviyesi ile onun yerini alan elektronun enerji seviyeleri arasındaki farka karşılık gelen bir dalga boyuna sahip karakteristik bir x-ışını fotonu yayımlanır [7].



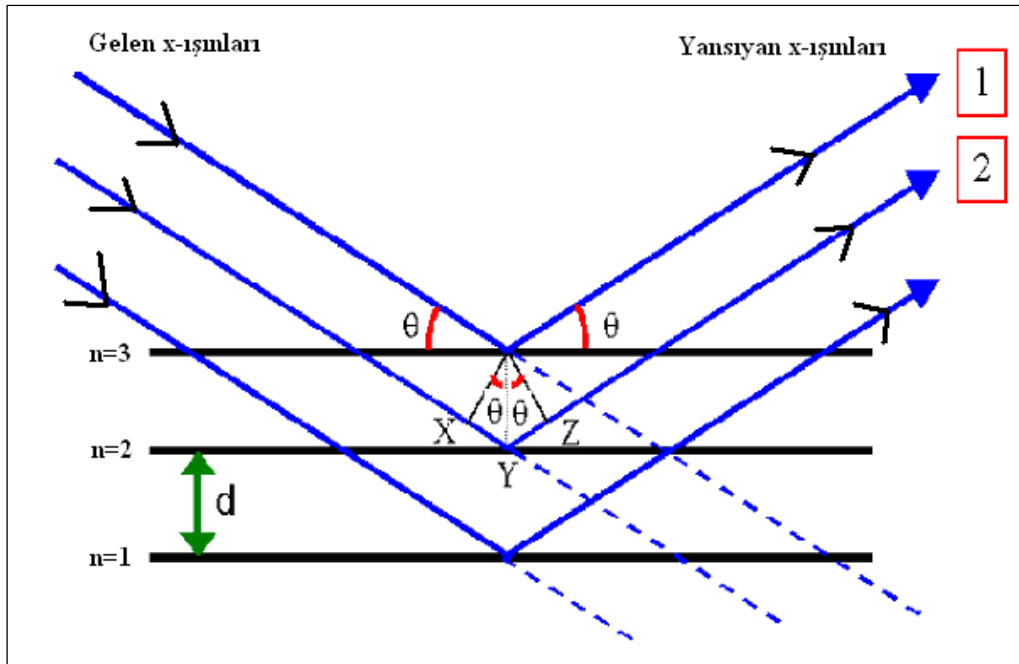
Şekil 2.4. Karakteristik x-ışınları eğrisi [4].



X-ışınları ile kristal yapı analizinde karakteristik x-ışınları kullanılır. Şekil 2.4'te 35 kV'ta elde edilen molibden spektrumu görülmektedir.

### 2.3. BRAGG YASASI

X-ışınlarının bulunmasından sonra, 1912 yılında Max Von Laue tarafından x-ışını kırınımı keşfedilmiştir. Max Von Laue, periyodik bir kristale atomlar arası uzaklık mertebesinde dalga boyuna sahip x-ışını göndermiştir. Kristal x-ışınlarına üç boyutlu bir kırınım ağı gibi davranmış ve x-ışınlarını kırınıma uğratmıştır. Böylelikle x-ışınlarının dalga özelliği ispatlanmıştır. X-ışını kırınımında kristallerin kullanımı İngiliz Fizikçi Bragg tarafından geliştirildiği için Bragg Kırınımı olarak bilinir (Şekil 2.5). Bu yöntem x-ışınlarının tanımlanmasında önemli olduğu kadar kristal yapıların incelenmesinde önemli yer tutar [8].



Şekil 2.5. Bragg yasası [9].

$$XY = d \sin\theta \quad (2.1)$$

$$YZ = d \sin\theta \quad (2.2)$$

Şekilde 1 ve 2 numaralı ışınlar arasındaki yol farkı;

$$\text{Yol farkı} = XY + YZ = d \sin\theta + d \sin\theta = 2d \sin\theta \quad (2.3)$$

olarak yazılır.

Kristale belli bir açıyla gelen elektromanyetik dalga kristale çarptığında her atomda ışımının bir kısmı saçılır. Şekildeki iki ardışık düzlemden yansıyan iki dalga arası yol farkı;  $2d\sin\theta$  'dır. Kırınım dalgalarının aynı fazda olabilmesi için yol farkı  $\lambda$  dalga boyunun, tam katları olmalıdır.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (\text{Bragg Yasası}) \quad (2.4)$$

İncelenen kristaldeki düzlemlere gelen x-ışınlarının kırınımına uğrayabilmesi için  $\sin\theta$  birden daha büyük olamayacağı için kullanılacak ışığın dalga boyu, kristalin düzlemler arası mesafesinin 2 katından daha küçük olması gerekir. O halde  $\lambda \leq 2d$  şartı sağlanmalıdır. Bu şart bize görünür ışığın kırınım olayında neden kullanılmadığını açıklar [3].

Düzlem aralığı bilinen bir kristal üzerine monokromatik x-ışınları gönderildiğinde, kırınım saçakları incelenerek dalga boyu bulunabilir. X-ışınlarının dalga boyu bilindikten sonra Bragg Yasası yardımıyla yapısı bilinmeyen kristallerin düzlemler arası mesafesi, buradan da birim hücre boyutları belirlenir. X-ışını ile bir kristal yapının belirlenmesi ise daha karışık bir işlemdir. İlerleyen bölümlerde açıklanmıştır. X-ışını kristalografisi sayesinde DNA molekülünün yapısı belirlenmiştir.

Bragg eşitliği, dalga boyunun tam katı olan ardışık paralel örgü düzlemlerinden saçılan dalgalar arasındaki yol farkını göz önüne alarak çıkarılabilir. Dalga boyları ilişkisi, düzlemler arası mesafe ve geliş açısı uygun olduğu zaman maksimum şiddette kırınım meydana gelir. Tek dalga boylu x-ışınları tek kristal örnekler için kullanılırsa, maksimum kırınım şiddeti x-ışınlarının geliş açısının herhangi bir değerinde değil, özel değerlerinde gözlenebilir [7].

### 2.3.1. Bragg Yansımalarının Şiddetleri

#### 2.3.1.1. Yapı Faktörü (F(hkl))

Bir kristal üzerine gelen x-ışınları, kristaldeki atomların elektronları tarafından saçılır. Bir atomun, x-ışımını belli bir yönde saçma yeteneği atomik saçma faktörü olarak bilinir ve bir atomun saçtığı dalga genliğinin, bir elektronun saçtığı dalga genliğine oranına eşittir [5].

Öte yandan yapı faktörü genliği ise; bir birim hücrenin saçtığı dalganın genliğinin, bir elektronun saçtığı dalganın genliğine oranıdır. Daha geniş tanımlayacak olursak, yapı faktörü, bir birim hücreden saçılan toplam x-ışını dalgasıdır.

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j e^{(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (2.5)$$

ile verilir. Burada  $f_j$ , j. atomun atomik saçma faktörüdür,  $(x_j, y_j, z_j)$ , j. atomun birim hücre içerisindeki konumudur, hkl de yansımanın alındığı düzlemin indisleridir. F(hkl) 4.2.3 bölümünde türetilmiştir.

#### 2.3.2. Kırınım Demetlerinin Şiddetlerini Etkileyen Faktörler ve Veri İndirgenmesi

Deneysel çalışmalar süresince, birim hücreden saçılan dalganın şiddeti ile yapı faktörünün karesi arasında bir doğru orantı söz konusudur.

$$I(hkl) \propto F(hkl)^2 \quad (2.6)$$

Bu orantıyı eşitliğe dönüştürmek için verilerin toplandığı geometrik ve fiziksel faktörler de düşünülerek şiddet eşitliği üzerinde bazı düzeltmelere ihtiyaç duyulur [10].

Bu faktörlerin yardımıyla elde edilen şiddet ifadesi;

$$I(hkl) = K.L.P.T.A. |F(hkl)|^2 \quad (2.7)$$

şekline dönüşür. Şiddet ifadesinde yer alan düzeltme faktörlerini iki ana grup altında birleştirmek mümkündür.

### **Geometrik Düzeltme Faktörü:**

L: Lorentz Faktörü

### **Fiziksel Düzeltme Faktörleri:**

1. K: Skala Faktörü
2. P: Kutuplanma (Polarizasyon) Faktörü
3. A: Soğurma Faktörü
4. T: Sıcaklık Faktörü

Bu alanda geliştirilen bilgisayar programları aracılığı ile kırınım cihazında toplanan yansıma verileri, gerekli hesaplamalar yapılarak daha anlaşılır sayısal değerleri içerecek şekilde düzenlenir. Bu düzeltmeler sonucunda toplanan verilere ait yansıma koordinatlarının (Miller indisleri) ve bunlara karşı gelen şiddet değerlerini içeren bir liste elde edilir [11].

#### **2.3.2.1. Skala Faktörü (K)**

Deneysel olarak ölçülen bağıl şiddet ile hesaplanan mutlak şiddetin karşılaştırılabilmesi için bir skala faktörü ile ikisinin aynı skalaya getirilmesi gerekir.

Deneysel olarak elde edilen şiddet;  $I_{ölç}$ , hesaplanan şiddet;  $I_{hes}$  ve skala faktörü; K ile gösterilirse,

$$I_{ölç} = K.I_{hes} \quad (2.8)$$

$$|F_{ölç}|^2 = K \cdot |F_{hes}|^2 \quad (2.9)$$

ifade edilebilir [10].

### 2.3.2.2. Lorentz Faktörü (L)

Lorentz faktörü, ters örgü noktalarının yansıma küresinden geçiş süreleriyle ilgili bir düzeltme faktörüdür. Bragg yasasına göre, kırınım deneylerinde kullanılan bir x-ışını için her bir düzlemin yansıma açısı farklı olacaktır. Bu deneylerde kristal bir eksen etrafında dönerken, düzlemlerden saçılan x-ışınlarının şiddetleri ölçülür. Kristal, gelen ve yansıyan ışınların oluşturduğu düzleme dik bir eksen etrafında dönerken açısal hızı sabit olduğundan, farklı düzlemlerin (ters örgü noktalarının) yansıma koşullarını sağladığı, yani, yansıma kürelerinde oldukları süre farklıdır. Çünkü, açısal hız sabittir ancak ters örgü noktalarının, dönme eksenine olan uzaklıkları farklı olduğu için, çizgisel hızları farklıdır. Örneğin dönme eksenine daha uzak noktalar, yansıma konumundan daha hızlı geçeceğinden, yansıma konumunda daha kısa süre kalırlar ve daha zayıf yansıma verirler. Bu nedenle, her düzlemin yansıma konumunda farklı sürede kalması, saçılan x-ışınları şiddetlerinin gerçek değerinden farklı şekilde ölçülmesine neden olmaktadır. Bu durumu düzeltmek için, ölçülen şiddetlere ölçüm tekniğine bağlı olarak, Lorentz düzeltmesi uygulanır. Difraktometre ile yapılan x-ışını kırınım deneylerinde Lorentz faktörü (düzeltmesi);

$$L = \frac{1}{\sin 2\theta_{hkl}} \quad (2.10)$$

olarak tanımlanır [12].

### 2.3.2.3. Kutuplanma (Polarizasyon) Faktörü (P)

X-ışınları tüpünden doğrudan kristalin üzerine gönderilen ışınlar kutuplanmamış elektromanyetik dalgalarıdır. Oysa x-ışınları maddenin elektronları üzerine düştüğünde elektronlar bu x-ışınlarını polarize şekilde yayarlar. Böylece kristalden

yansıyan x-ışınları kutuplanmış olur. X-ışını demetinin kutuplanması olayı Bragg yansıması şiddetlerini etkileyecektir. Bu etkiyi gidermek amacıyla Bragg yansıması şiddetlerine kutuplanma faktörü düzeltmesi uygulanır. Bir elektrondan saçılan x-ışınlarının (r) uzaklıktaki şiddetleri Thomson tarafından;

$$I = I_0 \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \left[ \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right] \quad (2.11)$$

olarak verilmiştir. Bu eşitlikteki  $(1 + \cos^2 2\theta)/2$  ifadesi kutuplanma faktörü olarak bilinir [4]. Polarizasyon faktörü 4.2.1. bölümünde türetilmiştir.

#### 2.3.2.4. Sıcaklık Faktörü (T)

Atomlar sıcaklık nedeniyle titreşim hareketi yapar. Bu termal titreşim hareketleri üç boyutlu kartezyen koordinat sisteminde her doğrultuda gerçekleşir. Üç doğrultuda farklı miktarda titreşen atomlar elipsoid şeklinde gözlenir. Atomlar her doğrultuda farklı miktarda termal titreşim hareketi yaptığından her atom için termal elipsoidler farklıdır. Ayrıca atomlar arası bağlar da atomun elipsoid şeklinin belirlenmesinde etkilidir. Şiddet ölçümlerine, termal titreşimin etkisi sıcaklık faktörü ile düzeltilir [13].

#### 2.3.2.5. Soğurma Faktörü (A)

$I_0$  şiddetindeki x-ışını demeti t kalınlığındaki bir kristali geçtiğinde şiddetinde azalma olur ve I değerine sahip olur. Soğurma durumunda elektromanyetik enerji termal enerjiye dönüşür. X-ışınının kristali geçtikten sonraki şiddeti:

$$I = I_0 e^{-\mu t} \quad (2.12)$$

ifadesi ile bulunur [7]. Burada  $\mu$  çizgisel soğurma katsayısıdır ve moleküldeki atomların kütle soğurma katsayıları  $(\mu/\rho)_i$ , kristal yoğunluğu  $(\rho_x)$  ve her bir atomun moleküldeki ağırlık yüzdeleri bilinirse hesaplanabilir [5].

## BÖLÜM 3

### KRİSTAL YAPILAR

Kristal yapının anlaşılabilmesi, 1912 yılında Max von Laue'nun x-ışınlarının kristalde kırınımına uğradığını bulmasından sonra mümkün olmuştur [14]. Kristal; atom, molekül veya iyonların (temel yapı taşlarının; baz) uzayda periyodik aralıklarla aynı yönelimde dizilmesi ile oluşmuş katıdır.

Kristalin temel yapı taşı baz olarak adlandırılır. Temel yapı taşı tek bir atom veya bir iyon ya da bir molekül olabilir. Kristal oldukça düzenli bir yapıdır.

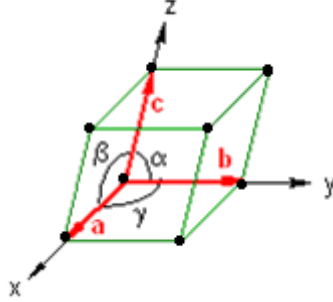
#### 3.1. KRİSTAL ÖRGÜ

Eğer kristalin temel yapı taşı (baz) temsili bir nokta ile değiştirilirse, bu şekilde oluşturulan noktaların toplamı uzay örgüsü ya da kristal örgü oluşturur. Örgüye hangi örgü noktası üzerinden bakarsak bakalım, örgünün değişmezliğini görürüz. Yani her örgü noktasından kristal örgü aynı görünür.

Örgünün bu değişmezliği; bu örgü noktaları arasında çizilen örgü öteleme vektörlerinin de değişmez olduğunu söyler. Yani örgüde örgü öteleme vektörü kadar öteleme yaptığımızda, yine bir örgü noktasına ulaşırız.

Eğer bir örgü noktasını orijin olarak seçer ve bu noktadan itibaren örgü öteleme vektörü (ya da bunun x, y, z) bileşenleri kadar ilerlersek bu durumda bu üç bileşen  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  ve  $\vec{c}$  vektörleri ( $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$  örgü öteleme vektörleri ve birim hücre vektörleri olarak tanımlanır.) olarak adlandırılır ve örgüye ait birim hücrenin 3 kenarını oluşturur. Bu vektörler arasındaki açılar  $\alpha$  (b ve c arasında),  $\beta$  (a ve c

arasında) ve  $\gamma$  (a ve b arasında)'dır. a, b, c,  $\alpha$ ,  $\beta$  ve  $\gamma$  bir kristal yapının birim hücre parametreleridir (Şekil 3.1) ve birim hücrenin boyutlarını belirler.



Şekil 3.1. Bir birim hücre [9].

Bu durum da bize, kristalde örgü noktalarının hangi örgü noktasından bakarsak bakalım yani hangi örgü noktasından örgü öteleme vektörü kadar ilerlediğimizde yine bir örgü noktasına ulaştığımızı söylemesi ile aynı anlamda başka bir ifade söyler. Bir birim hücreden diğerine bir örgü öteleme vektörüyle gidebiliriz.

O halde bir birim hücre tekrarlanarak tüm kristal yapıyı oluşturabilir. Yani birim hücre bir kristalin temel yapı taşıdır. Fakat sadece örgü ya da bir birim hücrenin kristali tanımlamak için yeterli olmadığına dikkat edilmelidir.

Çünkü kristal; örgü noktalarına tutturulmuş olan bazlardan oluşmuştur.

Bir birim hücre içerisinde bir ya da daha fazla örgü noktası bulunabilir. Fakat birim hücrelerdeki baz sayısı daima aynı kalır.

### 3.2. KRİSTAL SİSTEMLERİ

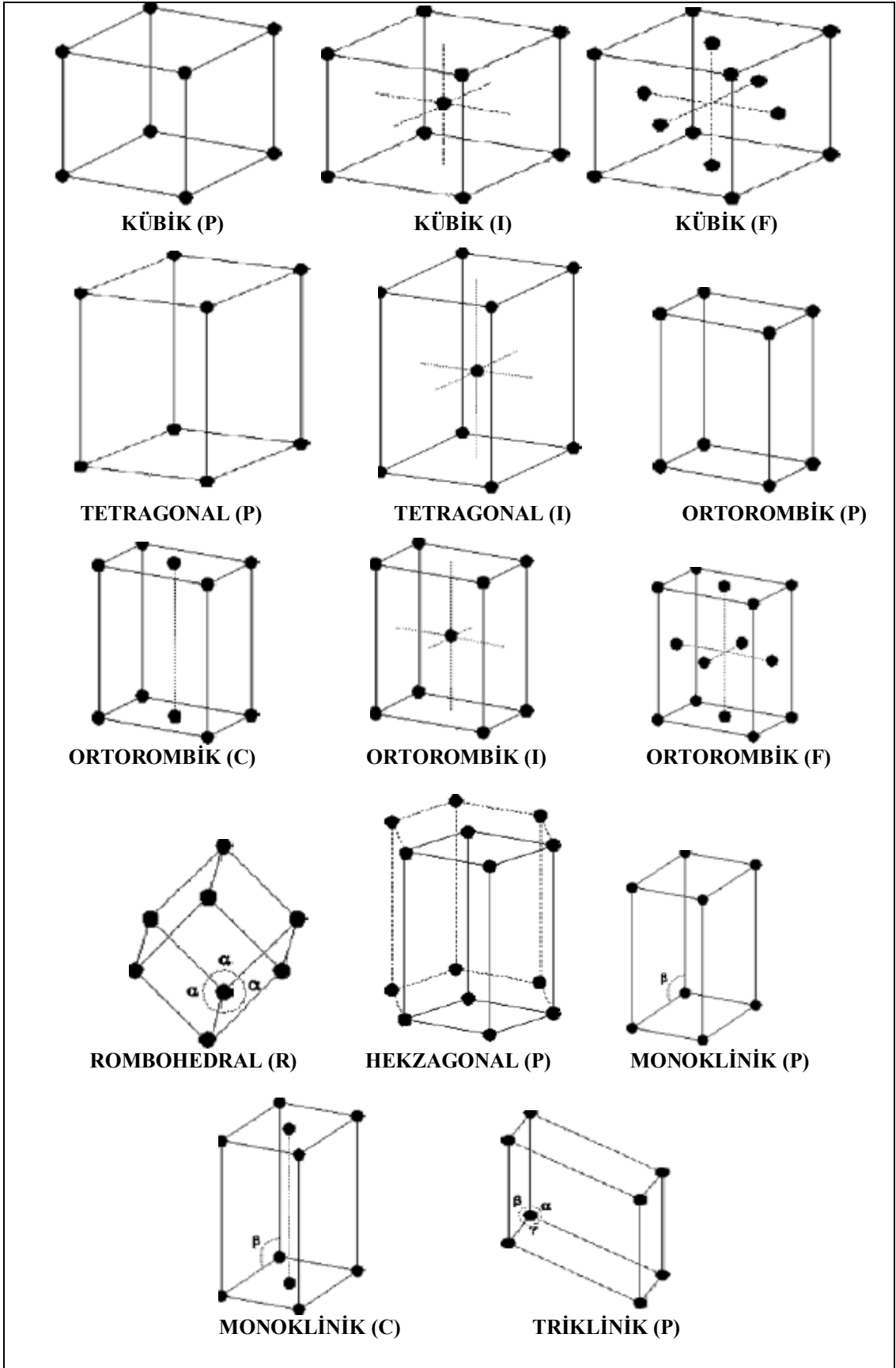
Doğada, yedi farklı kristal sistemi yani birim hücre ve 14 örgü tipi vardır. Bu örgü tipleri Bravais örgüleri olarak adlandırılırlar. Çizelge 3.1 de kristal sistemleri (birim hücre) ve sahip oldukları Bravais örgüleri listelenmiştir.



Çizelge 3.1. Kristal sistemleri ve birim hücre parametreleri.

<b>Kristal Sistemi (Birim Hücre)</b>	<b>Birim Hücre Parametreleri</b>	<b>Bravais Örgüsü</b>
Kübik	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, I, F
Tetragonal	$a=b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, I
Ortorombik	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, I, F, C
Trigonal (Rombohedral)	$a=b=c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	P (R)
Hegzagonal	$a=b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	P
Monoklinik	$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	P, C
Triklirik	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	P

Bravais örgüleri birim hücrenin kenar uzunlukları, bu kenarlar arasındaki açılar ve birim hücre içinde örgü noktalarının konumlarına [basit (P), cisim merkezli (I), yüz merkezli (F), taban merkezli (C)] göre çeşitlenir. Şekil 3.2.'de on dört uzay örgüsüne (Bravais örgü) ait birim hücre modelleri verilmiştir.

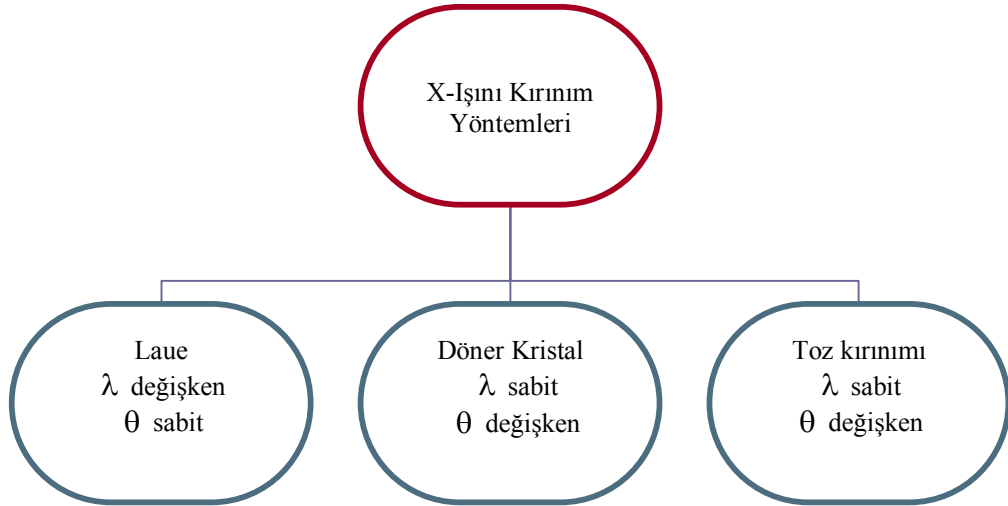


Şekil 3.2. Bravais örgüleri (7 kristal sistemine ait birim hücreler) [15].

## BÖLÜM 4

### 4.1. DENEYSEL KIRINIM YÖNTEMLERİ

X- ışınları kırınımı yöntemiyle kristal yapı analizi yapmak için çok sayıda Bragg yansıma şiddeti ölçümüne ihtiyaç vardır. Kırınım oluşabilmesi için  $n\lambda = 2d \sin \theta$  denklemi ile verilen Bragg yansıma kanunu gerçekleşmelidir. Bu denklem, verilen herhangi bir kristal için  $\lambda$  ve  $\theta$  üzerinde oldukça sınırlayıcı şartlar koyar. Sonuç olarak keyfi olarak yerleştirilen bir tek kristale, tek dalga boylu x-ışını demeti gönderildiğinde genel olarak hiç kırınım demeti oluşmadığını gözleriz. Bu nedenle Bragg yansıma kanunun doğrulanması dolayısıyla kırınımın gerçekleşmesi için bir yol bulunmalıdır. Bu da deney süresince  $\lambda$  ya da  $\theta$  değerini sürekli olarak değiştirmekle gerçekleştirilebilir. Bu değerlerin değiştirilme şekillerine göre üç temel deneysel kırınım yöntemimiz vardır [16]. Bu yöntemler aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 4.1. X-ışını kırınım yöntemleri<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Normalde  $\theta$  sabittir ancak, her bir toz kristal taneciğine x-ışınlarının ulaşabilmesi için toz örnek döndürülür. Yani döndürme işlemi yansıma koşulunun sağlanması için değil, sadece, örneğin daha iyi x-ışını alabilmesi amacıyla yapılır.

#### 4.1.1. Laue Yöntemi

Bu metot kullanılan ilk difraksiyon metotudur. Bu metotta Von Laue'nin orijinal deneyi tekrarlanır. Bir x-ışını tüpünden elde edilen sürekli spektruma sahip beyaz radyasyon demeti sabit bir tek kristal üzerine düşürülür. Kristal sabit olduğu için kristal içindeki her düzlem takımı için  $\theta$  Bragg açısı sabittir ve her düzlem takımı  $d$  ve  $\theta$  değerleri Bragg yasasını sağlayacak şekilde bütün dalga boylarını içeren beyaz radyasyon demetinden kendisine uygun bir dalga boyunu seçer. Bragg yansıma kanunu gerçekleşir ve dolayısıyla kırınım oluşur. Bu sebeple kırınmış her bir demet farklı bir dalga boyuna sahiptir.

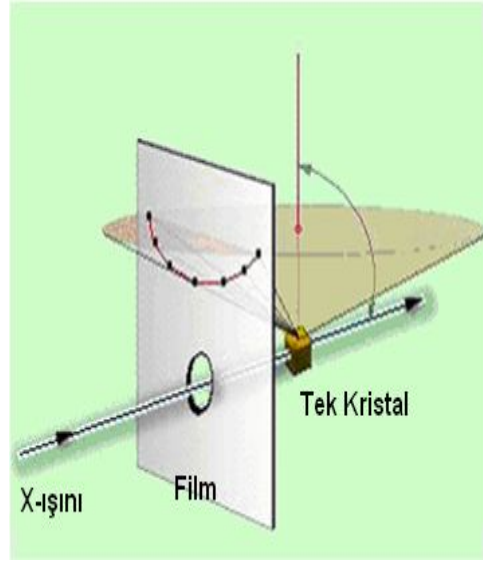
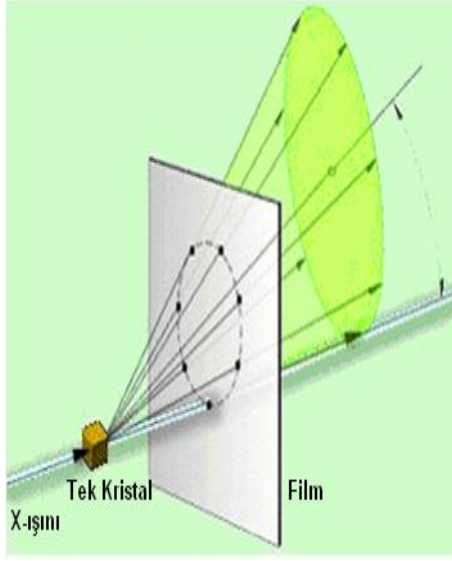
Kaynak, kristal ve filmin durumlarına göre Laue metodunun iki şekli vardır. Her iki metotta da film düzdür ve gelen demete dik konur.

**1)Geçirme Laue metodu:** Bu metod orijinal Laue metodu olarak da bilinir. Bu metotta film kristalin arkasına konur ve öne doğru olan kırınmış demetler kaydedilir. Kırınmış demetler kısmen kristal içinden geçer. Bu nedenle bu metoda geçirme Laue metodu ismi verilmiştir (Şekil 4.2).

**2)Geri yansımali Laue metodu:** Bu metotta film kristal ile x-ışını kaynağı arasına konur. Gelen demet filmdeki bir delikten geçer ve geriye doğru olan kırınım demetleri kaydedilir (Şekil 4.3).

Her iki metotta da kırınım demetleri film üzerinde lekeler oluşturur. Lekeler eğriler üzerinde oluşur. Geçirme Laue metodunda eğriler elips veya hiperbol, geri yansımali Laue metodunda hiperboller şeklinde oluşur [17].

Film üzerindeki her noktaya karşı gelen dalga boyu ölçülemediğinden düzlemler arası uzaklıkların gerçek değerleri belirlenemez yalnızca bunların oranları elde edilir. Bu yüzden de, birim hücrenin mutlak büyüklüğü belirlenemez fakat şekli belirlenebilir.



Şekil 4.2. Geçirme Laue metodu [16] Şekil 4.3. Geri yansımali Laue metodu [16].

Kullanılan x-ışını kaynağı sürekli spektruma karşılık gelen beyaz radyasyon demeti olduğundan  $0,2\text{\AA}$ 'dan  $2\text{\AA}$ 'a kadar olan bölgedeki bütün dalga boylarını verir. Kristalin büyüklüğü 1 mm'den daha büyük olmamalıdır.

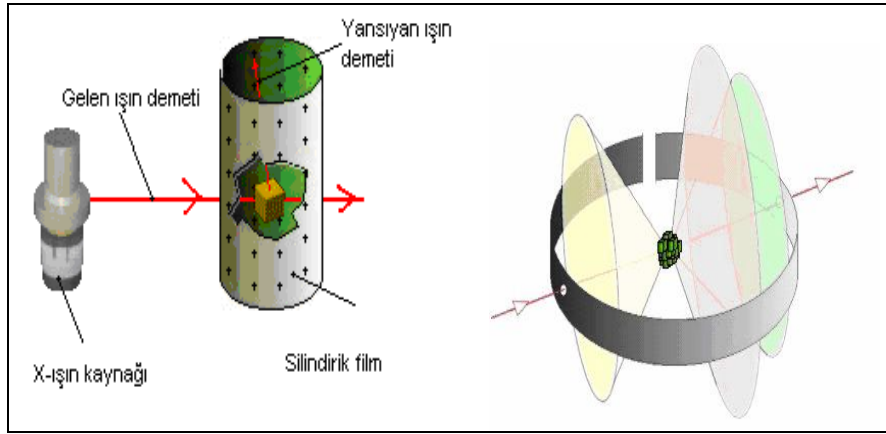
Film üzerindeki noktalardan oluşan desen, kristalle aynı simetriye sahiptir. Eğer kristal, demete paralel bir 4-kat simetri eksenine sahipse, Laue deseni de 4-kat dönme simetrisi gösterir [16].

#### 4.1.2. Döner Kristal Yöntemi

Döner kristal yöntemi, tek kristal yapısını incelemekte kullanılır. Bu metotta bir tek kristal bir ekseni ya da önemli bir kristalografik doğrultusu monokromatik bir x-ışını demetine dik olacak şekilde yerleştirilir. Kristalin etrafına silindirik bir film konulur. Bir eksen seçilir ve kristal seçilen bu eksen etrafında döndürülür. Filmin ekseni ile kristalin ekseni çakışmaktadır (Şekil 4.4). Kristal dönerken özel bir kafes (kristal) düzlemleri takımı bir an için monokromatik olarak gelen demetin yansımaları için uygun Bragg açısını yapar. Bu açıda yansımış demet meydana gelir. Yansıyan demetler yine "hayali" koniler üzerinde bulunurlar. Bu lekelerin tamamı kırınım desenini oluşturur. Değişik kristal yönelimleri için kırınmış demetlerin açıları ve

şiddetler kırınım deseninden belirlenir ve böylece birim hücrenin şekli ve büyüklüğü ve birim hücredeki atomların yerleri tayin edilir.

Kristal yalnız bir eksen etrafında döndürüldüğünden Bragg açısı her düzlem takımı için  $0^\circ$  ile  $90^\circ$  arasındaki bütün mümkün değerleri almaz. Bu sebeple her takım bir difraksiyon demeti ortaya çıkartamaz, dönme eksenine dik veya hemen hemen dik olanlar bunun açık örnekleridir. Döner kristal metodu değişik ve özellikle şekilleri bilinmeyen kristal yapılarını tayin ederken kullanılır. Bu bakımdan x-ışınları kristalografisinde oldukça önemlidir [17].



Şekil 4.4. Döner kristal yöntemi için deney düzeneği [16].

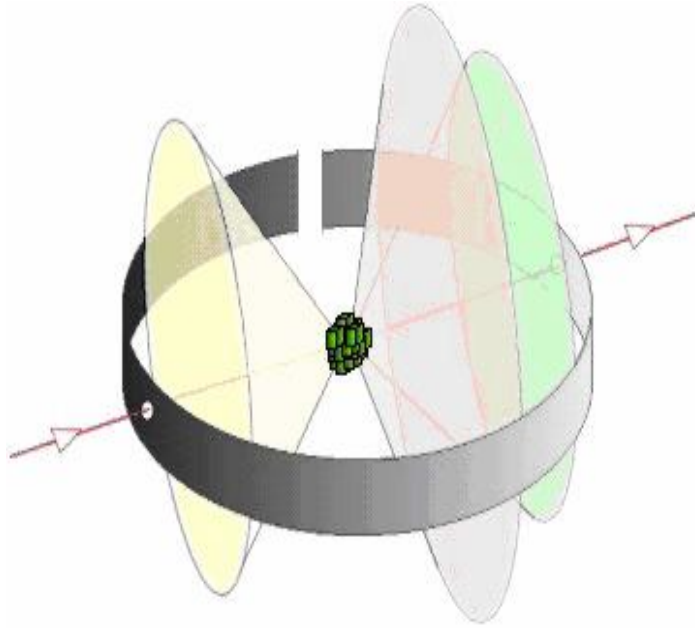
#### 4.1.2. Toz Kristal Yöntemi

İncelenecek kristal çok ince toz haline getirilir ve monokromatik x-ışınları demeti içine konur. Tozun her taneciği gelen demete göre keyfi şekilde yönlenmiş küçük bir kristaldir [17].

Tek kristal yerine toz örnek kullanıldığında örneği döndürmeye gerek yoktur çünkü her zaman kırınımın gerçekleştiği bir kristal yönelimi olacaktır. Kristal düzlemlerinin her bir takımı için, rastgele, bir ya da daha fazla kristal doğru yönelimde olacak ve Bragg kırınım koşulunu sağlayacaktır. Her kırınım çizgisi, birçok kırınım lekesinin birleşiminden oluşur ve her bir çizgi ayrı ayrı kristali temsil eder.

Bir monokromatik x-ışını demeti tek kristal örneğe gönderildiğinde, kırınım uğramış bir veya iki demet elde edilir. Örnek rastgele yönelmiş onlarca tek kristalden oluşuyorsa, kırınım uğramış demetler çeşitli konilerin yüzeyleri üzerinde olacaktır. Koniler her doğrultuda (ileri, geri) ortaya çıkacaktır. Örnek yüzlerce tek kristalden (toz örnek) oluşuyorsa, kırınım uğramış demetler sürekli koniler oluştururlar. Kırınım desenini kaydetmek için dairesel bir film kullanılır. Kırınım çizgilerini veren her bir koni film üzerine düşer. Çizgiler film üzerinde yay olarak görünür.

Bu yöntem tek kristal hale getirilemeyen örnekler için kullanışlıdır. Toz kırınımı yöntemi  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  örgü parametrelerinin hassas olarak (yüksek kesinlikte) belirlenmesinde kullanılır.



Şekil.4.5.Toz kristal yöntemi [16].

Bu yöntemlerin özellikleri farklı olmakla beraber, esas olarak aynı şeyleri ölçerler. Bu yöntemlerin her birinde ölçülen nicelikler:

- 1) Gelen demet ve kırınım uğramış demet arasındaki  $2\theta$ 'lık saçılma açısı,  $\sin \theta$ , Bragg ifadesinde yerine konularak, kırınımdan sorumlu düzlemin yönelimi ve düzlemler arası ( $d$ ) uzaklığı hesaplanır.

- 2) Kırınımına uğramış demetin (I) şiddeti. Bu nicelik, hücre yapı faktörünü tayin eder ve böylece de birim hücredeki atomların düzenlenişi belirlenir.

Duyarlılığı daha yüksek olması nedeniyle günümüzde difraktometre (kırınım metre) ve elektronik sayaç ölçümleri tercih edilmektedir [16].

## 4.2. KIRINIM DEMETLERİNİN ŞİDDETLERİ

### 4.2.1.X-ışınlarının Bir Elektron Tarafından Saçılması

Elektromanyetik dalga hem elektrik, hem de manyetik alan bileşenlerini içerir. Buna göre bir x-ışını demeti, şiddeti demet içinde herhangi bir noktada zamanla sinüsoidal olarak değişen bir elektrik alan ile karakterize edilmiş olan elektromanyetik bir dalgadır. Böyle bir x-ışını demeti elektronla etkileşirse, elektron üzerine düşen x-ışını fotonunun elektromanyetik alanı tarafından titreşim yapmaya zorlanır. Titreşim yapan bu elektron, hareketi esnasında sürekli hızlanmakta ve yavaşlamaktadır. İvmelenen bu elektron bir elektromanyetik dalga yayar. Elektron yavaşladığında x-ışınlarını saçar. Bir elektron x-ışınını bu şekilde saçar (Şekil 4.6). Saçılan demet gelen demetle aynı dalga boyu ve frekansa sahip olup saçılma kohorenttir. Çünkü saçılan demetle, onu oluşturan (gelen) demetin fazları arasında belirli bir eşitlik vardır [18]. Saçılan demetin şiddetinin saçılma açısına bağlılığı Thomson bağıntısı olarak adlandırılan 4.1 denklemindeki gibidir:

$$I = I_0 \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \left[ \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right] = I_0 \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \sin^2 \alpha \quad (4.1)$$

Burada;

$I_0$  : Gelen demetin şiddeti,

$e$  : Elektronun yükü,

$m$  : Elektronun kütlesi,

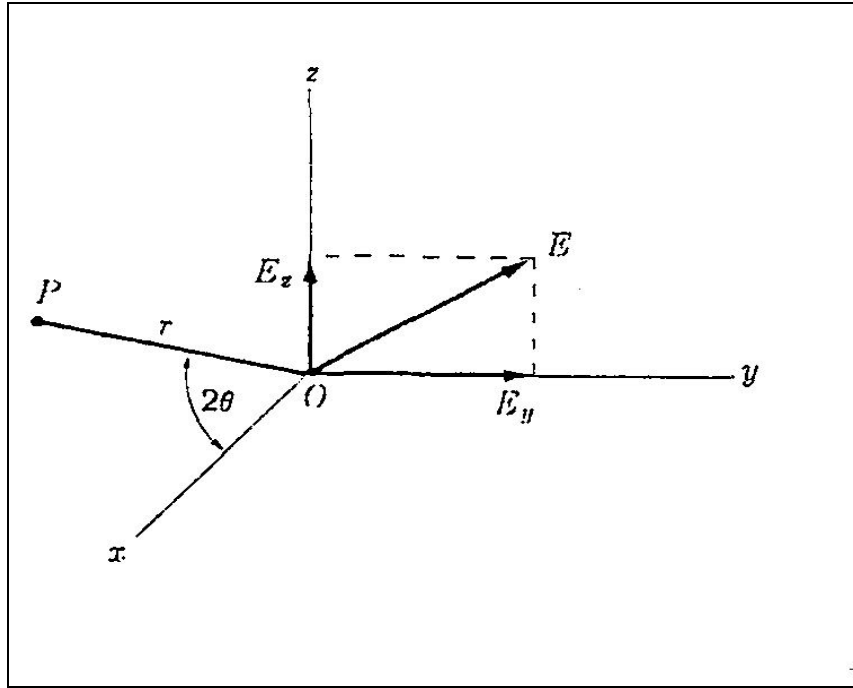


$c$  : Işık hızı,

$r$  : Saçılan demetin elektrondan uzaklığı,

$\alpha$  : Saçılma doğrultusu ile elektronun ivmesi doğrultusu arasındaki açıdır.

O noktasında bir elektron bulunan sistem Şekil 4.6'da görülmektedir. Gelen demet  $O_x$  doğrultusunda gelip elektrona çarpmaktadır. Elektrondan OP doğrultusunda x-ışınları saçılmaktadır.



Şekil 4.6. X-ışınlarının elektron tarafından saçılması [4].

Şimdi P noktasındaki saçılma şiddetini bulmaya çalışalım. Polarize olmayan ışık yz düzleminde herhangi bir  $\vec{E}$  elektrik alan vektörüne sahiptir.  $\vec{E}$  elektrik alan vektörü  $\vec{E}_y$  ve  $\vec{E}_z$  bileşenleri cinsinden,

$$\left(\vec{E}\right)^2 = \left(\vec{E}_y\right)^2 + \left(\vec{E}_z\right)^2 \quad (4.2)$$

şeklinde yazılabilir.  $\vec{E}$ 'nin doğrultusu tamamen keyfi olduğundan ortalama olarak  $\vec{E}_y$  bileşeni  $\vec{E}_z$  bileşenine eşit olmalıdır. Böylece,

$$\left(\vec{E}_y\right)^2 = \left(\vec{E}_z\right)^2 = \frac{1}{2}\left(\vec{E}\right)^2 \quad (4.3)$$

olur.  $\vec{E}$  dalganın genliğidir ve bir dalganın şiddeti genliğinin karesi ile orantılıdır.

Bu yüzden,

$$I_{0y} = I_{0z} = \frac{1}{2} I_0 \quad (4.4)$$

yazılabilir. Gelen demetin y bileşeni elektrona  $O_y$  doğrultusunda ivme verir. Burada  $\alpha = \pi/2$  'dir. Böylece saçılan demetin y yönündeki şiddeti 4.1 denkleminde;

$$I_{py} = I_{0y} \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \quad (4.5)$$

olarak bulunur. Benzer şekilde z bileşeninin şiddeti için  $\alpha = \frac{\pi}{2} - 2\theta$  olduğundan,

$$I_{pz} = I_{0z} \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \cos^2(2\theta) \quad (4.6)$$

yazılabilir. P noktasındaki şiddet bu iki bileşenin toplamına eşittir;

$$I_p = I_{py} + I_{pz} \quad (4.7)$$

$$I_p = \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} [I_{0y} + I_{0z} \cos^2(2\theta)] \quad (4.8)$$

$$I_p = \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \left[ \frac{I_0}{2} + \frac{I_0}{2} \cos^2(2\theta) \right] \quad (4.9)$$

$$I_P = I_0 \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \left( \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2} \right) \quad (4.10)$$

4.10 denklemindeki  $\left( \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2} \right)$  terimine polarizasyon faktörü denir ve P harfi ile gösterilir. Aynı denklemde e, m, c ve r sabitleri yerine konulursa saçılan demetin şiddetinin gelen demetin şiddetinin çok küçük bir kesri olduğu görülür [4].

#### 4.2.2. X-ışınlarının Bir Atom Tarafından Saçılması

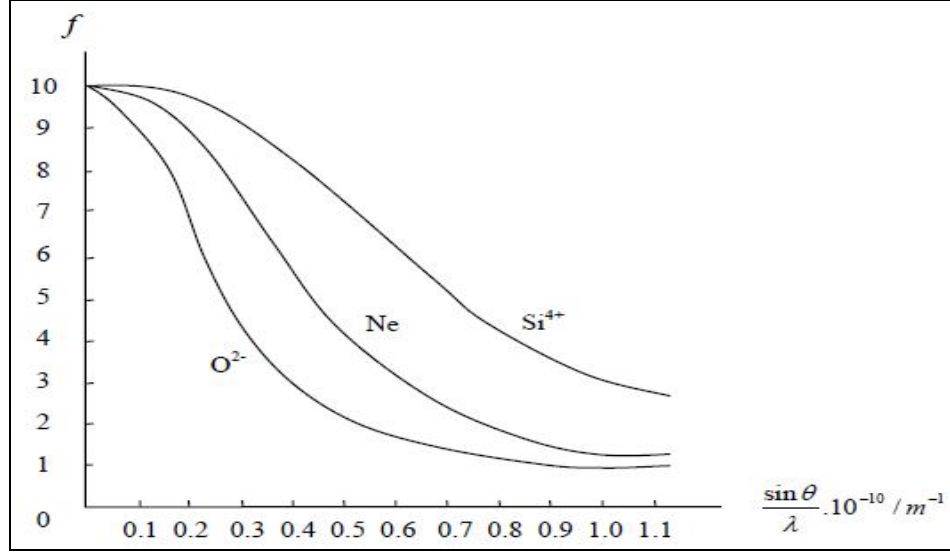
Bir atom üzerine bir x-ışını demeti düşürüldüğünde atomun elektronlarının her biri radyasyonun bir kısmını saçar. Çekirdeğin de bir yükü olduğundan gelen demetin etkisi altında salınım yapabileceği düşünülür. Fakat çekirdeğin kütlesi elektronunkinden çok büyük olduğundan önemli bir titreşim yapmaz. Yani bir atomun kohorent saçmasını sadece bu atomun elektronları meydana getirir. Saçılma ileri doğru ise ( $2\theta = 0^\circ$ ) atomun elektronlarının hepsinin saçtığı dalgalar aynı fazdadır ve saçılan dalgaların genlikleri doğrudan doğruya toplanabilir. Fakat bu, diğer saçılma doğrultuları için doğru değildir. Elektronlar uzayda farklı noktalarda bulunduğundan farklı elektronların saçtıkları dalgalar arasında faz farkı vardır.

Bir atomun x-ışınlarını verilen bir doğrultuda saçmasının verimi yani bir atom tarafından saçılan ışınların genliği atomik saçma faktörü (f) ile tanımlanır. Atomik saçma faktörü;

$$f = \frac{\text{bir atomun saçtığı dalganın genliği}}{\text{bir elektronun saçtığı dalganın genliği}} \quad (4.11)$$

şeklinindedir [18]. Sıfır saçılma açısında saçılan ışınların tümü aynı fazdadır. Saçılan ışınların genliği ise Z tane elektrondan gelen katkıların toplamı kadar olur. Bu durumda ileri yönde saçan bir atom için  $f = Z$  olacaktır. Saçılma açısı sıfırdan farklı olduğu zaman Z tane saçılan dalga arasındaki yıkıcı girişimlerden dolayı  $f < Z$  olur.  $\theta$  arttıkça elektronların teker teker saçtıkları dalgalar arasındaki faz farkı artar ve f küçülür. Atomik saçma faktörü gelen demetin dalgaboyuna da bağlıdır [19].  $\theta$ 'nın

sabit bir değerinde dalgaboyu ne kadar kısa ise  $f$  de o kadar küçüktür. Öyle ki  $\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)$  niceliği artınca  $f$  azalır. Maksimum saçılma  $\frac{\sin \theta}{\lambda} = 0$  durumuna karşılık gelir [18]. Şekil 4.7’de atomik saçma faktörünün  $\sin \theta / \lambda$  ’ya bağımlılığı bazı elementler için gösterilmiştir [20].



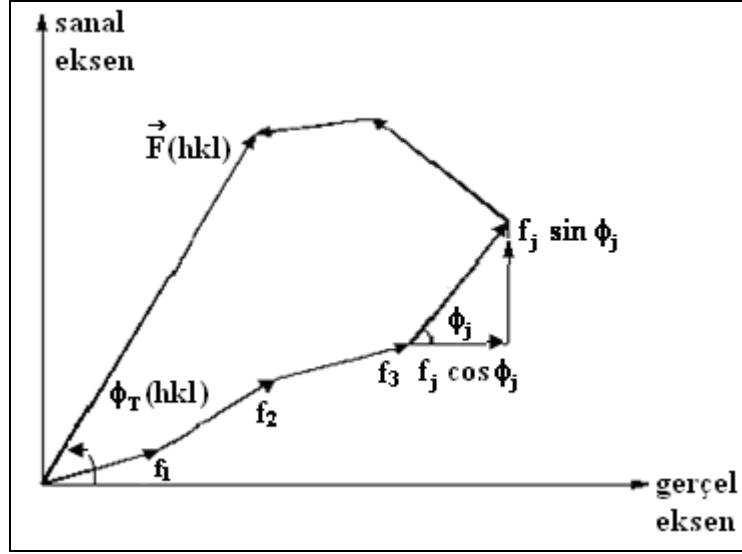
Şekil 4.7. Bazı elementler için atomik saçma faktörünün  $\frac{\sin \theta}{\lambda}$  ’ya bağımlılığı.

#### 4.2.3. X-Işınlarnın Bir Birim Hücre Tarafından Saçılması

Birim hücre içerisinde farklı konumlarda, farklı atomlar bulunuyorsa, her bir atom, kendisine ait bir saçma faktörü ( $f_j$ ) ile x-ışınlarını saçacak yani kırınımına uğratacaktır. Tüm bu saçılmış dalgaların hepsinin birim hücrede oturan atomlar üzerinden toplamını alırsak, tek bir birim hücrede saçılan (kırınan) toplam x-ışını dalgasını  $F(hkl)$  buluruz. Burada  $hkl$  Miller indislerini göstermektedir ve  $F(hkl)$  de birim hücrenin  $hkl$  düzlemlerinden yaptığı toplam kırınmış dalgadır.

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j e^{i\phi_j(hkl)} \quad (4.12)$$

Bu toplamı şekil 4.8 deki faz diyagramını kullanarak yapabiliriz.



Şekil 4.8. Birim hücrede N atomu bulunan bir kristalden kırınımına uğrayan toplam x-ışınlarının bulunması için yapı faktörlerinin faz diyagramı üzerinde gösterilmesi [6].

O zaman eşitlik 4.12 ile verilen toplam, şekilden;

$$F(hkl) = |F(hkl)|e^{i\phi_T(hkl)} \quad (4.13)$$

olur. Burada  $|F(hkl)|$  birim hücrenin hkl düzlemlerinden ( $\theta$  Bragg açısında) yapmış olduğu kırınımına ait x-ışını dalgasının genliğidir.  $\phi_T(hkl)$  de birim hücrenin orijinine göre, birim hücreden saçılan x-ışını dalgasının fazıdır.

A gerçel ve B sanal bileşenler olmak üzere; eşitlik 4.12'yi şu şekilde yeniden yazabiliriz, bunun için  $F(hkl)$  ve  $\phi_j(hkl)$  yerine sırasıyla F ve  $\phi_j$  kısaltması yapılmıştır.

$$|F| = (A^2 + B^2)^{1/2} \quad (4.14)$$

dir ve A ve B bileşenleri de;

$$A = \sum_{j=1}^N f_j \cos \phi_j \quad (4.15)$$

$$B = \sum_{j=1}^N f_j \sin \phi_j \quad (4.16)$$

şeklindedir. Birim hücre içinde, kesirsel koordinatları  $x_j, y_j$  ve  $z_j$  ( $j=1,2,3\dots N$ ) olan genel bir yapı göz önüne alındığında, j. atomdan saçılan dalgaların toplam yol farkı;

$$\delta_j = \lambda(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (4.17)$$

olur. Bu yol farkından kaynaklanan faz farkı ise;

$$\phi_j = \left( \frac{2\pi}{\lambda} \right) \delta_j \quad (4.18)$$

veya

$$\phi_j = 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (4.19)$$

şeklinde verilir [21].

Vektörel faz diyagramından (Şekil 4.8) toplam dalga;

$$F = |F|e^{i\phi_T} = A + iB \quad (4.20)$$

olduğu görülmektedir.

$$F = |F|[\cos \phi_T + i \sin \phi_T] \quad (4.21)$$

$$F = |F| \cos \phi_T + i|F| \sin \phi_T \quad (4.22)$$

olduğundan denklem 4.20 ( $F = A+iB$ ) elde edilir. Burada;

$$\phi_T = \tan^{-1}\left(\frac{B}{A}\right) \quad (4.23)$$

$$|F| = \sqrt{A^2 + B^2} \quad (4.24)$$

dir. Bu duruma göre (4.20) denklemi düzenlenirse;

$$A(hkl) = \sum_j f_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (4.25)$$

$$B(hkl) = \sum_j f_j \sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (4.26)$$

eşitliklerinden yararlanarak yapı faktörü, denklem 2.5  $\left( F(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)} \right)$ ;

elde etmiş oluruz.

Buradaki  $f_j$  çarpanı, birim hücredeki  $j$ . atomun atomik saçılma gücünün bir ölçüsüdür.  $f_j$ 'nin değeri, atomun elektronlarının sayısına ve dağılımına, gelen ışınının dalga boyuna ve saçılma açısına bağlıdır (bkz. bölüm 4.2.2). Atomik saçılma faktörü, bir atomun saçtığı toplam dalga genliğinin, noktasal bir elektrondan saçılan genliğine oranı olarak tanımlanır [22].

$hkl \rightarrow 000$ ' da yapı faktörünün değeri,

$$F(000) = \sum_{j=1}^N Z_j \quad (4.27)$$

olarak verilir ve değeri birim hücredeki elektron sayısına eşit olacaktır. Yapı faktörü ( $F_{hkl}$ ) yardımı ile herhangi bir  $hkl$  yansımasının şiddetinden atomların konumlarını hesaplama olanağı bulunabilir.

N atomlu bir birim hücrede, bu atomların her biri ve dolayısıyla çevresindeki elektron bulutu, birer saçıcı merkez oluşturur.  $\rho(x,y,z)$ ;  $(x, y, z)$  noktasındaki elektron yoğunluğu olmak üzere herhangi bir  $dV$  hacmindeki elektron yoğunluğu;

$$\rho(x,y,z)dV \quad (4.28)$$

olarak alınır. Bu elektron yoğunluğu üzerinden saçılan toplam dalga, üstel formda,

$$\rho(x,y,z)e^{2\pi i(hx+ky+lz)} dV \quad (4.29)$$

olur. Birim hücre hacmi üzerinden toplam alındığında yapı faktörü elektron yoğunluğu cinsinden;

$$F_{hkl} = \int_V \rho(x, y, z) e^{2\pi i(hx+ky+lz)} dV \quad (4.30)$$

elde edilir [10].



## BÖLÜM 5

### X-IŞINLARI KIRINIMI METODU İLE KRİSTAL YAPI ANALİZİ

#### 5.1. FAZ PROBLEMİ

Bir kristal yapı analizinin amacı, kırınım verilerinden hareket ederek o yapıya ait atomik konumları bir başka deyişle elektron yoğunluğu dağılımını elde etmektir.

Bir birim hücredeki bir (x, y, z) noktasındaki elektron yoğunluğu,

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V_c} \sum_{\text{tüm hkl}} \sum F(\text{hkl}) \exp[-2\pi i(\text{hx} + \text{ky} + \text{lz})] \quad (5.1)$$

şeklinde yazılır. Burada  $V_c$  birim hücrenin hacmidir.  $F(\text{hkl})$  de h, k, l indislerine sahip Bragg yansımasıdır.

Elektron yoğunluğunu aşağıdaki şekilde de yazmamız mümkündür.

$$\rho(\text{xyz}) = \frac{1}{V_c} \left\{ |F(000)| + 2 \sum_{h \geq 0, \text{ tüm } k, l} \sum_{F(000) \text{ hariç}} (A \cos \phi + B \sin \phi) \right\} \quad (5.2)$$

Eşitlik (5.2)'yi yeniden düzenlersek:

$$\rho(\text{xyz}) = \frac{|F(000)|}{V_c} + \frac{2}{V_c} \sum_{h \geq 0, \text{ tüm } k, l} \sum_{F(000) \text{ hariç}} (|F| \cos(\phi - \phi_T)) \quad (5.3)$$

Burada,  $\phi_T$  lerde farklı yönlerde kırınmış dalgaların toplam fazıdır.

Sonuç olarak (5.3)'ü aşağıdaki gibi yazabiliriz [7].

$$\rho(xyz) = \frac{|F(000)|}{V_c} + \frac{2}{V_c} \sum_{\substack{h \geq 0, \text{ tüm } k, l \\ F(000) \text{ hariç}}}^{\infty} |F(hkl)| \cos[2\pi(hx + ky + lz) - \phi_T(hkl)] \quad (5.4)$$

Bir kristalin elektron yoğunluğu fonksiyonunu belirleyebilmek için o yapıya ait kristal yapı faktörlerinin büyüklükleri  $|F(hkl)|$  ve faz açılarına  $\phi_T(hkl)$  ihtiyaç vardır.

Yapı faktörü genliği ifadesi  $|F(hkl)|$  x-ışınları şiddetlerinden elde edilebilmesine rağmen faz açıları değerlerini doğrudan bulabilmek mümkün değildir. Deneysel metotlarla belirlenemeyen faz açılarının çeşitli metotlarla tespit edilmesi gerekir. Bu durum kristalografide 'faz sorunu' olarak bilinir [19]. Kristal yapıyı çözebilmek için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bunlar; Direkt yöntemler, ağır atom metodu ve Patterson yöntemidir. Faz açılarını Direkt yöntemlerle belirleriz. Faz açıları belirlenmeden kristal yapı çözülmesi ise Patterson yöntemi olarak adlandırılır. Biz kristal yapılarımızın analiz aşamasında Direkt yöntemleri kullandık. Çözdüğümüz yapılarda Cd ve Co ağır atomları bulunmasına rağmen Direkt yöntemlerle çözüme ulaştık.

## 5.2. DİREKT YÖNTEMLER

Güçlü Bragg yansımalarının fazları arasındaki olasılık ilişkilerinden (diğer) Bragg yansımalarına ait fazları türeten bir metottur. Bu ilişkiler şu kabullerden ortaya çıkar: kristal yapı atomlardan oluşmuştur (yani elektron yoğunluk haritasında hepsi bağımsız izole pikler verir) ve elektron yoğunluğu haritanın her yerinde ya pozitifdir ya da sıfırdır, negatif olamaz. Bragg yansımalarının bağıl fazlarının  $[\phi_T(hkl)]$  sadece belirli bir kısmı bu koşulları sağlar [7].

### 5.3. ARITIM

Arıtım bir deneme yapısının parametrelerinin gözlenen yapı faktörü genlikleri ile hesaplanan yapı faktörleri genlikleri arasında en iyi uyum sağlanana kadar deneme yapısının iyileştirilmesidir. Arıtım genellikle en küçük kareler yöntemi ve fark Fourier yöntemi ile yapılır. Yapı genliklerinin atomik parametrelerle bağılılığı doğrusal olmadığından bu aşama bir yakınsamaya ulaşana kadar tekrar edilir. Fiziksel anlamsızlığa düşmekten kaçınmak için başlangıç parametrelerinin iyi bir serisi ile başlamak önemlidir [7].

#### 5.3.1. Fark Fourier Metodu

Fourier analizi periyodik matematiksel bir fonksiyonun özel genlik ve frekanslara sahip cos ve sin dalga (harmonik) bileşenlerine ayrılmasıdır. Bu yöntem Fransız matematikçi ve fizikçi Jean Baptiste Joseph Fourier tarafından başlatılmıştır. Fourier sentezi dalgaları (örneğin saçılan x-ışınları), periyodik bir fonksiyon (bir kristaldeki elektron yoğunluğunun temsili gibi) elde etmek için bir özetleme yöntemidir.

Fourier teoremi herhangi bir periyodik fonksiyonun bilinen sabitleri içeren cos ve sin terimleri ile yazılabileceğini belirtir. Bir kristal periyodik olarak tekrarlayan bir iç yapıya sahip olduğu için, üç boyutlu bir elektron yoğunluk haritası vermek için, üç boyutlu bir Fourier serisi ile temsil edilebilir. X-ışını kırınım çalışmalarında Fourier katsayıların büyüklükleri Bragg yansımalarının yoğunluklarından, terimlerin periyodiklikleri Bragg yansımalarının h, k, l Miller indislerinden türetilmiştir. Fakat terimlerin ilgili fazları nadiren deneysel olarak hesaplanır.

Fourier dönüşümü elektron yoğunluğu ve yapı faktörleri ilişkisi kurmak için kristalografide kullanılan matematiksel bir yöntemdir.

Fark Fourier Metodu kristal yapı çözümünde atomların konumlarını belirlemek için kullanılan metotlardan bir tanesidir. Bu metotta elektron yoğunluğu fark haritaları esas alınır. Hesaplamalar için kullanılan katsayılar  $F_{ölç}(hkl)$  ve  $F_{hes}(hkl)$  arasındaki farktır [7]. O halde verilen herhangi bir noktada gözlenen elektron yoğunluğu;

$$\rho_{\text{ölç}}(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F_{\text{ölç}}(hkl) e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (5.5)$$

ve verilen herhangi bir noktadaki hesaplanan elektron yoğunluğu;

$$\rho_{\text{hes}}(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F_{\text{hes}}(hkl) e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (5.6)$$

ise bunlar arasındaki fark;

$$\Delta\rho(xyz) = \rho_{\text{ölç}}(xyz) - \rho_{\text{hes}}(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} (F_{\text{ölç}}(hkl) - F_{\text{hes}}(hkl)) e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (5.7)$$

ile ifade edilir.

Eğer ölçülen ve hesaplanan elektron yoğunlukları birbirine eşit ise  $\Delta\rho$ 'nun o konumlardaki değerleri sıfırdır ve fark-Fourier haritasında herhangi bir pik gözlenmez. Çözülen yapıda bulunamayan herhangi bir atom  $\Delta\rho(r)$  fark-Fourier haritasında gözlenebilir [10]. Fark-Fourier yöntemiyle yapıda bulunamayan atomların yanı sıra, atomik parametreler de artırılarak yapıya ait kristalografik parametreler daha duyarlı hale getirilebilir [9].

İyi bir  $\Delta\rho(x,y,z)$  sentezi ile hidrojen gibi çok hafif atomların konumları dahi belirlenebilir. Bu atomların konumları yardımı ile eksik faz bilgileri giderilerek en küçük kareler yöntemi ile arıtıma geçilebilir [23].

Eğer ölçülen ve hesaplanan elektron yoğunluklarının fazları birbirine eşit ise  $\Delta\rho$ 'nun değeri sıfır olacaktır. Eğer elektron yoğunluğu hesabına katılmamış atom varsa  $(\rho_{\text{ölç}} - \rho_{\text{hes}})$  farkında  $\Delta\rho$ 'nun sıfırdan farklı olmasıyla ortaya çıkacaktır. Kısaca; bu metotla, atom konumlarındaki hatalar, sıcaklık parametrelerindeki hatalar ve elektron yoğunluğu hesabına katılmayan atomların koordinatları doğrudan fark-elektron yoğunluğu haritalarından belirlenebilir [24].

Elde edilen haritada pozitif bölge varsa, modelimizdeki bu alana yeterli elektron konulmadığını; negatif bölge varsa, modelimizdeki bu alana fazla elektron konulduğunu gösterir. Başka bir deyişle negatif bölge varsa buraya konulan atomun, atom numarası büyüktür, sonuç olarak bu bölgede bir çukur belirir. Eğer atom doğru konumda ve düşük atom numarasına sahipse bu bölgede bir pik belirir. Eğer deneme yapısındaki sıcaklık faktörü düşükse, bu bölgede bir çukur belirir. Çünkü; atom çok fazla konsantre olmuştur, yani elektronlar olmaları gerekenden daha küçük bir hacimde sınırlandırıldıkları için çok yüksek yoğunluktadırlar. İyi bir arıtım için, arıtım sonunda düz bir fark haritasının bulunması gerekir [25]. Eğer örnek yapı ile gerçek yapı tamamen uyum içerisinde ise  $\Delta\rho(r)$  haritasında hiçbir pik gözlenmez. Atomlar doğru olarak yerleştirilmemiş ise bu haritada pikler gözlenecektir [26].

### 5.3.2. En Küçük Kareler Metodu

En küçük kareler metodu çok sayıda gözlemin verilen bir eşitliğe en iyi uyuşumunu sağlamak için istatistiksel bir metottur. Bu metot uyuşumu sağlayacağımız eşitlikten elde ettiğimiz değerler ile deneysel olarak gözlenen değerler arasındaki farkların kareleri toplamını minimum yapmaya dayanır. Kristal yapısı analizlerinde,  $|F(hkl)|$ 'nin değerlerini hesaplamak için atomik koordinatlar ve diğer parametreler kullanılır ve bu hesaplanan değerler en küçük kareler yöntemi ile deneysel olarak ölçülen uygun yapı faktörlerine uyusturulabilir (böylece onların sapmalarının kareleri toplamı en aza indirilir). İdeal olarak her parametre için hesaplanan en az on deneysel ölçüm olmalıdır. Benzer şekilde en küçük kareler ölçütü bir grup atom aracılığıyla yüzeyin hesabı ve birçok diğer geometrik probleme uygulanabilir.

Fark Fourier ve En Küçük Kareler arıtım yöntemleri sadece yüksek hızlı bilgisayarların ortaya çıkışından bu yana üç boyutlu veri için uygulanabilir olmuştur.

Moleküler yapıdaki tüm atomların konumları belirlendikten sonra,

$$D = \sum_{hkl} \left[ |F_{ölç}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)| \right]^2 \quad (5.8)$$

denkleminin minimum olması istenir. Bu ifadenin minimum hale getirilmesi ile yapı parametrelerinin en iyi değerleri bulunur. Yansıma şiddet verilerinin tümü aynı hassaslıkla toplanamadığı için ölçülen şiddetler, ölçümdeki hassaslık derecesine göre belirli bir ağırlık faktörü ile çarpılır. Ağırlık faktörü  $w(hkl)$ , veri işleme sırasında her yansıma için belirlenir. Buradan;

$$D = \sum_{hkl} w(hkl) \left[ |F_{ölç}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)| \right]^2 \quad (5.9)$$

denklemini yazılır [7].

## 5.4. YAPI ÇÖZÜMÜNDE DOĞRULUK KRİTERLERİ

### 5.4.1. R (Fark) Faktörü

Kristalograflar yapı arıtım sonucunu değerlendirirken ilk olarak baktıkları değer R değeridir. R değeri deneysel ve hesaplanan veriler arasındaki farkı gösterir ve şu şekilde yazılabilir;

$$R = \frac{\sum_{hkl} |F_{ölç} - F_{hes}|}{\sum_{hkl} |F_{ölç}|} \quad (5.10)$$

Hesaplanan yapıda yer alabilecek R ne kadar küçükse gözlenenle farkı o kadar az demektir. R faktörü arıtımın başlangıcında 0,4 ve 0,5 gibi büyük değerler almasına rağmen arıtımın sonunda 0,02-0,06 arasında değerler alması istenir<sup>1</sup> [5].

Ağırlıklı güvenilirlik faktörü şu şekilde gösterilebilir:

$$R_w = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(\Delta F(hkl))^2}{\sum_{hkl} w |F_{ölç}(hkl)|^2}} \quad (5.11)$$

<sup>1</sup>Yapıda ağır atom varsa R 0,009'a kadar çıkabilir [27].

Bu eşitlikte  $w$  ağırlık fonksiyonudur.  $w = 1$  için, bütün yansımalar eşit ağırlıktadır. Yapı çözme işleminde çeşitli ağırlık fonksiyonları kullanılır. Ağırlıklı  $R$  faktörü ( $R_w$ ), güvenilirlik ( $R$ ) faktöründen çok az büyük bir değer alabilir [6].

Denklem 5.12'de verilen  $R_{int}$  değeri x-ışını kırınım şiddet verilerinin iyi kalitede olup olmadığını bir göstergesidir [5].

$$R_{int} = \frac{\sum_{hkl} |F(hkl)^2 - F_{ort}(hkl)^2|}{\sum_{hkl} F(hkl)^2} \quad (5.12)$$

#### 5.4.2. S (Uyuşumun İyilik Derecesi) Faktörü

Ölçülen ve hesaplanan genliklerin uyuşumunu gösteren bir parametredir.

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w (|F_{ölç}(hkl) - |F_{hes}(hkl)|)^2}{\text{serbestlik derecesi}}} \quad (5.13)$$

Burada;

serbestlik derecesi = yansıma sayısı - parametre sayısı

şeklinde tanımlanır. En iyi durumda  $S$ 'nin değeri 1 veya 1'e yakın değerlerdir [5].

#### 5.4.3. Tahmini Standart Sapmalar

Yapı çözümü sonunda atomik parametrelerin hassaslığını araştırırız. Yapının hassas çözümü için, standart sapmalar koordinatlar için 0,001'den, bağ uzunlukları 0,01 Å'dan ve açılar da 1°'den küçük olmalıdır.

#### 5.4.4. Fark-Fourier Haritasının Hidrojen Atomlarının Konumlarını Belirlemek İçin Kullanılması

Fourier katsayılarının önerilen yapısal modelden hesaplanan yapı faktörleri ile ölçülen yapı faktörleri arasındaki fark olduğu bir haritadır. Daha önceden de belirtildiği üzere böyle bir haritada pik konumları deneme yapısında yeterli elektron bulunmadığı zaman ortaya çıkar. Çukurlar ise çok fazla elektron eklendiği durumlarda ortaya çıkar.

Bu sebeple, Fourier haritası deneme yapısındaki kayıp atomların konumlarını belirlemek ve düzeltmek için oldukça kullanılır.

Örneğin bir hidrojen atomu bir deneme yapısı dışında bırakılırsa, düzeltilen deneme yapısında atomun bulunması gereken yerde bir pik (tepe noktası) meydana çıkacaktır.

Genel olarak bir model maksimum artık elektron yoğunluğu ( $\Delta\rho_{\text{maks}}$ ) ve minimum artık elektron yoğunluğu ( $\Delta\rho_{\text{min}}$ ) arasındaki farkı en aza indirmeye dayanır; bu harita ideal olarak her yerde sıfır olmalıdır, ancak deneysel belirsizlik veya kullanılan modelin yetersizlikleri sonucu dalgalanmalar ortaya çıkabilir [7].

#### 5.5. HİDROJEN BAĞLARI

İki atom arasındaki mesafe iki atomun birbirine bağlanmış olarak kabul edilir olup olmadığına bakmadan hesaplanabilir. Komşu moleküllerde atomlar arasındaki mesafeler bazı beklenen veya standart (örneğin ilgili atomlar için van der Waals yarı çapları toplamı olarak) değerlerden daha kısa ise önemli moleküller arası etkileşimler gösterebilir. Bir hidrojen atomu ve bir elektronegatif atomu içeren kısa bağlar çoğu zaman hidrojen bağları için potansiyel adaylar olarak incelenir. Ancak, burada kaçınılması gereken bazı tuzak noktalar vardır.

İlk olarak, x-ışını kırınımıyla düşük elektron yoğunlukları sebebiyle hidrojen atomlarının yeri tam olarak tespit edilemez. Bu nedenle serbest arıtılmış hidrojen atomları diğer atomlardan daha geniş pozisyonlara sahip olacaktır. Bazı bilgisayar



programları bağ uzunluklarını listeler ama bu uzunluklar hiç hassas bir ölçüm olmaksızın bağlı olmayan mesafelerdir. Bu mesafelerin yorumlanmasında onların nispeten düşük hassasiyeti göz ardı edilmemelidir. Zayıf hidrojen bağları bazen deneysel hassasiyet açıkça onu desteklemediğinde kabul edilebilir.

İkinci olarak, x-ışını kırınımıyla tespit edilen hidrojen atomları pozisyonları gerçek nükleer pozisyonlara karşılık gelmez, çünkü elektron yoğunluğu önemli bir şekilde hidrojen atomuna kovalent bağlı atoma doğru kaydırılır. Bu nedenle, serbestçe arıtılmış atomlar için tipik bağ uzunlukları C-H için 0,95 Å civarında ve N-H ve O-H için 0,90 Å un altındadır, oysaki gaz faz molekülleri için spektroskopik metod ile ya da nötron kırınımıyla elde edilen gerçek çekirdekler arası mesafeler 0,1 Å dan daha uzundur. Hidrojen bağında, hidrojen atomu yaklaşık olarak kovalent bağlandığı atom ve elektronegatif atom arasında D-H...A dizilişinde bulunur, böylece D-H bağ uzunluğundaki önemli bir kısalma hatası yanlış uzun H...A mesafesi anlamına gelir. Bu, bu mesafelerin neden dikkatle yorumlanması gerektiğinin başka bir sebebidir [28].

Bir bağın hidrojen bağı olabilmesi için  $D-H\cdots A \geq 120^\circ$  (idealde  $180^\circ$ ) ve  $H\cdots A \leq 2,6 \text{ \AA}$  olmalıdır.

## 5.6. KRİSTAL ATOMLARINDA DÜZENSİZLİK (DİSORDER)

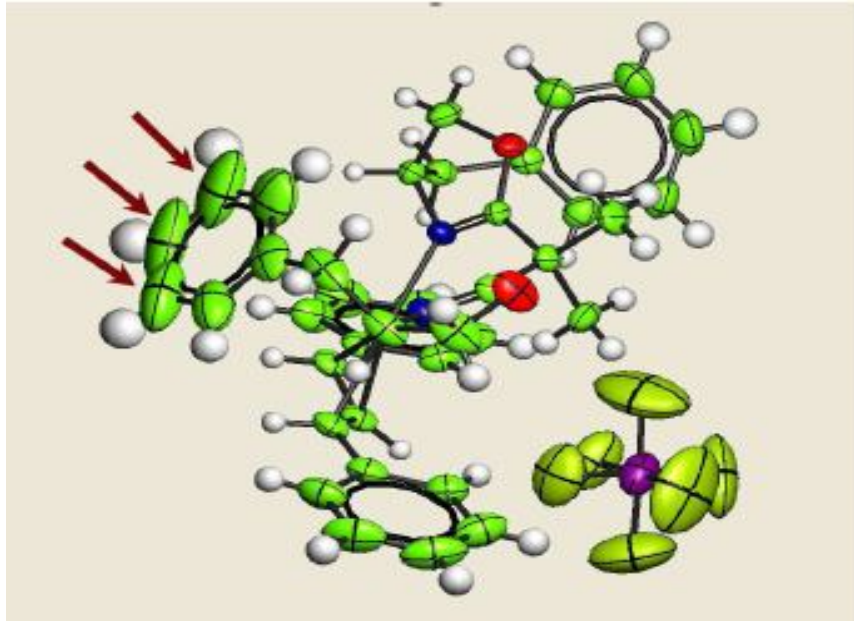
Disorder bazı atomların yönelimlerinin farklı birim hücrelerde rastgele değişiklik gösterdiği durumdur. Temelde iki tip disorder vardır;

- 1) Yer Değişimli (substitutional) Düzensizlik
- 2) Konumsal Düzensizlik

Yer değişimli disorder; farklı tip atomların iki birim hücre içinde aynı bölgeyi işgal ettikleri durumdur. Konumsal düzensizlik de dinamik ve statik olmak üzere iki çeşittir. Düzensizlik çözümlerinde konumsal düzensizlik ister statik isterse dinamik olsun aynı şekilde çözümlenir [29].

Dinamik düzensizlik (disorder) aslen çevre sıcaklığının (kristalin yansıma verilerinin kaydedildiği sıcaklığın) yüksek olmasından kaynaklanır ve böylece atomun termal titreşimini temsil eden elipsoid oldukça büyük olur. Sıcaklık azaltılırsa dinamik düzensizlik azalır ve atomun titreşim elipsoidi beklenen yani düzensizlik olmadığını kabul edeceğimiz bir büyüklüğe kadar küçülür [30].

Fenil halkasında dinamik düzensizlik (disorder) olan 250 K’de ölçülmüş bir paladyum kompleksine ait moleküler diyagram şekil 5.1’de görülmektedir.



Şekil 5.1. 250 K’de ölçülen bir paladyum kompleksi [31].

Eğer yapı kararlıysa örneğin R, S,  $\Delta\rho_{\text{maks}}$  (en yüksek tepe),  $\Delta\rho_{\text{min}}$  (en alçak çukur) ve diğer kristalografik parametreler beklenen değerlerdeyseler ve yapı kimyasal olarak makülse bu durumda böyle dinamik bir düzensizliğe (disorder’a) sahip yapı çözülmüş olarak kabul edilir.

Öte yandan dış sıcaklık (kristalin yansıma verilerinin kaydedildiği sıcaklık) azaltılıp atom ya da molekülün tamamının ya da bir kısmının termal parametreleri azalsa bile, atomun statik düzensizliği etkilenmez. Düzensizlik tek bir atomda olabileceği gibi bir

benzoatın ucuna bağlı metilde de olabilir. Örneğin, metil molekülü bağlı olduğu yerden sof'ları 0,5-0,5 oranlarında ayrışmış olabilir.

Bu kısım veya molekülün tamamı, konum doluluk faktörü (sof-site occupancy factor) 1 olacak şekilde iki ya da daha fazla konuma ayrışabilir. Bu durumda dinamik düzensizlikde olduğu gibi eğer kristalografik parametreler ve kimyasal şekil makulse uyguladığımız düzensizlik modelimiz doğru demektir. Bir yapıda statik düzensizlik varsa genellikle izotropik arıtım sırasında ortaya çıkar ve atomu yerleştirdiğimiz konumun oldukça yakınlarında (örneğin 0,5 Å civarında) oldukça şiddetli (örneğin 1,5-2,5 Å) Q pikleri oluşur.

Dinamik düzensizlik gerçek bir hareket iken statik düzensizlik ilgili konumlardaki atom(lar)'ın farklı sof'lara sahip olduğu durumdur. Yani hareket yoktur<sup>1</sup>.

## 5.7. VERİ TOPLAMA

Veri toplama süreci kırınım demetlerinin saçılma yönlerinin ve şiddetlerinin deneysel ölçümünü içerir. Saçılma yönlerinden birim hücrenin şekli ve parametreleri belirlenir. Öte yandan kristal kırınım demetlerinin (Bragg yansımaları) şiddetleri ise kristaldeki atomların doğasına ve onların birim hücre içindeki göreceli pozisyonlarına bağlı olduğundan; şiddetlerden atomların birim hücre içerisindeki cinsleri ve hangi konumda oturdukları belirlenir.

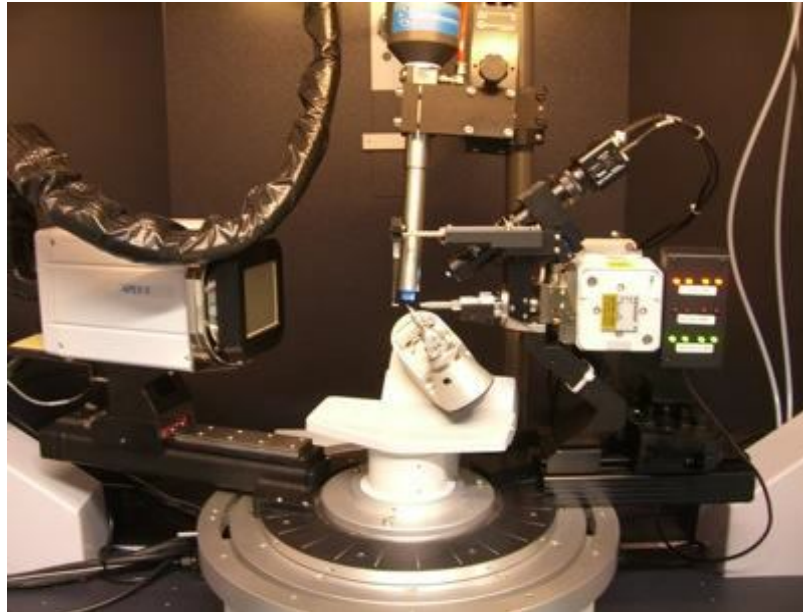
Bir kristal yapı tayini yapabilmek için çok sayıda Bragg yansıma şiddeti ölçmeye ihtiyaç vardır. Biz kristallerimizin yansıma şiddeti verilerini Eskişehir Üniversitesi BİBAM'da mevcut Bruker Kappa APEX II CCD Area Detector Kırınım metresi ile elde ettik (Şekil 5.2, Şekil 5.3).

---

<sup>1</sup>Farklı sof'lara sahip atomların elbetteki termal titreşimi söz konusudur; ancak bu dinamik düzensizlikten kaynaklanmaz. Tıpkı düzensizlik olmadan bu atomların denge konumları etrafında makul termal titreşimlerine benzer (aslında aynıdır).



Şekil 5.2. Bruker Kappa APEX II CCD Area Detector Kırınım metresi [32].



Şekil 5.3. Bruker Kappa Apex II CCD Area Detector Kırınım metresinin iç görünümü [32].

## 5.8. YAPI ANALİZİNDE KULLANILAN BİLGİSAYAR PROGRAMLARI

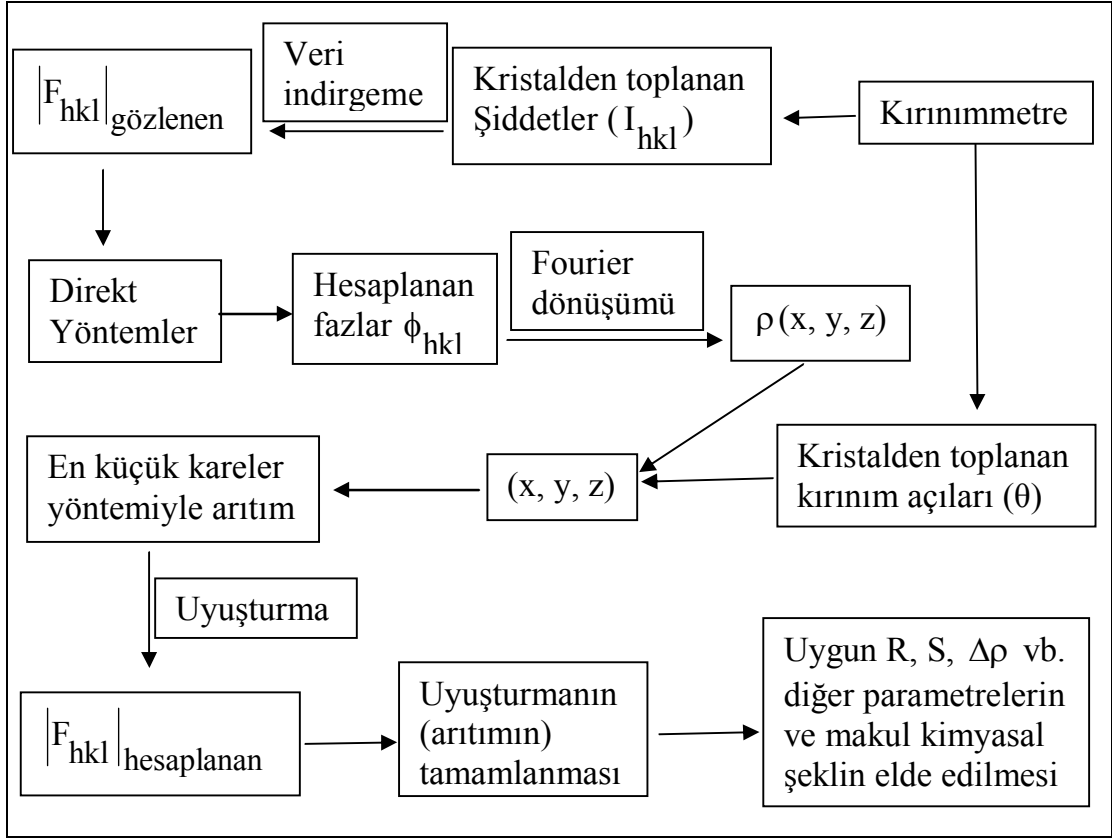
### 5.8.1. WinGX

WinGX, küçük moleküller içeren kristallerle çalışan araştırmacılar için X-ışınları ve nötron kırınım metreleri ile elde edilen verilerin değerlendirilmesi amacıyla yazılmış bir paket programdır. Bu program yapı çözümü için gerekli tüm alt programları içerir. WinGX kapsamında ki bazı programlar: SHELXS, SHELXA, SHELXL ile CIF\_TABLES (Sheldrick, 1993), PLATON, PLUTON ve LEPAGE (Spek, 1990), CAMERON (Watkin, 1993), SIR92 (Giacovazzo, et al., 1993), DIRDIF sistem (Beurskens, 1996), GX programlar GEOM ve WTANAL (Muir et al., 1985), PARST ve CALC-OH (Nardelli, 1983) ve THMA11(Trueblood, 1968) olarak sıralandırılabilir. WinGX paket programında yapının çözümü sonucunda çizimler ORTEP III programından çıktı olarak alınır. Bu program ayrıca WinGX klasörünün altına veya başka bir yere yüklenerek WinGX sistem uygulamalarının içine ortep3.exe yolu tanımlanabilir. Hem WinGX hem de ORTEP III programları ücretsiz olarak "<http://www.chem.gla.ac.uk>" internet adresinden elde edilebilir. Elde edilen programlar bilgisayara yüklendikten sonra bilgisayar ayarlarında da değişiklik yapmak gerekir. Bunlarla ilgili bilgiler yükleme sonunda açılan "Readme" dosyasında verilmektedir. Yukarıdaki internet adresinden her iki program için de lisans alındıktan sonra bu programlar ilgili klasörlere dosya olarak kopyalanır ve WinGX programı çalıştırılır. Microsoft Windows(95, 98, 2000 ve XP) işletim sistemi altında WinGX paket programı altındaki programlar arası veri transferi istenen şekilde yapılabilir [23].

### 5.8.2. ORTEP-3 Çizim Programı

Bu program ile hiçbir şekilde yapı çözümü veya arıtımı yapılamaz. Bu program molekülün tamamı belirlenmiş yapıya ait INS uzantılı dosyayı kullanır. Buradan aldığı veriler ışığı altında çizim yapar [23].

### 5.8.3. SHELXS-97 ve SHELXL-97 Programları



Şekil 5.4. Kristal yapının çözümü ve aydınlatılması aşamalarını gösteren blok şeması.

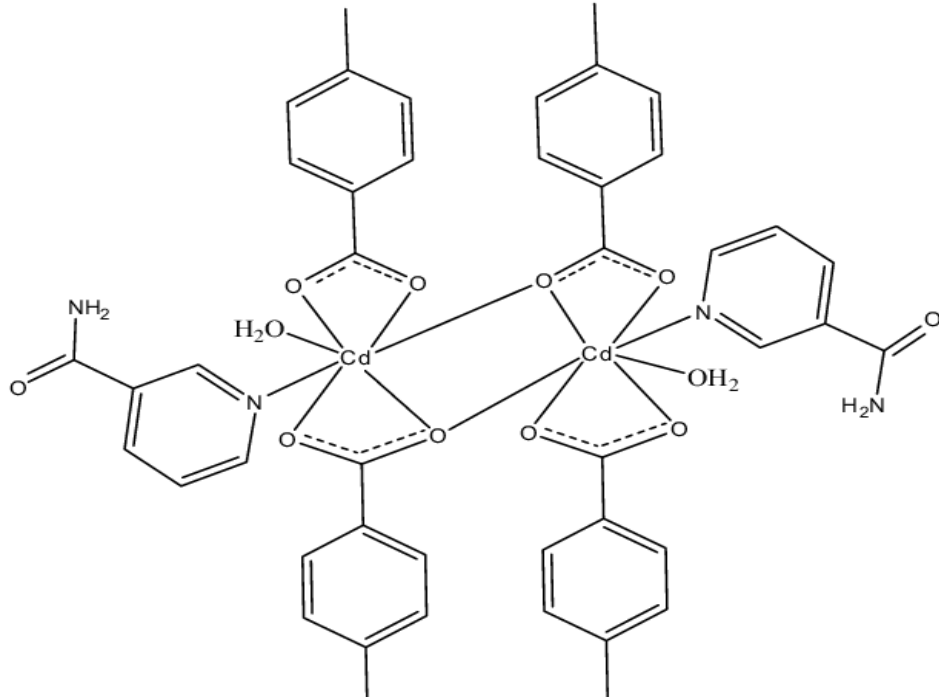
Kristal yapı çözümlerinde kullanılan çeşitli programlar gibi, SHELXS-97 programı tek kristal difraktometre sonuçlarını kullanarak, kristal yapıyı doğrudan (Direkt yöntemlerle) veya Patterson yöntemleriyle çözer. SHELXL-97 programı ise SHELXS-97 programından elde edilen atomik parametreleri en küçük kareler yöntemiyle arıtır. Bu programların çalışabilmesi için düzlemlere ait Miller indislerini, yapı faktörlerini ya da yapı faktörlerinin karelerini ve standart sapmalarını içeren 'hkl' uzantılı bir dosya (isim.hkl) ile komut deyimlerini içeren 'ins' uzantılı bir dosya (isim.ins) gerekmektedir [33].

## BÖLÜM 6

### DENEYSEL ÇALIŞMALAR

#### 6.1. KRİSTALLERİN ELDE EDİLMESİ

##### 6.1.1. Bis( $\mu$ -4-metilbenzoat)- $\kappa^3\text{O},\text{O}':\text{O}; \kappa^3\text{O}:\text{O},\text{O}'$ -bis[akua(4-metilbenzoat- $\kappa^2\text{O},\text{O}'$ )(nikotinamid- $\kappa N^1$ )kadmium(II)]



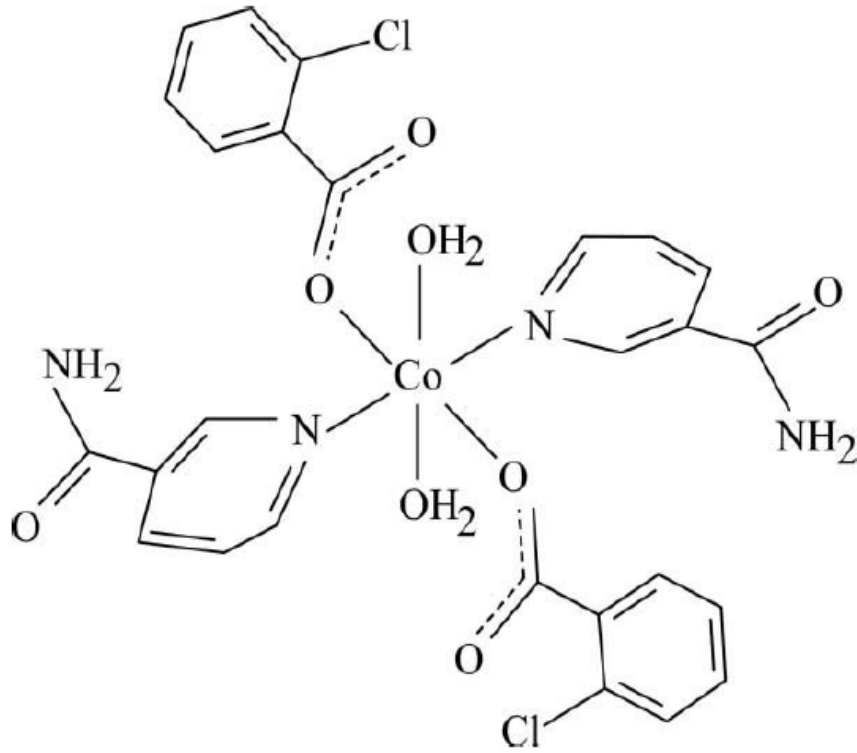
Şekil 6.1.  $[\text{Cd}_2(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2)_4(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  bileşiğinin kimyasal diyagramı.

Bis( $\mu$ -4-metilbenzoat)- $\kappa^3\text{O},\text{O}':\text{O}; \kappa^3\text{O}:\text{O},\text{O}'$ - bis[akua(4-metilbenzoat- $\kappa^2\text{O},\text{O}'$ )(nikotinamid- $\kappa N^1$ )kadmium(II)] bileşiği sırasıyla; 50 ve 20 ml  $\text{H}_2\text{O}$  içindeki  $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (1.285 g, 5mmol) ve NA'nın (1.220 g, 10 mmol),  $\text{H}_2\text{O}$  (400 ml) içindeki sodyum 4-metilbenzoat (1.580 g, 10 mmol) ile reaksiyonundan hazırlandı. Karışım süzüldü ve üç hafta boyunca oda sıcaklığında kristallenmeye bırakıldı

böylece renksiz tek kristaller elde edildi. Bileşiğin kimyasal diyagramı Şekil 6.1'deki gibidir.

### 6.1.2. Diakuabis(2-klorobenzoat- $\kappa$ O)bis(nikotinamit- $\kappa$ N<sup>1</sup>)kobalt(II)

Diakuabis(2-klorobenzoat- $\kappa$  O)bis(nikotinamit- $\kappa$  N<sup>1</sup>)kobalt(II) bileşiği sırasıyla; 40 ve 20 ml H<sub>2</sub>O içindeki CoSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (1.40 g, 5mmol) ve nikotinamidin (1.78 g, 10 mmol), 50 ml H<sub>2</sub>O içindeki sodyum 2-klorobenzoat (2.23 g, 10mmol) ile reaksiyonundan hazırlandı. Karışım süzüldü ve iki hafta boyunca oda sıcaklığında kristallenmeye bırakıldı. Böylece pembe tek kristaller elde edildi (verim; 3.065 g, 72%). Bileşiğin kimyasal diyagramı şekil 6.2'deki gibidir.



Şekil 6.2. [Co(C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>ClO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] bileşiğinin kimyasal diyagramı.



## BÖLÜM 7

### DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

Bu tez çalışmasında nikotinamid ve benzoat ligandları içeren Cd ve Co komplekslerinin kristal yapı analizi yapılmıştır. Bu kapsamda sentezlenen iki kristal yapı, x-ışını kırınımı yöntemiyle aydınlatılmış ve bu kristallere ait bilgiler ve yorumlar uluslar arası düzeyde tanınmış “Science Citation Index” kapsamındaki “Acta Crystallographica Section E” dergisinde yayınlanarak makale haline getirilmiştir. Makaleler tezin sonuna eklenmiştir.

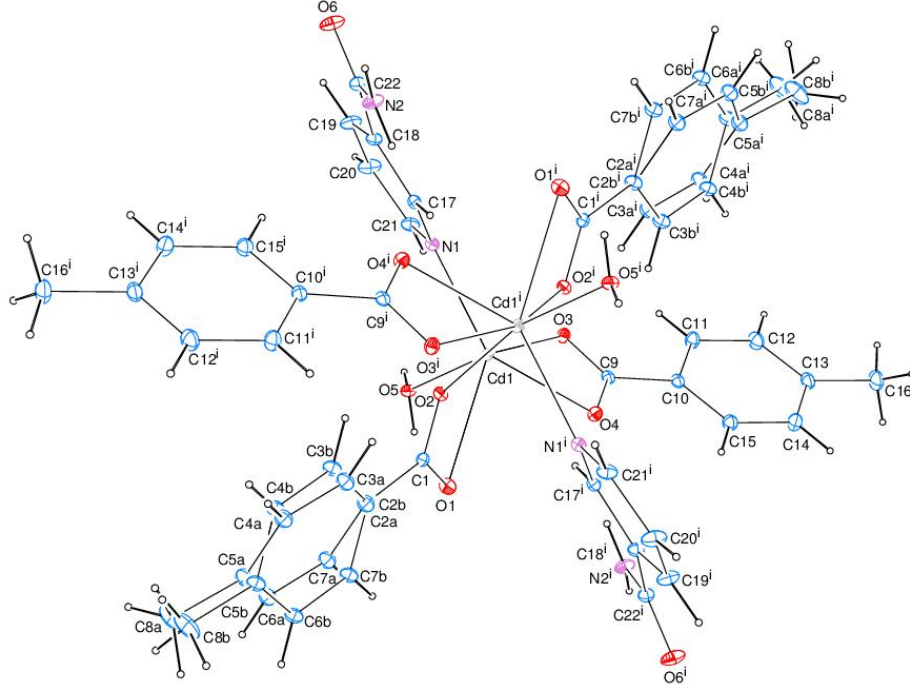
Bu tez çalışmasının konusu olan ve niasinin bir formu olan nikotinamid (NA) [34] ve nikotinik asit türevi olan N, N-dietilnikotinamid (DENA) önemli bir solunum uyarıcısıdır [35].

#### 7.1. $[\text{Cd}_2(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2)_4(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ BİLEŞİĞİ

$[\text{Cd}_2(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2)_4(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  bileşiği çift çekirdeklidir ve sentrosimetriktir. Her bir Cd çekirdeğinin koordinasyon sayısı 7'dir. Her bir Cd atomuna iki metilbenzoat molekülü, bir nikotinamid molekülü ve bir de su molekülü bağlanmıştır (Şekil 7.1).

İki metilbenzoat molekülü de Cd atomuna iki karboksilat gurubu ile çift dişli bağ yapmıştır. Bileşiğe ait iki metilbenzoat grubundan bir tanesindeki metil-benzen kısmında bir düzensizlik (disorder) tespit edilmiştir. Bunun çözümü için şu aşamalardan geçilmiştir. Öncelikle yapıda disorder olduğundan şüphelenilmedi ve standart yapı çözümüne gidildi. Sonuçta R, S,  $\Delta\rho_{\min}$ ,  $\Delta\rho_{\max}$  değerleri sırasıyla 0,0198; 1,002; 0,54 e/Å<sup>3</sup>; -0,49 e/Å<sup>3</sup> olarak ölçüldü. Bu değerlerden (R, S,  $\Delta\rho_{\min}$ ,  $\Delta\rho_{\max}$ ) yapı çözülmüş gibi görünmesine rağmen, yapının ORTEP çizimine bakıldığında (şekil 7.2), C3, C4, C5, C6, C7, C8 atomlarının termal elipsoidlerinin

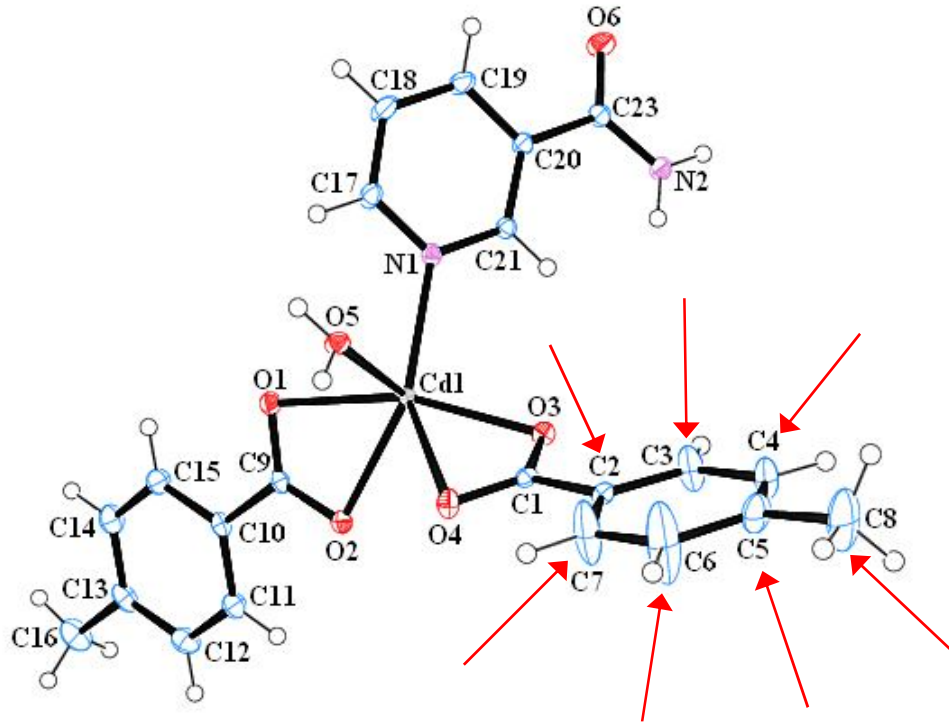
beklenilenden (standart değerlerden) çok daha büyük olduğu görülmüştür. Bu durum bize yapıda bir düzensizlik olduğunu göstermiştir.



Şekil 7.1.  $[Cd_2(C_8H_7O_2)_4(C_6H_6N_2O)_2(H_2O)_2]$  molekülünün yapısı. Termal elipsoidler %20 olasılıkla çizilmiştir. (i) [simetri kodu: 2-x, 2-y, 1-z].

Yapıya uygun bir düzensizlik modeli uygulamak ve kristal yapıyı çözebilmek için düzensizlik konusunda detaylı araştırmalar yapıldı. Söz konusu araştırmalar sonucunda; düzensizlik dinamik gibi görünse de (bkz. bölüm 5.6) kristal verileri düşük sıcaklıkta(100 K) toplanmasına rağmen metil-benzenin C3, C4, C5, C6, C7, C8 atomlarına ait termal elipsoidlerin büyük olması nedeniyle; yapıdaki düzensizliğin statik olduğuna karar verilmiştir (Şekil 7.2).

Yapılan araştırmalar sonucunda elde edilen bir diğer sonuç da; düzensizliğin ilk belirtilerinin yapı izotropik olarak arıtıldığında ortaya çıkmasıdır [29]. Bu sebeple yapı izotropik olarak arıtılarak belirlenen statik disorder modeli uygulanmaya başlanmıştır.



Şekil 7.2.  $[\text{Cd}_2(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2)_4(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  molekülünün düzensizlik modeli uygulanmamış ilk ORTEP görüntüsü.

İzotropik arıttımdan sonra Cd1 atomunun etrafında şiddetli iki Q piki gözlemlendi. Bunların Cd1 atomuna uzaklıkları ve elektron yoğunlukları çizelge 7.1’de verilmiştir.

Çizelge 7.1. Cd1 atomu civarında ortaya çıkan Q pikleri, bunların Cd1 atomuna olan uzaklıkları ve elektron yoğunlukları.

Q piki	Atom	Uzaklık (Å)	Elektron yoğunluğu $e/\text{Å}^3$
Q1	Cd1	0,506	3,05
Q2	Cd1	0,472	2,90

Bu durum ağır metal içeren bileşikler için oldukça normal bir durumdur. Öte yandan diğer şiddetli Q pikleri de (Q3, Q4, Q5, Q6, Q7, Q10, Q11 ve Q12) benzen (C2, C3, C4, C5, C6, C7) ve metil (C8) molekülü civarında ortaya çıkmıştır. Bu Q piklerinin karbon atomlarına olan uzaklıkları ve elektron yoğunlukları çizelge 7.2’de verilmiştir.

Çizelge 7.2. Benzen (C2, C3, C4, C5, C6, C7) ve metil (C8) molekülü civarında ortaya çıkan Q pikleri, bunların karbon atomlarına olan uzaklıkları ve elektron yoğunlukları.

Q piki	Karbon atomu	Uzaklık (Å)	Elektron yoğunluğu $e/\text{Å}^3$
Q11	C3	0,494	1,37
Q12	C3	0,514	1,20
Q3	C6	0,575	2,58
Q5	C6	0,508	2,34
Q4	C7	0,547	2,36
Q6	C7	0,509	1,91
Q7	C8	0,572	1,59
Q10	C8	0,524	1,43

Alışılmışın dışındaki bu yüksek Q değerleri benzoat grubundaki benzen halkasında ve benzen halkasına bağlı metil molekülünde disorder olduğunu gösterir. Bu sebeple disorder çözümü için benzoat grubu üzerinde çalışmaya karar verildi. Öncelikle ağır atom (Cd1) etrafındaki Q piklerini gidermek için Cd1 atomu anizotropik olarak arıtıldı. Bunun sonucunda Cd1 atomu etrafındaki Q1 ve Q2 pikleri kayboldu ve yeni Q1 ve Q3 pikleri C6 atomunun, Q2 ve Q4 pikleri C7 atomunun, Q5 ve Q6 pikleri C8 atomunun, Q7 ve Q8 pikleri C3 atomunun, Q14 ve Q15 pikleri de C4 atomunun her iki yanında, Q20 piki de C5 atomunun yanında ortaya çıkmıştır<sup>1</sup>. Bu aşamada; R, S,  $\Delta\rho_{\min}$ , ve  $\Delta\rho_{\max}$  değerlerinin sırasıyla 0,0466, 1,049, -1,24  $e/\text{Å}^3$  ve 2,57  $e/\text{Å}^3$  oldukları gözlenmiştir. Daha sonra .res dosyasından Q1 ve Q3 (C6 atomunun yanındaki); Q2 ve Q4 (C7 atomunun yanındaki); Q5 ve Q6 (C8 atomunun yanındaki); Q7 ve Q8 (C3 atomunun yanındaki); Q14 ve Q15 (C4 atomunun yanındaki) pikleri kesilip .res dosyası kaydedildi ve .ins dosyasında sırasıyla C6, C7, C8, C3 ve C4 atomlarının altındaki satıra yerleştirildi. C6, C7, C8, C3 ve C4 atomları silindi. Sırasıyla Q1 ve Q3 pikleri; C6A,C6B; Q2 ve Q4 pikleri; C7A, C7B; Q5 ve Q6 pikleri; C8A, C8B; Q7 ve Q8 pikleri; C3A, C3B; Q14 ve Q15 pikleri de; C4A, C4B olarak isimlendirildi. Aynı şekilde Q20 piki de C5 atomu üzerinde çıktığından; .res dosyasından Q20 piki kesilip .ins dosyasında C5 atomunun altına yerleştirildi. Q20 piki C5A, C5 atomu da C5B olarak isimlendirildi. C2 atomu etrafında herhangi bir Q

<sup>1</sup>Yeni Q değerleri sadelik açısından verilmemiştir.

piki çıkmadığından, C2 atomu .ins dosyasında kopyalanıp; biri C2A diğeri de C2B olarak isimlendirildi.

.ins dosyasında A atomları PART 1, B atomları da PART 2 komutu altında sıralandı ve PART 0 satırıyla da komut sonlandırıldı. A ve B'ye ayırdığımız benzen halkasındaki karbon atomlarının ve halkaya bağlı metil karbonunun her iki kısmının da eşit termal elipsoide sahip olması gerektiğine karar verildi ve bu sebeple .ins dosyasına EADP komutu yerleştirildi. Ayrıca A ve B benzen halkası atomlarının konum işgal oranları 0,5; 0,5 olacak şekilde ayarlandı. Ardından her iki benzen halkasının da [A ve B] kimyasal açıdan anlamlı olabilmesi için; .ins dosyasına yerleştirilen AFIX 66 komutu ile her iki halka (C2A-C7A) ile (C2B-C7B) düzlemsel hale getirildi. Metil karbonu (C8A) ve (C8B) halkaya ait olmadığından, bu uygulamanın dışında bırakıldı. Bunları yaptıktan sonra; R, S, ve  $\Delta\rho_{\text{maks}}$  değerlerinin sırasıyla 0,0466; 1,049 ve 2,57 e/Å<sup>3</sup>'den 0,0305; 0,05730 ve 1,30 e/Å<sup>3</sup>'e azaldığı ve  $\Delta\rho_{\text{min}}$  de -1,24 e/Å<sup>3</sup>' ten -1,04 e/Å<sup>3</sup>' e arttığı gözlenmiştir.

Bu aşamada metil-benzen grubu hala anizotropik olarak arıtılmamıştır. Bu sebeple metil-benzen grubu anizotropik olarak arıtıldı. Böylece tüm yapı anizotropik olarak arıtılmış oldu. Arıtım sonucunda; R, S,  $\Delta\rho_{\text{min}}$ , ve  $\Delta\rho_{\text{maks}}$  değerleri sırasıyla; 0,0292, 1,1140, -0,81 e/Å<sup>3</sup> ve 1,41 e/Å<sup>3</sup> olarak ölçülmüştür.

Bu noktada en güçlü Q piki 0,74 e/Å<sup>3</sup> olduğundan artık yapıda herhangi bir düzensiz atom kalmadığı anlaşılmış ve hidrojenlendirmeye geçilmiştir. H<sub>2</sub>O molekülündeki H51 ve H52 hidrojen atomları fark Fourier haritasından yerleştirilmiş ve konumları arıtım işlemi boyunca sabit tutulmuştur. Geri kalan hidrojen atomları; NH<sub>2</sub> için N-H = 0,86 Å, aromatik ve metil hidrojen atomları için C-H = 0,93 ve 0,96 Å ile geometrik olarak konumlandırılmış, metil ve sudaki hidrojenler için x = 1,5; NH<sub>2</sub> ve aromatik hidrojenler için x = 1,2 olarak  $U_{\text{iso}}(\text{H}) = xU_{\text{eq}}(\text{C}, \text{N}, \text{O})$  ile sınırlandırılmıştır.

Benzen halkasındaki A (C2-C7), C2, C3, C4, C5, C6, C7 ve bunlara bağlı H3, H4, H6, H7 atomları ve C5 atomuna bağlı metil grubundaki C8, H81, H82, H83 atomları iki yönelimde düzensizdir. Arıtım sırasında düzensiz C2A, C3A, H3A, C4A, H4A,

C5A, C6A, H6A, C7A, H7A, C8A, H8A1, H8A2, H8A3 ve C2B, C3B, H3B, C4B, H4B, C5B, C6B, H6B, C7B, H7B, C8B, H8B1, H8B2, H8B3 atomları işgaliet oranları 0,50:0,50 olacak şekilde artırılmış ve yapı kararlı hale getirilmiştir.

Son durumda; R, S,  $\Delta\rho_{\min}$ , ve  $\Delta\rho_{\max}$  değerleri sırasıyla; 0,019, 1,054, -0,72 e/Å<sup>3</sup> ve 1,08 e/Å<sup>3</sup> olarak ölçülmüştür. En şiddetli Q piki de 0,70 e/Å<sup>3</sup> değerindedir. Disorder modeli böylelikle sonlandırılmış ve yapı başarıyla çözülmüştür. [Cd<sub>2</sub>(C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] kristaline ait kesirsel atomik koordinatlar ve izotropik eşdeğer yer değiştirme parametreleri, atomlar arası bağ uzunlukları, atomlar arası bağ açıları, torsiyon (burulma) açıları, hidrojen bağ uzunlukları ve bağ açıları, bilgiler sırasıyla Çizelge 7.3 - 7.8'te listelenmiştir.

Çizelge 7.3. [Cd<sub>2</sub>(C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] kristaline ait kesirsel atomik koordinatlar ve izotropik eşdeğer yer değiştirme parametreleri ile doluluk oranları (<1) olanlar belirtilmiştir.

Atomlar	x	y	z	U <sub>eş</sub> (Å)	s.o.f (<1)
Cd1	0,817156(14)	0,963852(13)	0,512013(10)	0,01282(5)	
O1	0,96132(15)	0,68775(14)	0,62253(11)	0,0203(3)	
O2	1,01690(14)	0,88132(13)	0,61152(10)	0,0160(3)	
O3	0,66922(14)	1,01399(14)	0,36876(11)	0,0172(3)	
O4	0,90596(15)	0,86161(14)	0,36017(11)	0,0181(3)	
O5	0,64150(14)	0,86318(13)	0,64128(11)	0,0169(3)	
H5A	0,5440	0,8987	0,6376	0,025	
H5B	0,6577	0,7756	0,6444	0,025	
O6	0,63943(16)	1,59642(15)	0,65749(14)	0,0291(3)	
N1	0,67632(17)	1,17891(16)	0,56260(13)	0,0151(3)	
N2	0,87749(18)	1,44037(18)	0,62850(15)	0,0220(3)	
H2A	0,9187	1,4975	0,6345	0,026	
H2B	0,9342	1,3578	0,6157	0,026	
C1	1,02645(19)	0,74445(19)	0,65768(15)	0,0140(3)	
C2A	1,1134(3)	0,6536(3)	0,7611(2)	0,0220(5)	0,50
C3A	1,2108(4)	0,7037(3)	0,7882(3)	0,0220(5)	0,50

Çizelge 7.3. (Devam ediyor).

Atomlar	x	y	z	U <sub>eş</sub> (Å)	s.o.f (<1)
H3A	1,2330	0,7878	0,7384	0,026	0,50
C4A	1,2749(3)	0,6283(4)	0,8898(3)	0,0220(5)	0,50
H4A	1,3400	0,6618	0,9079	0,026	0,50
C5A	1,2417(3)	0,5027(3)	0,9642(2)	0,0220(5)	0,50
C6A	1,1444(4)	0,4525(3)	0,9370(2)	0,0220(5)	0,50
H6A	1,1222	0,3685	0,9868	0,026	0,50
C7A	1,0803(3)	0,5280(3)	0,8355(2)	0,0220(5)	0,50
H7A	1,0151	0,4945	0,8173	0,026	0,50
C8A	1,305(3)	0,422(4)	1,079(3)	0,042(3)	0,50
H8A1	1,3720	0,4670	1,0844	0,064	0,50
H8A2	1,3608	0,3199	1,0830	0,064	0,50
H8A3	1,2221	0,4272	1,1403	0,064	0,50
C2B	1,1134(3)	0,6556(3)	0,7575(2)	0,0196(5)	0,50
H3B	1,1594	0,8249	0,7691	0,024	0,50
C4B	1,2478(3)	0,6447(3)	0,8986(3)	0,0196(5)	0,50
C5B	1,2659(3)	0,4953(3)	0,9490(2)	0,0196(5)	0,50
C6B	1,2078(4)	0,4260(2)	0,9036(2)	0,0196(5)	0,50
H6B	1,2199	0,3260	0,9373	0,024	0,50
C7B	1,1315(3)	0,5061(3)	0,8079(2)	0,0196(5)	0,50
H7B	1,0927	0,4597	0,7776	0,024	0,50
C8B	1,340(3)	0,414(4)	1,059(3)	0,042(3)	0,50
H8B1	1,2836	0,3522	1,1132	0,064	0,50
H8B2	1,3403	0,4842	1,0919	0,064	0,50
H8B3	1,4436	0,3532	1,0422	0,064	0,50
C9	0,7838(2)	0,93699(19)	0,31593(15)	0,0147(3)	
C10	0,7771(2)	0,9423(2)	0,19762(15)	0,0167(4)	
C11	0,6466(2)	1,0303(2)	0,14489(17)	0,0236(4)	
H11	0,5596	1,0809	0,1854	0,028	
C12	0,6455(3)	1,0431(2)	0,03214(18)	0,0266(4)	

Çizelge 7.3. (Devam ediyor).

Atomlar	x	y	z	U <sub>eş</sub> (Å)	s.o.f (<1)
H12	0,5574	1,1024	-0,0022	0,032	
C13	0,7736(3)	0,9690(2)	-0,03055(16)	0,0244(4)	
C14	0,9032(3)	0,8808(2)	0,02313(18)	0,0269(4)	
H14	0,9898	0,8298	-0,0172	0,032	
C15	0,9059(2)	0,8675(2)	0,13545(17)	0,0222(4)	
H15	0,9941	0,8083	0,1696	0,027	
C16	0,7713(3)	0,9837(3)	-0,15339(18)	0,0347(5)	
H16A	0,7736	0,8918	-0,1577	0,052	
H16B	0,8589	1,0080	-0,2006	0,052	
H16C	0,6798	1,0605	-0,1799	0,052	
C17	0,7412(2)	1,25977(19)	0,58365(15)	0,0149(3)	
H17	0,8471	1,2344	0,5697	0,018	
C18	0,6572(2)	1,37934(19)	0,62518(16)	0,0168(4)	
C19	0,4990(2)	1,4139(2)	0,64957(19)	0,0250(4)	
H19	0,4395	1,4915	0,6796	0,030	
C20	0,4319(2)	1,3308(2)	0,6283(2)	0,0277(5)	
H20	0,3265	1,3514	0,6443	0,033	
C21	0,5235(2)	1,2166(2)	0,58314(17)	0,0203(4)	
H21	0,4772	1,1637	0,5663	0,024	
C22	0,7261(2)	1,4797(2)	0,63911(16)	0,0186(4)	

Çizelge 7.4'deki Cd-O bağ uzunlukları ortalaması 2,4080(13) Å dur ve Cd atomu (O1/C1/O2) ve (O3/C9/O4) karboksilat gruplarının en küçük kareler düzlemine sırasıyla -0,5904 (1) Å ve 0,3109 (1) Å uzaklıktadırlar. O1-Cd1-O2 ve O3-Cd1-O4 açıları sırasıyla 52,85(4)° ve 55,62(4)° dir. Bu açılara karşılık gelen O-M-O açısı (burada M bir metaldir) [Cd<sub>2</sub>(HB)<sub>4</sub>(INA)<sub>2</sub>].4H<sub>2</sub>O [36] bileşiğinde 53,71(4)° ve 54,59(4)°, [Cd<sub>2</sub>(MAB)<sub>4</sub>(NA)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] [37] bileşiğinde 55,71(5)° ve 117,52(4)°, [Cd<sub>2</sub>(DMAB)<sub>4</sub>(NA)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] [38] bileşiğinde 55,96(4)° ve 53,78(4)°, [Cd(FB)<sub>2</sub>-(INA)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)].H<sub>2</sub>O [39] bileşiğinde 52,91(4)° ve 53,96(4)°, [Co(DMAB)<sub>2</sub>(INA)-



(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] [40] bileşiğinde 60,70(4)°, [Mn(DMAB)<sub>2</sub>(INA)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] [41] bileşiğinde 58,45(9)°, [Zn(MAB)<sub>2</sub>(INA)<sub>2</sub>].H<sub>2</sub>O [42] bileşiğinde 60,03(6)°, [Zn<sub>2</sub>(DENA)<sub>2</sub>-(HB)<sub>4</sub>].2H<sub>2</sub>O [43] bileşiğinde 58,3(3)° dir [burada NA, INA, DENA, HB, FB, MAB ve DMAB'lar sırasıyla nikotinamid, izonikotinamid, N, N-dietilnikotinamid, 3- veya 4-hidroksibenzoat, 4-formilbenzoat, 4-metilaminobenzoat ve 4-dimetilamino-benzoattır] ve ve [Cu-(Asp)<sub>2</sub>(py)<sub>2</sub>] [44] için karşı gelen O-M-O açısı da 55,2(1)° dir (burada Asp asetilsalisilat ve py de piridindir). Karboksilat grubu düzlemseldir ve (O3/C9/O4) grubu ile komşu B (C10-C15) halkası arasındaki açı da 7,21(19)° öte yandan B ve C (N1/C17-C21) halkaları arasındaki dihedral açı 59,55(7)° iken D (Cd1/O1/O2/C1) ile E (Cd1/O3/O4/C9) arasındaki açı da 63,01(5)° dir.

Çizelge 7.4. [Cd<sub>2</sub>(C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>22</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>)] kristaline ait atomlar arası bağ uzunlukları (Å).

Atomlar	Bağ uzunluğu (Å)	Atomlar	Bağ uzunluğu (Å)
Cd1-O1	2,6353(13)	C2B-C7B	1,3900
Cd1-O2	2,2722(13)	C3B-C4B	1,3900
Cd1-O2 <sup>i</sup>	2,5273(12)	C3B-H3B	0,9300
Cd1-O3	2,3739(13)	C4B-C5B	1,3900
Cd1-O4	2,3403(13)	C4B-H4B	0,9300
Cd1-O5	2,2987(13)	C5B-C6B	1,3900
Cd1-N1	2,3243(15)	C5B-C8B	1,53(3)
N1-C17	1,345(2)	C6B-C7B	1,3900
N1-C21	1,341(2)	C6B-H6B	0,9300
N2-C22	1,330(2)	C7B-H7B	0,9300
N2-H2A	0,8600	C8B-H8B1	0,9600
N2-H2B	0,8600	C8B-H8B2	0,9600
O1-C1	1,246(2)	C8B-H8B3	0,9600
O2-C1	1,288(2)	C9-C10	1,496(2)
O2-Cd1 <sup>i</sup>	2,5273(12)	C10-C11	1,390(3)
O3-C9	1,270(2)	C10-C15	1,392(3)
O4-C9	1,263(2)	C11-C12	1,387(3)
O5-H5A	0,8678	C11-H11	0,9300

Çizelge 7.4. (Devam ediyor).

Atomlar	Bağ uzunluğu (Å)	Atomlar	Bağ uzunluğu (Å)
O5-H5B	0,8411	C12-C13	1,389(3)
O6-C22	1,231(2)	C12-H12	0,9300
C1-C2B	1,491(3)	C13-C14	1,389(3)
C1-C2A	1,528(3)	C13-C16	1,511(3)
C2A-C3A	1,3900	C14-C15	1,383(3)
C2A-C7A	1,3900	C14-H14	0,9300
C3A-C4A	1,3900	C15-H15	0,9300
C3A-H3A	0,9300	C16-H16A	0,9600
C4A-C5A	1,3900	C16-H16B	0,9600
C4A-H4A	0,9300	C16-H16C	0,9600
C5A-C6A	1,3900	C17-C18	1,388(2)
C5A-C8A	1,53(3)	C17-H17	0,9300
C6A-C7A	1,3900	C18-C19	1,393(3)
C6A-H6A	0,9300	C18-C22	1,506(2)
C7A-H7A	0,9300	C19-C20	1,383(3)
C8A-H8A1	0,9600	C19-H19	0,9300
C8A-H8A2	0,9600	C20-C21	1,382(3)
C8A-H8A3	0,9600	C20-H20	0,9300
C2B-C3B	1,3900	C21-H21	0,9300

Çizelge 7.5.  $[\text{Cd}_2(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2)_4(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  kristaline ait atomlar arası bağ açıları ( $^\circ$ ).

Atomlar	Bağ açısı ( $^\circ$ )	Atomlar	Bağ açısı ( $^\circ$ )
O1-Cd1-C9	101,80(5)	C4B-C3B-C2B	120,0
O2-Cd1-O1	52,85(4)	C4B-C3B-H3B	120,0
O2 <sup>i</sup> -Cd1-O1	116,34(4)	C2B-C3B-H3B	120,0
O2-Cd1-O2 <sup>i</sup>	76,22(5)	C5B-C4B-C3B	120,0
O2-Cd1-O3	162,16(4)	C5B-C4B-H4B	120,0
O2-Cd1-O4	106,73(4)	C3B-C4B-H4B	120,0
O2-Cd1-O5	103,70(4)	C4B-C5B-C6B	120,0

Çizelge 7.5. (Devam ediyor).

Atomlar	Bağ açısı (°)	Atomlar	Bağ açısı (°)
O2-Cd1-N1	99,20(5)	C4B-C5B-C8B	118,4(14)
O2-Cd1-C9	134,23(5)	C6B-C5B-C8B	121,5(14)
O2 <sup>i</sup> -Cd1-C9	86,97(5)	C7B-C6B-C5B	120,0
O3-Cd1-O1	119,67(4)	C7B-C6B-H6B	120,0
O3-Cd1-O2 <sup>i</sup>	96,74(4)	C5B-C6B-H6B	120,0
O3-Cd1-C9	27,97(5)	C6B-C7B-C2B	120,0
O4-Cd1-O1	80,08(4)	C6B-C7B-H7B	120,0
O4-Cd1-O2 <sup>i</sup>	81,30(4)	C2B-C7B-H7B	120,0
O4-Cd1-O3	55,62(4)	C5B-C8B-H8B1	109,5
O4-Cd1-C9	27,78(5)	C5B-C8B-H8B2	109,5
O5-Cd1-O1	71,23(4)	H8B1-C8B-H8B2	109,5
O5-Cd1-O2 <sup>i</sup>	167,88(4)	C5B-C8B-H8B3	109,5
O5-Cd1-O3	86,63(4)	H8B1-C8B-H8B3	109,5
O5-Cd1-O4	109,99(5)	H8B2-C8B-H8B3	109,5
O5-Cd1-N1	86,22(5)	O4-C9-O3	120,53(16)
O5-Cd1-C9	101,04(5)	O4-C9-C10	119,65(16)
N1-Cd1-O1	135,38(5)	O3-C9-C10	119,74(16)
N1-Cd1-O2 <sup>i</sup>	81,86(5)	O4-C9-Cd1	59,71(9)
N1-Cd1-O3	95,92(5)	O3-C9-Cd1	61,25(9)
N1-Cd1-O4	144,53(5)	C10-C9-Cd1	170,35(12)
N1-Cd1-C9	120,41(5)	C11-C10-C15	118,92(17)
C1-O1-Cd1	84,10(10)	C11-C10-C9	120,69(17)
Cd1-O2-Cd1 <sup>i</sup>	103,78(5)	C15-C10-C9	120,21(17)
C1-O2-Cd1	99,86(11)	C12-C11-C10	120,23(19)
C1-O2-Cd1 <sup>i</sup>	139,66(11)	C12-C11-H11	119,9
C9-O3-Cd1	90,78(10)	C10-C11-H11	119,9
C9-O4-Cd1	92,51(10)	C11-C12-C13	121,2(2)
Cd1-O5-H5A	124,2	C11-C12-H12	119,4
Cd1-O5-H5B	113,2	C13-C12-H12	119,4
H5A-O5-H5B	99,0	C14-C13-C12	118,05(18)

Çizelge 7.5. (Devam ediyor).

Atomlar	Bağ açısı (°)	Atomlar	Bağ açısı (°)
C17-N1-Cd1	123,00(12)	C14-C13-C16	121,1(2)
C21-N1-Cd1	118,75(12)	C12-C13-C16	120,8(2)
C21-N1-C17	117,90(16)	C15-C14-C13	121,3(2)
C22-N2-H2A	120,0	C15-C14-H14	119,4
C22-N2-H2B	120,0	C13-C14-H14	119,4
H2A-N2-H2B	120,0	C14-C15-C10	120,27(19)
O1-C1-O2	121,27(16)	C14-C15-H15	119,9
O1-C1-C2B	120,30(18)	C10-C15-H15	119,9
O2-C1-C2B	118,40(18)	C13-C16-H16A	109,5
O1-C1-C2A	120,12(19)	C13-C16-H16B	109,5
O2-C1-C2A	118,55(18)	H16A-C16-H16B	109,5
C3A-C2A-C7A	120,0	C13-C16-H16C	109,5
C3A-C2A-C1	121,0(2)	H16A-C16-H16C	109,5
C7A-C2A-C1	118,6(2)	H16B-C16-H16C	109,5
C4A-C3A-C2A	120,0	N1-C17-C18	122,98(17)
C4A-C3A-H3A	120,0	N1-C17-H17	118,5
C2A-C3A-H3A	120,0	C18-C17-H17	118,5
C3A-C4A-C5A	120,0	C17-C18-C19	118,31(17)
C3A-C4A-H4A	120,0	C17-C18-C22	123,76(16)
C5A-C4A-H4A	120,0	C19-C18-C22	117,83(16)
C6A-C5A-C4A	120,0	C20-C19-C18	118,87(18)
C6A-C5A-C8A	118,9(13)	C20-C19-H19	120,6
C4A-C5A-C8A	121,0(13)	C18-C19-H19	120,6
C7A-C6A-C5A	120,0	C21-C20-C19	119,12(18)
C7A-C6A-H6A	120,0	C21-C20-H20	120,4
C5A-C6A-H6A	120,0	C19-C20-H20	120,4
C6A-C7A-C2A	120,0	N1-C21-C20	122,76(17)
C6A-C7A-H7A	120,0	N1-C21-H21	118,6
C2A-C7A-H7A	120,0	C20-C21-H21	118,6
C3B-C2B-C7B	120,0	O6-C22-N2	122,79(17)

Çizelge 7.6.  $[\text{Cd}_2(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2)_4(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  kristaline ait torsiyon (burulma) açıları ( $^\circ$ ).

Atomlar	Torsiyon açısı ( $^\circ$ )	Atomlar	Torsiyon açısı ( $^\circ$ )
C3B-C2B-C1	119,3(2)	O6-C22-C18	118,32(17)
C7B-C2B-C1	120,6(2)	N2-C22-C18	118,87(16)
O2-Cd1-O1-C1	7,87(10)	Cd1-O2-C1-C2B	-162,66(17)
O2 <sup>i</sup> -Cd1-O1-C1	52,76(11)	Cd1 <sup>i</sup> -O2-C1-C2B	72,0(2)
O3-Cd1-O1-C1	168,40(10)	Cd1-O3-C9-O4	7,53(16)
O4-Cd1-O1-C1	127,81(10)	Cd1-O3-C9-C10	-168,99(14)
O5-Cd1-O1-C1	-116,97(11)	Cd1-O4-C9-O3	-7,64(16)
N1-Cd1-O1-C1	-53,31(12)	Cd1-O4-C9-C10	168,88(13)
C9-Cd1-O1-C1	145,24(10)	Cd1-N1-C17-C18	-173,17(13)
O1-Cd1-O2-Cd1 <sup>i</sup>	139,37(7)	C21-N1-C17-C18	-0,1(3)
O1-Cd1-O2-C1	-7,69(9)	Cd1-N1-C21-C20	171,10(16)
O2 <sup>i</sup> -Cd1-O2-Cd1 <sup>i</sup>	0,0	C17-N1-C21-C20	-2,3(3)
O2 <sup>i</sup> -Cd1-O2-C1	-147,05(12)	O1-C1-C2A-C3A	167,42(17)
O3-Cd1-O2-Cd1 <sup>i</sup>	68,42(15)	O1-C1-C2A-C7A	-19,9(3)
O3-Cd1-O2-C1	-78,64(18)	O2-C1-C2A-C3A	-15,5(3)
O4-Cd1-O2-Cd1 <sup>i</sup>	76,33(5)	O2-C1-C2A-C7A	157,16(18)
O4-Cd1-O2-C1	-70,73(11)	C2B-C1-C2A-C3A	64(16)
O5-Cd1-O2-Cd1 <sup>i</sup>	-167,52(4)	C2B-C1-C2A-C7A	-124(16)
O5-Cd1-O2-C1	45,42(11)	C1-C2A-C3A-C4A	172,5(3)
N1-Cd1-O2-Cd1 <sup>i</sup>	-79,20(5)	C7A-C2A-C3A-C4A	0,0
N1-Cd1-O2-C1	133,75(10)	C1-C2A-C7A-C6A	-172,7(3)
C9-Cd1-O2-Cd1 <sup>i</sup>	71,66(7)	C3A-C2A-C7A-C6A	0,0
C9-Cd1-O2-C1	-75,39(12)	C2A-C3A-C4A-C5A	0,0
O1-Cd1-O3-C9	-55,17(11)	C3A-C4A-C5A-C6A	0,0
O2-Cd1-O3-C9	5,0(2)	C3A-C4A-C5A-C8A	-177,3(11)
O2 <sup>i</sup> -Cd1-O3-C9	70,38(10)	C4A-C5A-C6A-C7A	0,0
O4-Cd1-O3-C9	-4,23(9)	C8A-C5A-C6A-C7A	177,4(11)
O5-Cd1-O3-C9	-121,31(10)	C5A-C6A-C7A-C2A	0,0

Çizelge 7.6. (Devam ediyor).

Atomlar	Torsiyon açısı (°)	Atomlar	Torsiyon açısı(°)
N1-Cd1-O3-C9	152,85(10)	O1-C1-C2B-C3B	-173,29(17)
O1-Cd1-O4-C9	141,03(10)	O1-C1-C2B-C7B	4,2(3)
O2-Cd1-O4-C9	-172,81(10)	O2-C1-C2B-C3B	4,7(3)
O2 <sup>i</sup> -Cd1-O4-C9	-100,13(10)	O2-C1-C2B-C7B	-177,77(17)
O3-Cd1-O4-C9	4,26(9)	C2A-C1-C2B-C3B	-97(16)
O5-Cd1-O4-C9	75,32(10)	C2A-C1-C2B-C7B	81(16)
N1-Cd1-O4-C9	-37,61(14)	C1-C2B-C3B-C4B	177,6(2)
O1-Cd1-N1-C17	77,16(15)	C7B-C2B-C3B-C4B	0,0
O1-Cd1-N1-C21	-95,89(14)	C1-C2B-C7B-C6B	-177,5(3)
O2-Cd1-N1-C17	32,13(14)	C3B-C2B-C7B-C6B	0,0
O2 <sup>i</sup> -Cd1-N1-C17	-42,39(13)	C2B-C3B-C4B-C5B	0,0
O2-Cd1-N1-C21	-140,92(13)	C3B-C4B-C5B-C6B	0,0
O2 <sup>i</sup> -Cd1-N1-C21	144,57(14)	C3B-C4B-C5B-C8B	-175,6(9)
O3-Cd1-N1-C17	-138,37(13)	C4B-C5B-C6B-C7B	0,0
O3-Cd1-N1-C21	48,58(14)	C8B-C5B-C6B-C7B	175,5(9)
O4-Cd1-N1-C17	-104,74(14)	C5B-C6B-C7B-C2B	0,0
O4-Cd1-N1-C21	82,21(16)	O3-C9-C10-C11	-0,2(3)
O5-Cd1-N1-C17	135,41(14)	O3-C9-C10-C15	174,98(16)
O5-Cd1-N1-C21	-37,63(14)	O4-C9-C10-C11	-176,73(17)
C9-Cd1-N1-C17	-124,00(13)	O4-C9-C10-C15	-1,6(3)
C9-Cd1-N1-C21	62,95(15)	C9-C10-C11-C12	175,15(18)
O1-Cd1-C9-O3	133,23(9)	C15-C10-C11-C12	-0,1(3)
O1-Cd1-C9-O4	-39,26(10)	C9-C10-C15-C14	-175,38(17)
O2-Cd1-C9-O3	-177,88(8)	C11-C10-C15-C14	-0,1(3)
O2 <sup>i</sup> -Cd1-C9-O3	-110,49(10)	C10-C11-C12-C13	0,0(3)
O2-Cd1-C9-O4	9,63(13)	C11-C12-C13-C14	0,2(3)
O2 <sup>i</sup> -Cd1-C9-O4	77,02(10)	C11-C12-C13-C16	180,00(19)
O3-Cd1-C9-O4	-172,49(16)	C12-C13-C14-C15	-0,4(3)
O4-Cd1-C9-O3	172,49(16)	C16-C13-C14-C15	179,8(2)

Çizelge 7.6. (Devam ediyor).

Atomlar	Torsiyon açısı (°)	Atomlar	Torsiyon açısı (°)
O5-Cd1-C9-O3	60,34(10)	C13-C14-C15-C10	0,4(3)
O5-Cd1-C9-O4	-112,15(10)	N1-C17-C18-C19	2,1(3)
N1-Cd1-C9-O3	-31,76(11)	N1-C17-C18-C22	-174,19(16)
N1-Cd1-C9-O4	155,75(9)	C17-C18-C19-C20	-1,9(3)
Cd1-O1-C1-O2	-13,02(15)	C22-C18-C19-C20	174,68(19)
Cd1-O1-C1-C2A	164,00(18)	C17-C18-C22-O6	167,60(18)
Cd1-O1-C1-C2B	164,90(18)	C17-C18-C22-N2	-10,9(3)
Cd1-O2-C1-O1	15,30(18)	C19-C18-C22-O6	-8,8(3)
Cd1 <sup>i</sup> -O2-C1-O1	-110,02(19)	C19-C18-C22-N2	172,76(19)
Cd1-O2-C1-C2A	-161,77(16)	C18-C19-C20-C21	-0,3(3)
Cd1 <sup>i</sup> -O2-C1-C2A	72,9(2)	C19-C20-C21-N1	2,5(3)

Simetri kodu: (i)  $-x+2, -y+2, -z+1$ .

Çizelge 7.7.  $[\text{Cd}_2(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2)_4(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  kristaline ait hidrojen bağ uzunlukları ve bağ açıları (Å, °)

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
N2-H2A...O1 <sup>ii</sup>	0,86	2,10	2,931(2)	162
N2-H2B...O4 <sup>i</sup>	0,86	2,14	2,963(2)	160
O5-H5A...O3 <sup>iii</sup>	0,87	1,89	2,761(2)	177
O5-H5B...O6 <sup>iv</sup>	0,84	1,87	2,689(2)	165
C3A-H3A...O3 <sup>i</sup>	0,93	2,39	3,304(4)	169
C11-H11...O5 <sup>iii</sup>	0,93	2,60	3,481(2)	159
C17-H17...O4 <sup>i</sup>	0,93	2,45	3,287(3)	150
C21-H21...O3 <sup>iii</sup>	0,93	2,51	3,352(3)	150

Simetri kodu: (i)  $-x+2, -y+2, -z+1$ ; (ii)  $x, y+1, z$ ; (iii)  $-x+1, -y+2, -z+1$ ; (iv)  $x, y-1, z$ .

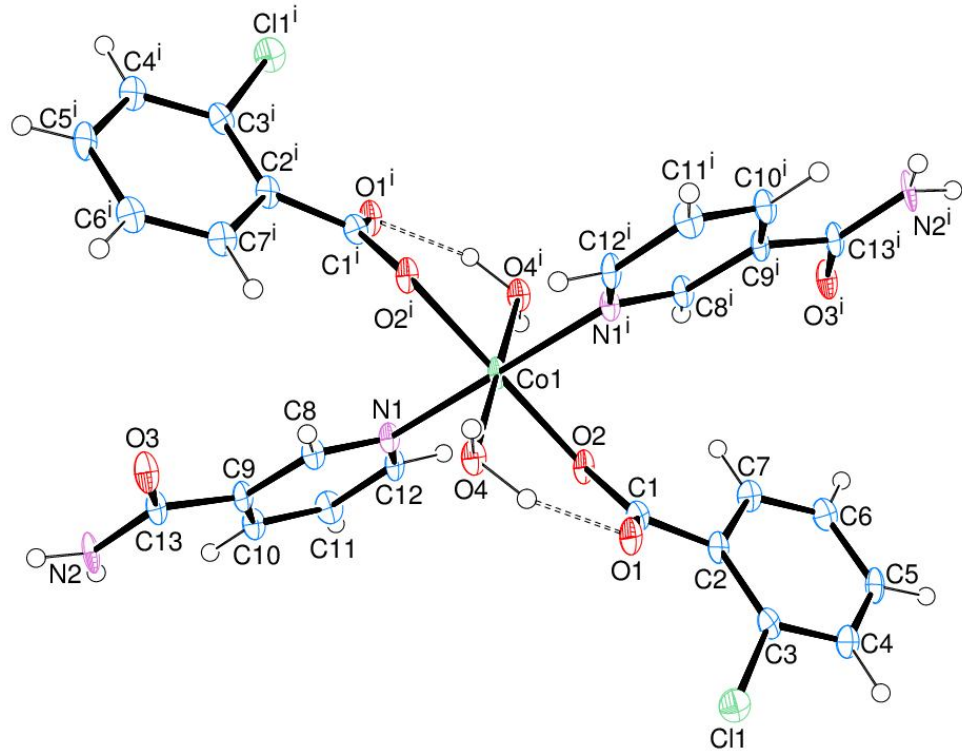
Çizelge 7.8 [Cd<sub>2</sub>(C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] kristaline ait bilgiler.

Kristal verileri	
[Cd <sub>2</sub> (C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	Z = 1
M <sub>r</sub> = 1045,65	D <sub>x</sub> = 1,637 g cm <sup>-3</sup>
Triklinik, P <sub>1</sub> <sup>-</sup>	Mo K <sub>α</sub>
a = 9,5935(2) Å	Birim hücre parametreleri 9926
b = 10,3084(2) Å	yansıma kullanılarak bulunmuştur.
c = 12,6606(3) Å	θ = 2,25° - 28,47°
α = 68,326(3)°	μ = 1,07 mm <sup>-1</sup>
β = 74,999(3)°	T = 100(2) K
γ = 66,916(2)°	Blok, Renksiz
V = 1060,81 (5) Å <sup>3</sup>	0,28x0,31x0,36 mm
Veri Toplama	
Bruker Kapa APEX II CCD alan	θ <sub>maks</sub> = 26°
dedektör difraktometresi	h = -11→11
φ-w taraması	k = -12→12
Soğurma düzeltmesi yapılmıştır.	l = -15→15
T <sub>min</sub> = 0,687	
T <sub>max</sub> = 0,741	
16908 ölçülen yansıma	
4169 bağımsız yansıma	
Arıtım	H atomları sınırlanmış ve arıtılmıştır
F <sup>2</sup>	w = 1/[σ <sup>2</sup> (Fo <sup>2</sup> )+(0,0193P) <sup>2</sup> +1,1679P]
R[F <sup>2</sup> > 2σ(F <sup>2</sup> )] = 0,0199	P = (Fo <sup>2</sup> + 2Fc <sup>2</sup> )/3
wR(F <sup>2</sup> ) = 0,048	(Δ/σ) <sub>max</sub> = 0,002
S = 1,054	Δρ <sub>max</sub> = 1,08 e Å <sup>-3</sup>
4169 yansıma	Δρ <sub>min</sub> = -0,72 e Å <sup>-3</sup>
256 parametre	



## 7.2. $[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_4\text{ClO}_2)_2 (\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ BİLEŞİĞİ

$[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_4\text{ClO}_2)_2 (\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  bileşiği tek çekirdekli bir bileşiktir ve Co atomu kristalografik bir terslenme merkezinde oturmaktadır. 2 klorobenzoat (CB) ligandı, 2 nikotinamid (NA) ligandı ve iki su molekülü ile bağ yapmıştır. Öte yandan asimetrik birimde iki klorobenzoat (CB) molekülü, bir nikotinamid (NA) molekülü ve bir tane de koordine su molekülü bulunmaktadır. Her üç ligand da tek dişlidir (Şekil 7.3).



Şekil 7.3.  $[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_4\text{ClO}_2)_2 (\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  molekülünün yapısı. Termal elipsoidler %40 olasılıkla çizilmiştir. (i) [simetri kodu: 1-x, -y, -z].

Co atomunun etrafındaki ekvatorial düzlemde bulunan dört O atomu (O2, O2<sup>i</sup>, O4, O4<sup>i</sup>) hafif bozulmuş bir kare-düzlemsel simetri ortaya koyarken; bunlara göre aksenal konumlarda yer alan NA ligandlarına ait iki piridin N atomu (N1 ve N1<sup>i</sup>) ile birlikte Co atomunun etrafında hafif bozulmuş oktahedral koordinasyonu oluştururlar.

$\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $\text{Mn}^{\text{II}}$  ve  $\text{Zn}^{\text{II}}$  çekirdekleri bulunan benzer bileşiklere ait kristal yapılar

[Cu(C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] [45], [Cu(C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>BrO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] [46], [Co(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] [47], [Co(C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] [48], [Ni(C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>ClO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] [49], Mn(C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O [50], [Zn(C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>BrO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] [51] rapor edilmiştir. Rapor edilen bu bileşiklerde sadece bakır (II) bileşiğindeki iki benzoat ligandı Cu<sup>II</sup> atomuna çift dişli bağlanırken diğer bütün bileşiklerde tüm ligandlar çekirdeklere tek dişli bağlanmıştır.

Co(C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>ClO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] kristaline ait kesirsel atomik koordinatlar ve izotropik eşdeğer yer değiştirme parametreleri, atomlar arası bağ uzunlukları, atomlar arası bağ açıları, torsiyon (burulma) açıları, hidrojen bağ uzunlukları ve bağ açıları, bilgiler sırasıyla Çizelge 7.9 - 7.14'te listelenmiştir.

Çizelge 7.9. [Co(C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>ClO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] kristaline ait kesirsel atomik koordinatlar ve izotropik eşdeğer yer değiştirme parametreleri.

Atomlar	x	y	z	U <sub>eş</sub> (Å)
Co1	0,0000	0,0000	0,0000	0,0168(3)
C11	0,1259(8)	0,1134(4)	0,4115(6)	0,0227(12)
O1	-0,1130(5)	0,1367(2)	-0,2254(4)	0,0223(9)
O2	0,1155(5)	0,0988(2)	-0,0462(4)	0,0192(8)
O3	-0,4516(5)	0,0095(3)	0,3249(4)	0,0249(10)
O4	-0,2634(6)	0,0436(3)	-0,0890(4)	0,0210(9)
H41	-0,329(12)	0,014(5)	-0,133(10)	0,04(3)
H42	-0,241(11)	0,084(5)	-0,146(9)	0,05(2)
N1	-0,0041(6)	0,0446(3)	0,1993(5)	0,0175(10)
N2	-0,3567(7)	0,0816(3)	0,5201(5)	0,0244(12)
H21	-0,282(12)	0,108(5)	0,573(10)	0,05(3)
H22	-0,457(9)	0,071(3)	0,543(7)	0,014(15)
C1	0,0477(7)	0,1383(3)	-0,1558(6)	0,0180(11)
C2	0,1707(8)	0,1857(3)	-0,2106(6)	0,0189(11)
C3	0,1180(8)	0,2488(3)	-0,2961(6)	0,0196(11)
C4	0,2310(8)	0,2848(4)	-0,3596(6)	0,0214(12)
H4	0,1919	0,3263	-0,4166	0,026
C5	0,4023(8)	0,2589(4)	-0,3380(6)	0,0236(12)

Çizelge 7.9. (Devam ediyor).

Atomlar	x	y	z	$U_{eş}$ (Å)
H5	0,4774	0,2818	-0,3830	0,028
C6	0,4619(8)	0,1984(4)	-0,2485(6)	0,0233(12)
H6	0,5784	0,1821	-0,2303	0,028
C7	0,3468(8)	0,1629(4)	-0,1870(6)	0,0207(12)
H7	0,3879	0,1224	-0,1278	0,025
C8	-0,1513(7)	0,0371(3)	0,2405(5)	0,0179(11)
H8	-0,2469	0,0113	0,1820	0,021
C9	-0,1672(7)	0,0661(3)	0,3663(5)	0,0173(11)
C10	-0,0260(8)	0,1057(3)	0,4526(6)	0,0211(12)
H10	-0,0339	0,1267	0,5369	0,025
C11	0,1259(8)	0,1134(4)	0,4115(6)	0,0227(12)
H11	0,2225	0,1395	0,4680	0,027
C12	0,1337(7)	0,0817(3)	0,2846(5)	0,0189(11)
H12	0,2375	0,0863	0,2581	0,023
C13	-0,3372(7)	0,0508(3)	0,4020(6)	0,0188(12)

Karboksilat gruplarında C1-O1 ve C1-O2 bağlarına ait uzunluklar sırasıyla 1,254(7) Å ve 1,273(7) Å dur. Bu da her iki bağında tek veya çift bağ karakterinde olmayıp delokalize bağ durumunda olduğunu gösterir. Co-O bağ uzunluğu 2,102(4) Å (benzoat oksijenleri için) ve 2,153(4) Å (su oksijenleri için) ve Co-N bağ uzunluğu da 2,129(4) Å'luk değerleri ile standart değerlere oldukça yakındır [52]. Karboksilat grubu (O1/C1/O2) en küçük kareler düzleminde Co atomu -0,6474(1) Å luk sapma göstermiştir.

Düzlemsel karboksilat grubu ve komşu benzen halkası A (C2-C7) arasındaki dihedral açı 29,65(41)° dir. Öte yandan A ile B (N1/C8-C12) halkası arasındaki açı da 83,17(15)° dir.

Çizelge 7.10.  $[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_4\text{ClO}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  kristaline ait atomlar arası bağ uzunlukları (Å).

Atomlar	Bağ uzunluğu (Å)	Atomlar	Bağ uzunluğu (Å)
Co1-N1	2,129(4)	C2-C7	1,399(8)
Co1-N1 <sup>i</sup>	2,129(4)	C3-C4	1,384(8)
Co1-O2	2,102(4)	C4-C5	1,383(8)
Co1-O2 <sup>i</sup>	2,102(4)	C4-H4	0,9300
Co1-O4	2,153(4)	C5-H5	0,9300
Co1-O4 <sup>i</sup>	2,153(4)	C6-C5	1,393(9)
Cl1-C3	1,744(6)	C6-H6	0,9300
O1-C1	1,254(7)	C7-C6	1,381(8)
O2-C1	1,273(7)	C7-H7	0,9300
O3-C13	1,243(7)	C8-H8	0,9300
O4-H41	0,78(9)	C9-C8	1,382(7)
O4-H42	0,96(9)	C9-C10	1,386(8)
N1-C8	1,339(7)	C9-C13	1,502(7)
N1-C12	1,343(7)	C10-C11	1,374(8)
N2-C13	1,337(7)	C10-H10	0,9300
N2-H21	0,81(9)	C11-H11	0,9300
N2-H22	0,91(6)	C12-C11	1,390(8)
C1-C2	1,501(8)	C12-H12	0,9300
C2-C3	1,402(8)		

Çizelge 7.11.  $[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_4\text{ClO}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  kristaline ait atomlar arası bağ açıları (°).

Atomlar	Bağ açısı (°)	Atomlar	Bağ açısı (°)
O2-Co1-O2 <sup>i</sup>	180,0(2)	C4-C3-C2	122,1(5)
O2-Co1-O4	91,74(17)	C4-C3-Cl1	115,9(5)
O2 <sup>i</sup> -Co1-O4	88,26(17)	C3-C4-H4	120,1
O2-Co1-O4 <sup>i</sup>	88,26(17)	C5-C4-C3	119,8(6)
O2 <sup>i</sup> -Co1-O4 <sup>i</sup>	91,74(17)	C5-C4-H4	120,1

Çizelge 7.11. (Devam ediyor).

Atomlar	Bağ açısı (°)	Atomlar	Bağ açısı (°)
O2-Co1-N1	90,19(16)	C4-C5-C6	119,7(5)
O2 <sup>i</sup> -Co1-N1	89,81(16)	C4-C5-H5	120,1
O2-Co1-N1 <sup>i</sup>	89,81(16)	C6-C5-H5	120,1
O2 <sup>i</sup> -Co1-N1 <sup>i</sup>	90,19(16)	C5-C6-H6	120,2
O4-Co1-O4 <sup>i</sup>	180,0(3)	C7-C6-C5	119,6(6)
N1-Co1-O4	88,39(17)	C7-C6-H6	120,2
N1 <sup>i</sup> -Co1-N1	180,0(3)	C2-C7-H7	118,8
N1 <sup>i</sup> -Co1-O4	91,61(17)	C6-C7-C2	122,3(6)
N1-Co1-O4 <sup>i</sup>	91,61(17)	C6-C7-H7	118,8
N1 <sup>i</sup> -Co1-O4 <sup>i</sup>	88,39(17)	N1-C8-C9	122,8(5)
C1-O2-Co1	123,4(4)	N1-C8-H8	118,6
Co1-O4-H41	113(6)	C9-C8-H8	118,6
Co1-O4-H42	101(5)	C8-C9-C10	118,7(5)
H41-O4-H42	113(8)	C8-C9-C13	117,1(5)
C8-N1-Co1	119,0(4)	C10-C9-C13	124,1(5)
C8-N1-C12	118,2(5)	C9-C10-H10	120,6
C12-N1-Co1	122,8(4)	C11-C10-C9	118,9(5)
C13-N2-H21	124(6)	C11-C10-H10	120,6
C13-N2-H22	117(4)	C10-C11-C12	119,3(5)
H22-N2-H21	119(7)	C10-C11-H11	120,4
O1-C1-O2	124,2(5)	C12-C11-H11	120,4
O1-C1-C2	118,0(5)	N1-C12-C11	122,0(5)
O2-C1-C2	117,6(5)	N1-C12-H12	119,0
C3-C2-C1	124,4(5)	C11-C12-H12	119,0
C7-C2-C1	119,0(5)	O3-C13-N2	122,3(5)
C7-C2-C3	116,4(5)	O3-C13-C9	120,2(5)
C2-C3-C11	122,0(4)	N2-C13-C9	117,4(5)

Çizelge 7.12.  $[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_4\text{ClO}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  kristaline ait torsiyon (burulma) açıları ( $^\circ$ ).

Atomlar	Torsiyon açısı ( $^\circ$ )	Atomlar	Torsiyon açısı ( $^\circ$ )
O4-Co1-O2-C1	-34,9(4)	C1-C2-C3-C11	-175,5(4)
O4 <sup>i</sup> -Co1-O2-C1	145,1(4)	C1-C2-C3-C4	-171,1(5)
N1-Co1-O2-C1	-123,3(4)	C7-C2-C3-C11	-175,5(4)
N1 <sup>i</sup> -Co1-O2-C1	56,7(4)	C7-C2-C3-C4	3,0(8)
O2-Co1-N1-C8	134,5(4)	C1-C2-C7-C6	171,9(5)
O2 <sup>i</sup> -Co1-N1-C8	-45,5(4)	C3-C2-C7-C6	-2,5(8)
O2-Co1-N1-C12	-43,9(4)	C11-C3-C4-C5	177,9(4)
O2 <sup>i</sup> -Co1-N1-C12	136,1(4)	C2-C3-C4-C5	-0,7(9)
O4-Co1-N1-C8	42,8(4)	C3-C4-C5-C6	-2,3(9)
O1-C1-C2-C7	-147,6(5)	C9-C10-C11-C12	0,3(9)
O2-C1-C2-C3	-157,8(5)	N1-C12-C11-C10	1,1(9)
O2-C1-C2-C7	28,3(8)		

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

Karboksilat grubu ve koordine su molekülleri arasında ortaya çıkan O–H $\cdots$ O hidrojen bağları tabloda verilmiştir (Çizelge 7.13).

Çizelge 7.13.  $[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_4\text{ClO}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  kristaline ait hidrojen bağ uzunlukları ve bağ açıları.

D–H $\cdots$ A	D-H	H $\cdots$ A	D $\cdots$ A	D–H $\cdots$ A
N2- H21 $\cdots$ O1 <sup>ii</sup>	0,82(10)	2,11(9)	2,861(6)	152(9)
N2- H22 $\cdots$ O3 <sup>iii</sup>	0,90(7)	2,20(6)	2,932(7)	138(5)
O4- H41 $\cdots$ O3 <sup>iv</sup>	0,78(9)	2,21(10)	2,890(6)	147(10)
O4- H42 $\cdots$ O1	0,96(9)	1,72(9)	2,629(6)	155(8)
C6- H6 $\cdots$ O1 <sup>v</sup>	0,93	2,55	3,469(8)	170
C10- H10 $\cdots$ O1 <sup>ii</sup>	0,93	2,60	3,476(7)	158

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

Çizelge 7.14.  $[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_4\text{ClO}_2)_2 (\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2 (\text{H}_2\text{O})_2]$  kristaline ait bilgiler.

Kristal verileri	
$[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_4\text{ClO}_2)_2 (\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2 (\text{H}_2\text{O})_2]$	$Z = 2$
$M_r = 650,32$	$D_x = 1,620 \text{ g cm}^{-3}$
Monoklinik, $P2_1/n$	Mo $K_\alpha$
$a = 7,8679(2) \text{ \AA}$	Birim hücre parametreleri 4735
$b = 17,9522(3) \text{ \AA}$	yansıma kullanılarak bulunmuştur.
$c = 9,8492(2) \text{ \AA}$	$\theta = 2,44^\circ - 27,94^\circ$
$\alpha = 90^\circ$	$\mu = 0,90 \text{ mm}^{-1}$
$\beta = 106,637(3)^\circ$	$T = 100(2) \text{ K}$
$\gamma = 90^\circ$	Blok, Pembe
$V = 1332,92(5) \text{ \AA}^3$	0,23x0,33x0,39 mm
Veri Toplama	
Bruker Kappa APEX II CCD alan	$\theta_{\text{maks}} = 28,32^\circ$
dedektör difraktometresi	$h = -6 \rightarrow 10$
$\phi$ -w taraması	$k = -23 \rightarrow 18$
Soğurma düzeltmesi yapılmıştır.	$l = -13 \rightarrow 12$
$T_{\text{min}} = 0,708$	
$T_{\text{max}} = 0,811$	
10778 ölçülen yansıma	
3285 bağımsız yansıma	
Arıtım	H atomları sınırlanmış ve arıtılmıştır
$F^2$	$w = 1/[\sigma^2 (\text{Fo}^2) + (0,0807P)^2 + 7,8523P]$
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,1173$	$P = (\text{Fo}^2 + 2\text{Fc}^2)/3$
$wR(F^2) = 0,238$	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0,000$
$S = 1,223$	$\Delta\rho_{\text{max}} = 1,42 \text{ e \AA}^{-3}$
3285 yansıma	$\Delta\rho_{\text{min}} = -1,61 \text{ e \AA}^{-3}$
202 parametre	

## BÖLÜM 8

### SONUÇLAR

Her iki bileşikte de bir terslenme merkezi simetrisi vardır. Her iki bileşikte de asimetric birimde yarım molekül bulunmaktadır. Simetri operasyonu ile her iki molekülün de diğer yarısı elde edilmiştir. Cd bileşiği için simetri kodu  $(2-x\ 2-y\ 1-z)$  ve Co bileşiği için  $(1-x, -y, -z)$  dir. Bu simetri kodlarıyla üslü atomlar (<sup>i</sup>) üssüz olanlara bağlıdır. Cd çekirdeğinde ligandların ne şekilde bağlandıkları incelenmiştir ayrıca her iki bileşikteki karboksilat gruplarının komşu benzen halkalarıyla yaptığı dihedral açılar belirlenmiştir. Her iki yapı için de H atomlarının bir kısmı fark Fourier haritasından yerleştirilmiş ve izotropik olarak (bağımsız) arıtılmış diğer hidrojen atomları geometrik yolla yerleştirilip binici metodu ile (sınırlandırılmış) arıtılmıştır.

Öte yandan Cd bileşğinde, herhangi bir molekül içi hidrojen bağı bulunmazken, Co bileşğinde bir molekül içi hidrojen bağı mevcuttur (bkz. Çizelge 7.11).

Ayrıca Cd bileşiğinin metil-benzen kısmında bir düzensizlik (disorder) bulunmaktadır. Co bileşğinde ise bir düzensizlik bulunmamaktadır.

Kristal yapılarında  $O-H\cdots O$ ,  $N-H\cdots O$  ve  $C-H\cdots O$  hidrojen bağları molekülleri 3 boyutlu bir ağ şeklinde bağlar ve bu bağların kristalin kararlı hale gelmesinde etkin olduğu düşünülmektedir.



## KAYNAKLAR

- 1) Özyetiş, A., “X-ışınları toz difraksiyon metodu ile bazı organik bileşiklerin kristal yapılarının incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kayseri, 2-4 (2005).
- 2) Arslan, T., “X-ışınları ve kullanım alanları”, Lisans Bitirme Tezi, *Gazi Üniversitesi Fizik Eğitim Anabilim Dalı*, Ankara, 5-9 (2010).
- 3) Yılmaz, S., “X-ışını difraksiyonu ile  $C_{20}H_{19}O_7N$ 'nin kristal yapısının araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kayseri, 4-30 (1997).
- 4) Cullity, B.D., “X-ışınları difraksiyonu”, Çeviri S. Ali, *Teknik Üniversite Matbaası, Gümüşsuyu*, 8, 111-117 (1966).
- 5) Akbal, T., “Tek kristal x-ışınları yöntemi ile  $C_{22}H_{16}N_2O_2S_2$ ,  $C_{21}H_{12}N_2O_2$ ,  $C_{17}H_{14}N_2O$  ve  $C_{13}H_{20}N_2O_3S$  kristallerinin yapılarının analizi”, Yüksek Lisans Tezi, *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Samsun, 16-39 (2005).
- 6) Alpaslan, G., “Tek kristal x-ışınları yöntemi ile  $C_{12}H_{13}ClN_2O_3$ ,  $C_{12}H_{12}ClFN_2O_3$ ,  $C_{13}H_{15}ClN_2O_4$ ,  $C_{12}H_{12}Cl_2N_2O_3$ ,  $C_{13}H_{15}ClN_2O_3$  ve  $C_{14}H_{17}ClN_2O_3$  kristallerinin yapılarının analizi”, Yüksek Lisans Tezi, *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Samsun, 6-29 (2006).
- 7) Glusker, J. P., Trueblood, K. N. “Crystal Structure Analysis”, Third Edition, *Oxford University Press*, New York, 41-44, 236-258 (2010).
- 8) Köktaş, S., “Bazı organik bileşiklerin kristalografik ve biçimlenimsel incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İzmir, 8-9 (2009).
- 9) Yazıcı, S., “Tek kristal x-ışınları yöntemi ile  $C_{17}H_{17}N_{30}$ ,  $C_{17}H_{13}ClN_{20}$ ,  $C_{17}H_{12}N_{20}$  ve  $C_{15}H_{13}N_3$  kristallerinin yapı analizleri”, Yüksek lisans tezi, *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Samsun, 6-30 (2005).
- 10) Stout, G. H., Jensen, L. H. “X-Ray Structure Determination: A Practical Guide”, Second Edition, *John Wiley and Sons Inc*, Canada, 178-186, 225-247 (1989).
- 11) Köysal, Y., “Tek kristal x-ışınları yöntemi ile  $C_{25}H_{17}F_2N_3OS$ ,  $C_{19}H_{20}FN_3O_2(I)$  ve  $C_{19}H_{20}FN_3O_2(II)$  kristallerinin yapı analizleri”, Yüksek Lisans Tezi, *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Samsun, 12-16 (2005).

- 12) Azaroff, L. V., “Elements of X-Ray Crystallography”, *M.C Graw-Hill-Book Company Inc.*, New York, 200-205 (1968).
- 13) Jeffrey, J. W., “Methods in X-Ray Crystallography”, *Acedemic Press*, London and New York, 115-125 (1971).
- 14) Durlu, T. N., “Katıhal Fiziğine Giriş”, *Set Ofset Ltd*, Ankara, 3-5 (1992).
- 15) Arslan, N. B., “ $C_9H_9ClN_4O$ ,  $C_{19}H_{18}Cl_2N_2O_2$ ,  $C_{11}H_{10}O_2$ ,  $C_{54}H_{70}O_4$  organik bileşiklerinin tek kristal x-ışınları kırınım yöntemi ile yapı analizleri”, Yüksek Lisans Tezi, *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Samsun, 3-6 (2005).
- 16) Özçelik S., “Tek kristal x-ışınları kırınımı yöntemi ile  $C_{21}H_{20}N_2O_3S$ ,  $C_{11}H_{10}N_2S$ ,  $C_{27}H_{23}N_3O_5$  kristallerinin yapı analizleri”, Yüksek Lisans Tezi, *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Samsun, 30-33 (2005).
- 17) Taşdemir M., “Toz kristal sistemlere Rietveld analizinin Gsas paket programında bazı teorik uygulamaları”, Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Balıkesir, 24-32 (2008).
- 18) Keşlioğlu, K., “X-ışınları kırınımı ile  $C_{15}H_{12}OBr_2$ 'nin kristal yapısının araştırılması ve safra taşlarının nitel analizi”, Yüksek Lisans Tezi, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kayseri, 26-31 (1996).
- 19) Türktekin S., “X-ışınları tek kristal kırınımı ile organik ve metalorganik kristallerin yapı analizleri”, Doktora Tezi, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kayseri, 3-18 (2006).
- 20) Hammond, C., The Basic Of Crystallography and Diffraction, Third Edition, *Oxford University Press*, New York 203-207 (2009).
- 21) Ladd, M. F. C., Palmer, R. A., “Structures Determination by X-Ray Crystallography”, Fourth Edition, *Kluwer Academic/Pleium Publishers*, New York, 156, 289-331 (2003).
- 22) Charles, K., “Introduction to Solid State Physics”, Eighth Edition, *John Wiley and Sons Inc*, USA, 41-43 (2005).
- 23) Çelik, Ö., “Fetelazin ligandı metal kompleksler ile bazı ditiyofosfonato komplekslerinin kristal ve molekül yapı araştırmaları”, Doktora Tezi, *Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 31-33, 207-220 (2005).
- 24) Deveci, Ö., “X-ışınları kırınımı ile  $C_{22}H_{10}N_4O_2$ ,  $C_{36}H_{42}O_3$ ,  $C_{14}H_{11}N_2O_2Cl$ ,  $C_{16}H_{16}N_2O_3$  ve  $C_{22}H_{16}N_4O$  organik moleküllerinin kristal yapılarının incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Samsun, 32-33 (2006).

- 25) Safran, S., “X-ışını kırınımı yöntemi ile bazı fosfazalariat eterlerin kristal yapı analizi”, Bilim Uzmanlığı Tezi, **Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 17-18 (2005).
- 26) Cochran, W., “The Fourier Method of Crystal Structure Analysis”, **Acta Cryst.**, 1(3): 138-142 (1948).
- 27) Dincel, Ö., Tercan, B., Çimen, E., Necefoğlu, H. and Hökelek, T., “Bis ( $\mu$ -4-metilbenzoat) -  $\kappa^3\text{O},\text{O}^1:\text{O};\kappa^3\text{O}:\text{O},\text{O}^1$  - bis[akua (4-metilbenzoat  $\kappa^2\text{O},\text{O}^1$ ) (nikotinamid-  $\kappa N^1$ )kadmium(II)]”, **Acta Cryst.**, 68(12): 1510-1511 (2012).
- 28) Blake, A. J., Clegg, W., Cole, J. M., Evans, J. S. O., Main, P., Parsons, S. and Watkin, D. J., “Crystal Structure Analysis Principles and Practise”, Second Edition, **Oxford University Press**, New York, 213-214 (2009).
- 29) Müller, P., Herbst-Irmer, R., Spek, A. L., Schneider, T. R. and Sawaya, M. R., “Crystal Structure Refinement A Crystallographer’s Guide To Shelxl”, **Oxford University Press**, New York, 56-96 (2006).
- 30) Neugber, M., “Disorder in crystal structures: new approaches in finding the best model”, *zur Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie vorgelegt der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel*, Basel, 10-18 (2012).
- 31) Zehnder, M., Neugber, M., Von Matt, P., Pfaltz, A., “(Allyl)palladium(II) Complexes with Chiral Ligands. I. (Allyl)palladium(II) Complexes with Methylenebis(oxazoline) Ligands”, **Acta Cryst.**, 51(6): 1109-1112 (1995).
- 32) Güngör, E., “Geçiş metali komplekslerinin manyeto-yapısal ilişkisi”, Doktora Tezi, **Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Balıkesir, 6-9 (2011).
- 33) Zengin, İ., “X-ışınları tek kristal difraktometresi ile kırınım şiddet verilerinin toplanması ve kristal yapı analizi”, Yüksek Lisans Tezi, **Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Kırıkkale, 81-82 (2007).
- 34) Krishnamachari, K.A.V.R., “Some aspects of copper metabolism in pellagra.” **Am. j. Clin.Nutr**, 27(2): 108-111 (1974).
- 35) Bigoli, F., Braibanti, A., Pellinghelli, M.A. and Tiripicchio, A., “The crystal and molecular structure of mono - (*N,N*-diethylnicotinamide) cadmium dithiocyanate”, **Acta Cryst.**, 28(3): 962-966 (1972).
- 36) Zaman, İ. G., Çaylak Delibaş, N., Necefoğlu, H. and Hökelek, T., “Bis( $\mu$ -3-hydroxybenzoato)  $\kappa^3\text{O}^1\text{O}^1:\text{O}^1;\kappa^3\text{O}^1:\text{O}^1,\text{O}^1$  bis[3hydroxybenzoato  $\kappa^2\text{O},\text{O}^1$ ) (isonicotinamide  $\kappa N^1$ )cadmium]tetrahydrate”, **Acta Cryst.**, 68(2): 198-199 (2012).

- 37) Hökelek, T., Sağlam, E. G., Tercan, B., Aybirdi, Ö. and Necefoğlu, H., “Bis( $\mu$  - 4 - methylamino) benzoato -  $\kappa^3 O, O' : O; \kappa^3 O : O, O'$  - bis{akua [4-methylamino) benzoato- $\kappa^2 O, O'$  ](nicotinamide- $\kappa N$ )cadmiyum(II)}” *Acta Cryst.*, 66 (12): 1559-1560 (2010).
- 38) Hökelek, T., Süzen, Y., Tercan, B., Aybirdi, Ö. and Necefoğlu, H., “Bis[  $\mu$  - 4(dimethylamino)benzoato]  $\kappa^3 O, O' : O; \kappa^3 O : O, O'$  bis{akua[4dimethylamino) benzoato- $\kappa^2 O, O'$  ](nicotinamide- $\kappa N^1$ )cadmiyum(II)” *Acta Cryst.*, 66(7): 782-783 (2010).
- 39) Hökelek, T., Yılmaz, F., Tercan, B., Gürgen, F. and Necefoğlu, H., “Aquabis (4-formylbenzoato- $\kappa^2 O^1, O^1$ ) bis (isonicotinamide - ( $\kappa N^1$ ) cadmiyum (II) monohydrate”, *Acta Cryst.*, 65(11): 1416-1417 (2009).
- 40) Hökelek, T., Dal, H., Tercan, B., Aybirdi, Ö. and Necefoğlu, H., “Diaquabis[4-(dimethylamino)benzoato]- $\kappa^2 O, O' : \kappa O$ -(isonicotinamide- $\kappa N^1$ )cobalt(II)”, *Acta Cryst.*, 65(6): 627-628 (2009).
- 41) Hökelek, T., Dal, H., Tercan, B., Aybirdi, Ö. and Necefoğlu, H., “Diaquabis[4-(dimethylamino)benzoato]- $\kappa O$ ](isonicotinamide- $\kappa N^1$ ) manganese (II)”, *Acta Cryst.*, 65(9): 1037-1038 (2009).
- 42) Hökelek, T., Dal, H., Tercan, B., Aybirdi, Ö. and Necefoğlu, H., “Bis(isonicotinamide- $\kappa N^1$ )bis[4-(methylamino)benzoato]zinc(II) monohydrate, *Acta Cryst.*, 65(11): 1365-1366 (2009).
- 43) Hökelek, T., Necefoğlu, H., “Bis[  $\mu$  -4-hydroxybenzoato-O:O<sup>1</sup> )bis[N,N-dietilnicotinamide- $N^1$ ](4-hydroxybenzoato-O)zinc(II)] dihydrate”, *Acta Cryst.*, 52(5): 1128-1131 (1996).
- 44) Greenaway, F. T., Pezeshk, A., Cordes, A. W., Noble, M.C. and Sorenson, J. R. J., “Characterization of a mononuclear copper carboxylate complex-bis(acetylsalicylato)bis(pyridine)copper(II), *Inorg. Chim. Acta*, 93(2): 67-71 (1984).
- 45) Hökelek, T., Gündüz, H. and Necefoğlu, H., “trans-Bis(benzoato-O, O<sup>1</sup>)bis (N,N-diethylnicotinamide-  $N^1$ )copper(II), *Acta Cryst.*, 52(10): 2470-2473 (1996).
- 46) Necefoğlu, H., Özbek, F.E., Öztürk, V., Tercan, B. and Hökelek, T., “Diaquabis (4-bromobenzoato- $\kappa O$ ) bis(nicotinamide- $\kappa N^1$ )copper(II)”, *Acta Cryst.*, 67 (7): 900-901 (2011).
- 47) Hökelek, T., Necefoğlu, H., “trans-Diaquabis(nicotinamide- $N^1$ ) bis (4-nitrobenzoato-O)cobalt(II)”, *Acta Cryst.*, 54(9): 1242-1244 (1998).

- 48) Necefoğlu, H., Maracı, A., Özbek, F. E., Tercan, B. and Hökelek, T., “Diaquabis (*N,N*-diethylnicotinamide- $\kappa N^1$ ) bis(4-ethylbenzoato- $\kappa O$ ) cobalt(II)”, *Acta Cryst.*, 67(5): 619-620 (2011).
- 49) Hökelek, T., Dal, H., Tercan, B., Özbek, F.E. and Necefoğlu, H., “Diaquabis (2-chlorobenzoato- $\kappa O$ )bis(nicotinamide- $\kappa N^1$ )nickel(II)”, *Acta Cryst.*, 65(4): 466-467 (2009).
- 50) Hökelek, T., Necefoğlu, H., “Tetraaquabis[4-(dimethylamino)benzoato- $\kappa O$ ] manganese(II) dihydrate”, *Acta Cryst.*, 63(3): 821-823 (2007).
- 51) Hökelek, T., Dal, H., Tercan, B., Özbek, F. E. and Necefoğlu, H., “Diaquabis (2-bromobenzoato- $\kappa O$ )bis(nicotinamide- $\kappa N^1$ )zinc(II)”, *Acta Cryst.*, 65(5): 607-608 (2009).
- 52) Allen, F. H., Kennard, O., Watson, D. G., Brammer, L., Orpen, A. G. and Taylor, R., “Tables of bond lengths determined by X-ray and neutron diffraction, Part 1. Bond lengths in organic compounds”. *J. Chem. Soc. Perkin Trans*, 2: 1-19 (1987).

## **ÖZGEÇMİŞ**

Öznur DİNCEL 1986'da SİNOP ili TÜRKELİ ilçesinde doğdu. İlk ve orta öğrenimini KARABÜK Şehit Mehmet Dinçel İlköğretim okulunda tamamladı. KARABÜK 75. Yıl Anadolu lisesinden mezun olduktan sonra 2005 yılında Manisa Celal Bayar Üniversitesi Fizik Bölümü'ne girdi; 2010'da iyi dereceyle mezun olduktan sonra Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans eğitimine başladı.

## **ADRES BİLGİLERİ**

Adres: 5000 evler mahallesi  
52.cadde, No. 14, D: 7  
KARABÜK

Tel: (544) 668 8291

E-posta: [oznur.dincel@hotmail.com](mailto:oznur.dincel@hotmail.com)



Acta Crystallographica Section E

Structure Reports

Online

ISSN 1600-5368

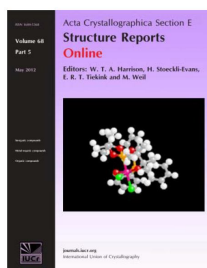
Editors: W. T. A. Harrison, H. Stoeckli-Evans,  
E. R. T. Tiekink and M. Weil

**Bis( $\mu$ -4-methylbenzoato)- $\kappa^3$ O,O':O; $\kappa^3$ O:O,O'-bis[aqua(4-methylbenzoato- $\kappa^2$ O,O')](nicotinamide- $\kappa$ N<sup>1</sup>)cadmium]**

**Öznur Dincel, Barış Tercan, Efdal Çimen, Hacali Necefoğlu and Tuncer Hökelek**

*Acta Cryst.* (2012). **E68**, m1510–m1511

This open-access article is distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Licence <http://creativecommons.org/licenses/by/2.0/uk/legalcode>, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original authors and source are cited.



*Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online* is the IUCr's highly popular open-access structural journal. It provides a simple and easily accessible publication mechanism for the growing number of inorganic, metal-organic and organic crystal structure determinations. The electronic submission, validation, refereeing and publication facilities of the journal ensure very rapid and high-quality publication, whilst key indicators and validation reports provide measures of structural reliability. The journal publishes over 4000 structures per year. The average publication time is less than one month.

Crystallography Journals **Online** is available from [journals.iucr.org](http://journals.iucr.org)

**Bis( $\mu$ -4-methylbenzoato)- $\kappa^3O,O':O$ ;- $\kappa^3O:O,O'$ -bis[aqua(4-methylbenzoato)- $\kappa^2O,O'$ ](nicotinamide- $\kappa N^1$ )cadmium]**

Öznur Dincel,<sup>a</sup> Barış Tercan,<sup>a</sup> Efdal Çimen,<sup>b</sup> Hacali Necefoğlu<sup>b</sup> and Tuncer Hökelek<sup>c\*</sup>

<sup>a</sup>Department of Physics, Karabük University, 78050 Karabük, Turkey, <sup>b</sup>Department of Chemistry, Kafkas University, 36100 Kars, Turkey, and <sup>c</sup>Department of Physics, Hacettepe University, 06800 Beytepe, Ankara, Turkey  
Correspondence e-mail: merzifon@hacettepe.edu.tr

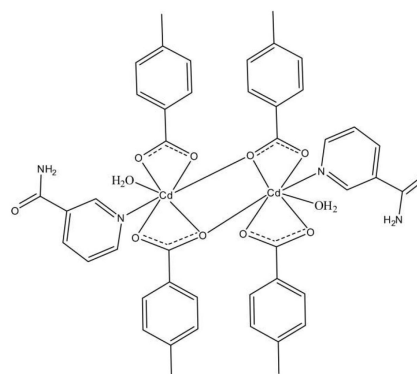
Received 12 November 2012; accepted 15 November 2012

Key indicators: single-crystal X-ray study;  $T = 100$  K; mean  $\sigma(C-C) = 0.003$  Å; disorder in main residue;  $R$  factor = 0.019;  $wR$  factor = 0.048; data-to-parameter ratio = 16.3.

In the dinuclear centrosymmetric title compound,  $[Cd_2(C_8H_7O_2)_4(C_6H_6N_2O)_2(H_2O)_2]$ , the  $Cd^{II}$  ion is chelated by two carboxylate groups from 4-methylbenzoate anions, and is further coordinated by one nicotinamide and one water molecule; a carboxylate O atom from an adjacent 4-methylbenzoate anion bridges to the  $Cd^{II}$  ion, completing the irregular coordination sphere of the seven ligand atoms. In the crystal, intermolecular  $O-H\cdots O$ ,  $N-H\cdots O$  and weak  $C-H\cdots O$  hydrogen bonds link the molecules into a three-dimensional network. The methylbenzene moiety of one bridging 4-methylbenzoate anion is disordered over two orientations of equal occupancy.

**Related literature**

For niacin, see: Krishnamachari (1974). For  $N,N$ -diethylnicotinamide, see: Bigoli *et al.* (1972). For related structures, see: Greenaway *et al.* (1984); Hökelek & Necefoğlu (1996); Hökelek *et al.* (2009a,b,c,d, 2010a,b); Zaman *et al.* (2012).



**Experimental**

*Crystal data*

$[Cd_2(C_8H_7O_2)_4(C_6H_6N_2O)_2(H_2O)_2]$   $\gamma = 66.916$  (2)°  
 $M_r = 1045.65$   $V = 1060.81$  (5) Å<sup>3</sup>  
 Triclinic,  $P\bar{1}$   $Z = 1$   
 $a = 9.5935$  (2) Å  $\mu = 1.07$  mm<sup>-1</sup>  
 $b = 10.3084$  (2) Å  $T = 100$  K  
 $c = 12.6606$  (3) Å  $0.36 \times 0.31 \times 0.28$  mm  
 $\alpha = 68.326$  (3)°  
 $\beta = 74.999$  (3)°

*Data collection*

Bruker APEXII CCD diffractometer 16908 measured reflections  
 Absorption correction: multi-scan (SADABS; Bruker, 2005) 4169 independent reflections  
 $T_{min} = 0.687$ ,  $T_{max} = 0.741$  4085 reflections with  $I > 2\sigma(I)$   
 $R_{int} = 0.021$

*Refinement*

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.019$  256 parameters  
 $wR(F^2) = 0.048$  H-atom parameters constrained  
 $S = 1.05$   $\Delta\rho_{max} = 1.08$  e Å<sup>-3</sup>  
 4169 reflections  $\Delta\rho_{min} = -0.72$  e Å<sup>-3</sup>

**Table 1**

Selected bond lengths (Å).

Cd1—O1	2.6353 (13)	Cd1—O4	2.3403 (13)
Cd1—O2	2.2722 (13)	Cd1—O5	2.2987 (13)
Cd1—O2 <sup>i</sup>	2.5273 (12)	Cd1—N1	2.3243 (15)
Cd1—O3	2.3739 (13)		

Symmetry code: (i)  $-x + 2, -y + 2, -z + 1$ .

**Table 2**

Hydrogen-bond geometry (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N2—H2A <sup>ii</sup> ···O1 <sup>ii</sup>	0.86	2.10	2.931 (2)	162
N2—H2B <sup>ii</sup> ···O4 <sup>i</sup>	0.86	2.14	2.963 (2)	161
O5—H5A <sup>iii</sup> ···O3 <sup>iii</sup>	0.87	1.89	2.761 (2)	177
O5—H5B <sup>iii</sup> ···O6 <sup>iv</sup>	0.84	1.87	2.689 (2)	165
C3A—H3A <sup>i</sup> ···O3 <sup>i</sup>	0.93	2.39	3.303 (3)	169
C11—H11 <sup>i</sup> ···O5 <sup>iii</sup>	0.93	2.60	3.481 (2)	159
C17—H17 <sup>i</sup> ···O4 <sup>i</sup>	0.93	2.45	3.286 (2)	150
C21—H21 <sup>i</sup> ···O3 <sup>iii</sup>	0.93	2.51	3.352 (3)	150

Symmetry codes: (i)  $-x + 2, -y + 2, -z + 1$ ; (ii)  $x, y + 1, z$ ; (iii)  $-x + 1, -y + 2, -z + 1$ ; (iv)  $x, y - 1, z$ .



Data collection: *APEX2* (Bruker, 2007); cell refinement: *SAINT* (Bruker, 2007); data reduction: *SAINT*; program(s) used to solve structure: *SHELXS97* (Sheldrick, 2008); program(s) used to refine structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 2008); molecular graphics: *Mercury* (Macrae *et al.*, 2006); software used to prepare material for publication: *WinGX* (Farrugia, 2012).

The authors are indebted to Anadolu University and the Medicinal Plants and Medicine Research Centre of Anadolu University, Eskişehir, Turkey, for the use of the X-ray diffractometer. This work was supported financially by Kafkas University Research Fund (grant No. 2009-FEF-03).

Supplementary data and figures for this paper are available from the IUCr electronic archives (Reference: XU5651).

## References

- Bigoli, F., Braibanti, A., Pellinghelli, M. A. & Tiripicchio, A. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 962–966.
- Bruker (2005). *SADABS*. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Bruker (2007). *APEX2* and *SAINT*. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Farrugia, L. J. (2012). *J. Appl. Cryst.* **45**, 849–854.
- Greenaway, F. T., Pezeshk, A., Cordes, A. W., Noble, M. C. & Sorenson, J. R. J. (1984). *Inorg. Chim. Acta*, **93**, 67–71.
- Hökelek, T., Dal, H., Tercan, B., Aybirdi, Ö. & Necefoğlu, H. (2009b). *Acta Cryst.* **E65**, m627–m628.
- Hökelek, T., Dal, H., Tercan, B., Aybirdi, Ö. & Necefoğlu, H. (2009c). *Acta Cryst.* **E65**, m1037–m1038.
- Hökelek, T., Dal, H., Tercan, B., Aybirdi, Ö. & Necefoğlu, H. (2009d). *Acta Cryst.* **E65**, m1365–m1366.
- Hökelek, T. & Necefoğlu, H. (1996). *Acta Cryst.* **C52**, 1128–1131.
- Hökelek, T., Sağlam, E. G., Tercan, B., Aybirdi, Ö. & Necefoğlu, H. (2010b). *Acta Cryst.* **E66**, m1559–m1560.
- Hökelek, T., Süzen, Y., Tercan, B., Aybirdi, Ö. & Necefoğlu, H. (2010a). *Acta Cryst.* **E66**, m782–m783.
- Hökelek, T., Yılmaz, F., Tercan, B., Gürgen, F. & Necefoğlu, H. (2009a). *Acta Cryst.* **E65**, m1416–m1417.
- Krishnamachari, K. A. V. R. (1974). *Am. J. Clin. Nutr.* **27**, 108–111.
- Macrae, C. F., Edgington, P. R., McCabe, P., Pidcock, E., Shields, G. P., Taylor, R., Towler, M. & van de Streek, J. (2006). *J. Appl. Cryst.* **39**, 453–457.
- Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst.* **A64**, 112–122.
- Zaman, İ. G., Çaylak Delibaş, N., Necefoğlu, H. & Hökelek, T. (2012). *Acta Cryst.* **E68**, m198–m199.

## supplementary materials

*Acta Cryst.* (2012). E68, m1510–m1511 [doi:10.1107/S1600536812047046]

**Bis( $\mu$ -4-methylbenzoato)- $\kappa^3$ O,O',O'; $\kappa^3$ O:O,O'-bis[aqua(4-methylbenzoato- $\kappa^2$ O,O')](nicotinamide- $\kappa$ N<sup>1</sup>)cadmium]**

**Öznur Dincel, Barış Tercan, Efdal Çimen, Hacali Necefoğlu and Tuncer Hökelek**

**Comment**

As a part of our ongoing investigation on transition metal complexes of nicotinamide (NA), one form of niacin (Krishnamachari, 1974), and/or the nicotinic acid derivative *N,N*-diethylnicotinamide (DENA), an important respiratory stimulant (Bigoli *et al.*, 1972), the title compound was synthesized and its crystal structure is reported herein.

The title compound, (I), consists of dimeric units located around a crystallographic symmetry centre and made up of two Cd cations, four 4-methylbenzoate (PMB) anions, two nicotinamide (NA) ligands and two water molecules (Fig. 1). Each Cd(II) unit is chelated by the carboxylate O atoms of the two PMB anions, and the two monomeric units are bridged through the two oxygen atoms of the two carboxylate groups about an inversion center. The coordination number of each Cd<sup>II</sup> atom is seven. The Cd1 $\cdots$ Cd1<sup>i</sup> distance is 3.7796 (2) Å and O1-Cd1-O1<sup>i</sup> angle is 76.19 (4)° (symmetry code: (i) -x, -y, 1 - z).

The average Cd-O bond length (Table 1) is 2.4080 (13) Å, and the Cd atom is displaced out of the least-squares planes of the carboxylate groups (O1/C1/O2) and (O3/C9/O4) by -0.5904 (1) and 0.3109 (1) Å, respectively. In (I), the O1-Cd1-O2 and O3-Cd1-O4 angles are 52.85 (4) and 55.62 (4)°, respectively. The corresponding O-M-O (where M is a metal) angles are 53.71 (4)° and 54.59 (4)° in [Cd<sub>2</sub>(HB)<sub>4</sub>(INA)<sub>2</sub>].4H<sub>2</sub>O (Zaman *et al.*, 2012), 55.71 (5)° and 117.52 (4)° in [Cd<sub>2</sub>(MAB)<sub>4</sub>(NA)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (Hökelek *et al.*, 2010b), 55.96 (4)° and 53.78 (4)° in [Cd<sub>2</sub>(DMAB)<sub>4</sub>(NA)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (Hökelek *et al.*, 2010a), 52.91 (4)° and 53.96 (4)° in [Cd(FB)<sub>2</sub>(INA)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)].H<sub>2</sub>O (Hökelek *et al.*, 2009a), 60.70 (4)° in [Co(DMAB)<sub>2</sub>(INA)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (Hökelek *et al.*, 2009b), 58.45 (9)° in [Mn(DMAB)<sub>2</sub>(INA)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (Hökelek *et al.*, 2009c), 60.03 (6)° in [Zn(MAB)<sub>2</sub>(INA)<sub>2</sub>].H<sub>2</sub>O (Hökelek *et al.*, 2009d), 58.3 (3)° in [Zn<sub>2</sub>(DENA)<sub>2</sub>(HB)<sub>4</sub>].2H<sub>2</sub>O (Hökelek & Necefoğlu, 1996) [where NA, INA, DENA, HB, FB, MAB and DMAB are nicotinamide, isonicotinamide, *N,N*-diethylnicotinamide, 3- or 4-hydroxybenzoate, 4-formylbenzoate, 4-methylaminobenzoate and 4-dimethylaminobenzoate, respectively] and 55.2 (1)° in [Cu(Asp)<sub>2</sub>(py)<sub>2</sub>] (where Asp is acetylsalicylate and py is pyridine) (Greenaway *et al.*, 1984).

The dihedral angle between the planar carboxylate group (O3/C9/O4) and the adjacent benzene ring B (C10-C15) is 7.21 (19)°, while those between rings B, C (N1/C17-C21), D (Cd1/O1/O2/C1) and E (Cd1/O3/O4/C9) are B/C = 59.55 (7)° and D/E = 63.01 (5)°.

In the crystal structure, intermolecular O-H $\cdots$ O, N-H $\cdots$ O and C-H $\cdots$ O hydrogen bonds (Table 2) link the molecules into a three-dimensional network, in which they may be effective in the stabilization of the structure.

**Experimental**

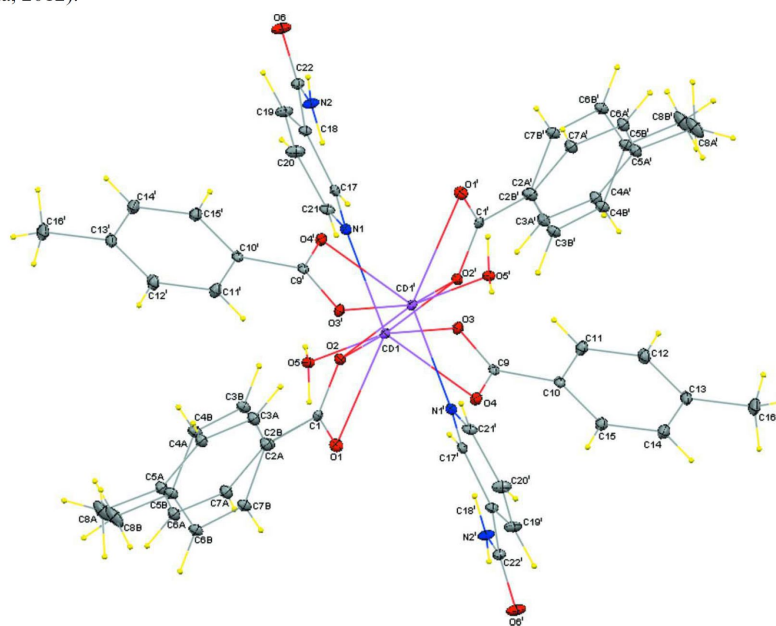
The title compound was prepared by the reaction of 3CdSO<sub>4</sub>.8H<sub>2</sub>O (1.285 g, 5 mmol) in H<sub>2</sub>O (50 ml) and NA (1.220 g, 10 mmol) in H<sub>2</sub>O (20 ml) with sodium 4-methylbenzoate (1.580 g, 10 mmol) in H<sub>2</sub>O (400 ml). The mixture was filtered and set aside to crystallize at ambient temperature for three weeks, giving colorless single crystals.

### Refinement

Atoms H51 and H52 (for H<sub>2</sub>O) were located in a difference Fourier map and their positions were kept fixed during the refinement process. The remaining H atoms were positioned geometrically with N—H = 0.86 Å (for NH<sub>2</sub>), C—H = 0.93 and 0.96 Å for aromatic and methyl H atoms and constrained to ride on their parent atoms, with  $U_{\text{iso}}(\text{H}) = xU_{\text{eq}}(\text{C}, \text{N}, \text{O})$ , where  $x = 1.5$  for methyl and water H atoms and  $x = 1.2$  for NH<sub>2</sub> and aromatic H atoms. In the benzene ring A (C2-C7), the C2, C3, C4, C5, C6, C7 and the attached H3, H4, H6, H7 atoms, respectively, together with the C8, H81, H82 and H83 atoms of the methyl group attached at C5 are disordered over two orientations. During the refinement process the disordered C2A, C3A, H3A, C4A, H4A, C5A, C6A, H6A, C7A, H7A, C8A, H8A1, H8A2, H8A3 and C2B, C3B, H3B, C4B, H4B, C5B, C6B, H6B, C7B, H7B, C8B, H8B1, H8B2, H8B3 atoms were refined with occupancies ratios of 0.50:0.50.

### Computing details

Data collection: *APEX2* (Bruker, 2007); cell refinement: *SAINT* (Bruker, 2007); data reduction: *SAINT* (Bruker, 2007); program(s) used to solve structure: *SHELXS97* (Sheldrick, 2008); program(s) used to refine structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 2008); molecular graphics: Mercury (Macrae *et al.*, 2006); software used to prepare material for publication: *WinGX* (Farrugia, 2012).



**Figure 1**

The molecular structure of the title compound with the atom-numbering scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 40% probability level. Primed atoms are generated by the symmetry operators: (') 2 - x, 2 - y, 1 - z.

**Bis( $\mu$ -4-methylbenzoato)- $\kappa^3O,O':O$ ;  $\kappa^3O:O,O'$ -bis[aqua(4-methylbenzoato- $\kappa^2O,O'$ )(nicotinamide- $\kappa N^1$ )cadmium]**

*Crystal data*

[Cd<sub>2</sub>(C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]

$M_r = 1045.65$

Triclinic,  $P\bar{1}$

Hall symbol: -P 1

$a = 9.5935$  (2) Å

$b = 10.3084$  (2) Å

$c = 12.6606$  (3) Å

$\alpha = 68.326$  (3)°

$\beta = 74.999$  (3)°

$\gamma = 66.916$  (2)°

$V = 1060.81$  (5) Å<sup>3</sup>

$Z = 1$

$F(000) = 528$

$D_x = 1.637$  Mg m<sup>-3</sup>

Mo  $K\alpha$  radiation,  $\lambda = 0.71073$  Å

Cell parameters from 9926 reflections

$\theta = 2.3$ – $28.5$ °

$\mu = 1.07$  mm<sup>-1</sup>

$T = 100$  K

Block, colorless

$0.36 \times 0.31 \times 0.28$  mm

*Data collection*

Bruker Kappa APEXII CCD area-detector diffractometer

Radiation source: fine-focus sealed tube

Graphite monochromator

$\varphi$  and  $\omega$  scans

Absorption correction: multi-scan

(*SADABS*; Bruker, 2005)

$T_{\min} = 0.687$ ,  $T_{\max} = 0.741$

16908 measured reflections

4169 independent reflections

4085 reflections with  $I > 2\sigma(I)$

$R_{\text{int}} = 0.021$

$\theta_{\max} = 26.0$ °,  $\theta_{\min} = 1.8$ °

$h = -11 \rightarrow 11$

$k = -12 \rightarrow 12$

$l = -15 \rightarrow 15$

*Refinement*

Refinement on  $F^2$

Least-squares matrix: full

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.019$

$wR(F^2) = 0.048$

$S = 1.05$

4169 reflections

256 parameters

0 restraints

Primary atom site location: structure-invariant

direct methods

Secondary atom site location: difference Fourier map

Hydrogen site location: inferred from neighbouring sites

H-atom parameters constrained

$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0193P)^2 + 1.1679P]$

where  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.002$

$\Delta\rho_{\max} = 1.08$  e Å<sup>-3</sup>

$\Delta\rho_{\min} = -0.72$  e Å<sup>-3</sup>

*Special details*

**Geometry.** All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.

**Refinement.** Refinement of  $F^2$  against ALL reflections. The weighted R-factor  $wR$  and goodness of fit  $S$  are based on  $F^2$ , conventional R-factors  $R$  are based on  $F$ , with  $F$  set to zero for negative  $F^2$ . The threshold expression of  $F^2 > 2\sigma(F^2)$  is used only for calculating R-factors(gt) etc. and is not relevant to the choice of reflections for refinement. R-factors based on  $F^2$  are statistically about twice as large as those based on  $F$ , and R-factors based on ALL data will be even larger.

*Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup>)*

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$	Occ. (<1)
Cd1	0.817156 (14)	0.963852 (13)	0.512013 (10)	0.01282 (5)	
O1	0.96132 (15)	0.68775 (14)	0.62253 (11)	0.0203 (3)	

## supplementary materials

O2	1.01690 (14)	0.88132 (13)	0.61152 (10)	0.0160 (3)	
O3	0.66922 (14)	1.01399 (14)	0.36876 (11)	0.0172 (3)	
O4	0.90596 (15)	0.86161 (14)	0.36017 (11)	0.0181 (3)	
O5	0.64150 (14)	0.86318 (13)	0.64128 (11)	0.0169 (3)	
H5A	0.5440	0.8987	0.6376	0.025*	
H5B	0.6577	0.7756	0.6444	0.025*	
O6	0.63943 (16)	1.59642 (15)	0.65749 (14)	0.0291 (3)	
N1	0.67632 (17)	1.17891 (16)	0.56260 (13)	0.0151 (3)	
N2	0.87749 (18)	1.44037 (18)	0.62850 (15)	0.0220 (3)	
H2A	0.9187	1.4975	0.6345	0.026*	
H2B	0.9342	1.3578	0.6157	0.026*	
C1	1.02645 (19)	0.74445 (19)	0.65768 (15)	0.0140 (3)	
C2A	1.1134 (3)	0.6536 (3)	0.7611 (2)	0.0220 (5)	0.50
C3A	1.2108 (4)	0.7037 (3)	0.7882 (3)	0.0220 (5)	0.50
H3A	1.2330	0.7878	0.7384	0.026*	0.50
C4A	1.2749 (3)	0.6283 (4)	0.8898 (3)	0.0220 (5)	0.50
H4A	1.3400	0.6618	0.9079	0.026*	0.50
C5A	1.2417 (3)	0.5027 (3)	0.9642 (2)	0.0220 (5)	0.50
C6A	1.1444 (4)	0.4525 (3)	0.9370 (2)	0.0220 (5)	0.50
H6A	1.1222	0.3685	0.9868	0.026*	0.50
C7A	1.0803 (3)	0.5280 (3)	0.8355 (2)	0.0220 (5)	0.50
H7A	1.0151	0.4945	0.8173	0.026*	0.50
C8A	1.305 (3)	0.422 (4)	1.079 (3)	0.042 (3)	0.50
H8A1	1.3720	0.4670	1.0844	0.064*	0.50
H8A2	1.3608	0.3199	1.0830	0.064*	0.50
H8A3	1.2221	0.4272	1.1403	0.064*	0.50
C2B	1.1134 (3)	0.6556 (3)	0.7575 (2)	0.0196 (5)	0.50
C3B	1.1715 (4)	0.7249 (2)	0.8029 (3)	0.0196 (5)	0.50
H3B	1.1594	0.8249	0.7691	0.024*	0.50
C4B	1.2478 (3)	0.6447 (3)	0.8986 (3)	0.0196 (5)	0.50
H4B	1.2867	0.6911	0.9289	0.024*	0.50
C5B	1.2659 (3)	0.4953 (3)	0.9490 (2)	0.0196 (5)	0.50
C6B	1.2078 (4)	0.4260 (2)	0.9036 (2)	0.0196 (5)	0.50
H6B	1.2199	0.3260	0.9373	0.024*	0.50
C7B	1.1315 (3)	0.5061 (3)	0.8079 (2)	0.0196 (5)	0.50
H7B	1.0927	0.4597	0.7776	0.024*	0.50
C8B	1.340 (3)	0.414 (4)	1.059 (3)	0.042 (3)	0.50
H8B1	1.2836	0.3522	1.1132	0.064*	0.50
H8B2	1.3403	0.4842	1.0919	0.064*	0.50
H8B3	1.4436	0.3532	1.0422	0.064*	0.50
C9	0.7838 (2)	0.93699 (19)	0.31593 (15)	0.0147 (3)	
C10	0.7771 (2)	0.9423 (2)	0.19762 (15)	0.0167 (4)	
C11	0.6466 (2)	1.0303 (2)	0.14489 (17)	0.0236 (4)	
H11	0.5596	1.0809	0.1854	0.028*	
C12	0.6455 (3)	1.0431 (2)	0.03214 (18)	0.0266 (4)	
H12	0.5574	1.1024	-0.0022	0.032*	
C13	0.7736 (3)	0.9690 (2)	-0.03055 (16)	0.0244 (4)	
C14	0.9032 (3)	0.8808 (2)	0.02313 (18)	0.0269 (4)	
H14	0.9898	0.8298	-0.0172	0.032*	

## supplementary materials

C15	0.9059 (2)	0.8675 (2)	0.13545 (17)	0.0222 (4)
H15	0.9941	0.8083	0.1696	0.027*
C16	0.7713 (3)	0.9837 (3)	-0.15339 (18)	0.0347 (5)
H16A	0.7736	0.8918	-0.1577	0.052*
H16B	0.8589	1.0080	-0.2006	0.052*
H16C	0.6798	1.0605	-0.1799	0.052*
C17	0.7412 (2)	1.25977 (19)	0.58365 (15)	0.0149 (3)
H17	0.8471	1.2344	0.5697	0.018*
C18	0.6572 (2)	1.37934 (19)	0.62518 (16)	0.0168 (4)
C19	0.4990 (2)	1.4139 (2)	0.64957 (19)	0.0250 (4)
H19	0.4395	1.4915	0.6796	0.030*
C20	0.4319 (2)	1.3308 (2)	0.6283 (2)	0.0277 (5)
H20	0.3265	1.3514	0.6443	0.033*
C21	0.5235 (2)	1.2166 (2)	0.58314 (17)	0.0203 (4)
H21	0.4772	1.1637	0.5663	0.024*
C22	0.7261 (2)	1.4797 (2)	0.63911 (16)	0.0186 (4)

### Atomic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ )

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Cd1	0.01161 (7)	0.01484 (7)	0.01396 (7)	-0.00428 (5)	-0.00216 (5)	-0.00624 (5)
O1	0.0207 (7)	0.0209 (7)	0.0224 (7)	-0.0098 (5)	-0.0069 (5)	-0.0040 (5)
O2	0.0167 (6)	0.0148 (6)	0.0150 (6)	-0.0054 (5)	-0.0026 (5)	-0.0022 (5)
O3	0.0158 (6)	0.0205 (6)	0.0163 (6)	-0.0058 (5)	-0.0022 (5)	-0.0070 (5)
O4	0.0169 (6)	0.0194 (6)	0.0190 (6)	-0.0036 (5)	-0.0053 (5)	-0.0075 (5)
O5	0.0152 (6)	0.0131 (6)	0.0217 (7)	-0.0044 (5)	-0.0018 (5)	-0.0052 (5)
O6	0.0198 (7)	0.0197 (7)	0.0533 (10)	-0.0052 (6)	-0.0021 (7)	-0.0203 (7)
N1	0.0155 (7)	0.0142 (7)	0.0155 (7)	-0.0054 (6)	-0.0033 (6)	-0.0030 (6)
N2	0.0172 (8)	0.0180 (8)	0.0365 (10)	-0.0057 (6)	-0.0044 (7)	-0.0142 (7)
C1	0.0095 (8)	0.0157 (8)	0.0147 (8)	-0.0035 (7)	0.0021 (6)	-0.0054 (7)
C2A	0.0206 (9)	0.0223 (10)	0.0217 (10)	-0.0072 (7)	-0.0045 (7)	-0.0038 (8)
C3A	0.0206 (9)	0.0223 (10)	0.0217 (10)	-0.0072 (7)	-0.0045 (7)	-0.0038 (8)
C4A	0.0206 (9)	0.0223 (10)	0.0217 (10)	-0.0072 (7)	-0.0045 (7)	-0.0038 (8)
C5A	0.0206 (9)	0.0223 (10)	0.0217 (10)	-0.0072 (7)	-0.0045 (7)	-0.0038 (8)
C6A	0.0206 (9)	0.0223 (10)	0.0217 (10)	-0.0072 (7)	-0.0045 (7)	-0.0038 (8)
C7A	0.0206 (9)	0.0223 (10)	0.0217 (10)	-0.0072 (7)	-0.0045 (7)	-0.0038 (8)
C8A	0.045 (9)	0.042 (4)	0.036 (8)	-0.020 (7)	-0.026 (6)	0.012 (5)
C2B	0.0151 (8)	0.0173 (10)	0.0238 (10)	-0.0035 (6)	-0.0062 (7)	-0.0027 (8)
C3B	0.0151 (8)	0.0173 (10)	0.0238 (10)	-0.0035 (6)	-0.0062 (7)	-0.0027 (8)
C4B	0.0151 (8)	0.0173 (10)	0.0238 (10)	-0.0035 (6)	-0.0062 (7)	-0.0027 (8)
C5B	0.0151 (8)	0.0173 (10)	0.0238 (10)	-0.0035 (6)	-0.0062 (7)	-0.0027 (8)
C6B	0.0151 (8)	0.0173 (10)	0.0238 (10)	-0.0035 (6)	-0.0062 (7)	-0.0027 (8)
C7B	0.0151 (8)	0.0173 (10)	0.0238 (10)	-0.0035 (6)	-0.0062 (7)	-0.0027 (8)
C8B	0.045 (9)	0.042 (4)	0.036 (8)	-0.020 (7)	-0.026 (6)	0.012 (5)
C9	0.0188 (9)	0.0142 (8)	0.0145 (8)	-0.0106 (7)	-0.0021 (7)	-0.0023 (7)
C10	0.0223 (9)	0.0166 (8)	0.0148 (9)	-0.0112 (7)	-0.0028 (7)	-0.0033 (7)
C11	0.0226 (10)	0.0288 (10)	0.0200 (10)	-0.0069 (8)	-0.0040 (8)	-0.0090 (8)
C12	0.0306 (11)	0.0297 (11)	0.0206 (10)	-0.0097 (9)	-0.0094 (8)	-0.0051 (8)
C13	0.0385 (12)	0.0239 (10)	0.0152 (9)	-0.0165 (9)	-0.0040 (8)	-0.0039 (8)
C14	0.0320 (11)	0.0288 (10)	0.0208 (10)	-0.0107 (9)	0.0012 (8)	-0.0109 (8)

## supplementary materials

C15	0.0243 (10)	0.0229 (9)	0.0201 (10)	-0.0084 (8)	-0.0034 (8)	-0.0063 (8)
C16	0.0517 (15)	0.0386 (12)	0.0174 (10)	-0.0179 (11)	-0.0054 (10)	-0.0086 (9)
C17	0.0149 (9)	0.0154 (8)	0.0143 (8)	-0.0061 (7)	-0.0021 (7)	-0.0029 (7)
C18	0.0159 (9)	0.0137 (8)	0.0208 (9)	-0.0059 (7)	-0.0024 (7)	-0.0042 (7)
C19	0.0169 (10)	0.0172 (9)	0.0415 (12)	-0.0037 (8)	-0.0008 (9)	-0.0137 (9)
C20	0.0129 (9)	0.0203 (9)	0.0503 (14)	-0.0045 (8)	-0.0028 (9)	-0.0131 (9)
C21	0.0172 (9)	0.0156 (8)	0.0298 (10)	-0.0073 (7)	-0.0056 (8)	-0.0050 (8)
C22	0.0199 (9)	0.0153 (8)	0.0214 (9)	-0.0063 (7)	-0.0028 (7)	-0.0060 (7)

### Geometric parameters (Å, °)

Cd1—O1	2.6353 (13)	C2B—C7B	1.3900
Cd1—O2	2.2722 (13)	C3B—C4B	1.3900
Cd1—O2 <sup>i</sup>	2.5273 (12)	C3B—H3B	0.9300
Cd1—O3	2.3739 (13)	C4B—C5B	1.3900
Cd1—O4	2.3403 (13)	C4B—H4B	0.9300
Cd1—O5	2.2987 (13)	C5B—C6B	1.3900
Cd1—N1	2.3243 (15)	C5B—C8B	1.53 (3)
Cd1—C9	2.7076 (17)	C6B—C7B	1.3900
N1—C17	1.345 (2)	C6B—H6B	0.9300
N1—C21	1.341 (2)	C7B—H7B	0.9300
N2—C22	1.330 (2)	C8B—H8B1	0.9600
N2—H2A	0.8600	C8B—H8B2	0.9600
N2—H2B	0.8600	C8B—H8B3	0.9600
O1—C1	1.246 (2)	C9—C10	1.496 (2)
O2—C1	1.288 (2)	C10—C11	1.390 (3)
O2—Cd1 <sup>i</sup>	2.5273 (12)	C10—C15	1.392 (3)
O3—C9	1.270 (2)	C11—C12	1.387 (3)
O4—C9	1.263 (2)	C11—H11	0.9300
O5—H5A	0.8678	C12—C13	1.389 (3)
O5—H5B	0.8411	C12—H12	0.9300
O6—C22	1.231 (2)	C13—C14	1.389 (3)
C1—C2B	1.491 (3)	C13—C16	1.511 (3)
C1—C2A	1.528 (3)	C14—C15	1.383 (3)
C2A—C3A	1.3900	C14—H14	0.9300
C2A—C7A	1.3900	C15—H15	0.9300
C3A—C4A	1.3900	C16—H16A	0.9600
C3A—H3A	0.9300	C16—H16B	0.9600
C4A—C5A	1.3900	C16—H16C	0.9600
C4A—H4A	0.9300	C17—C18	1.388 (2)
C5A—C6A	1.3900	C17—H17	0.9300
C5A—C8A	1.53 (3)	C18—C19	1.393 (3)
C6A—C7A	1.3900	C18—C22	1.506 (2)
C6A—H6A	0.9300	C19—C20	1.383 (3)
C7A—H7A	0.9300	C19—H19	0.9300
C8A—H8A1	0.9600	C20—C21	1.382 (3)
C8A—H8A2	0.9600	C20—H20	0.9300
C8A—H8A3	0.9600	C21—H21	0.9300
C2B—C3B	1.3900		

## supplementary materials

O1—Cd1—C9	101.80 (5)	C4B—C3B—C2B	120.0
O2—Cd1—O1	52.85 (4)	C4B—C3B—H3B	120.0
O2 <sup>i</sup> —Cd1—O1	116.34 (4)	C2B—C3B—H3B	120.0
O2—Cd1—O2 <sup>i</sup>	76.22 (5)	C5B—C4B—C3B	120.0
O2—Cd1—O3	162.16 (4)	C5B—C4B—H4B	120.0
O2—Cd1—O4	106.73 (4)	C3B—C4B—H4B	120.0
O2—Cd1—O5	103.70 (4)	C4B—C5B—C6B	120.0
O2—Cd1—N1	99.20 (5)	C4B—C5B—C8B	118.4 (14)
O2—Cd1—C9	134.23 (5)	C6B—C5B—C8B	121.5 (14)
O2 <sup>i</sup> —Cd1—C9	86.97 (5)	C7B—C6B—C5B	120.0
O3—Cd1—O1	119.67 (4)	C7B—C6B—H6B	120.0
O3—Cd1—O2 <sup>i</sup>	96.74 (4)	C5B—C6B—H6B	120.0
O3—Cd1—C9	27.97 (5)	C6B—C7B—C2B	120.0
O4—Cd1—O1	80.08 (4)	C6B—C7B—H7B	120.0
O4—Cd1—O2 <sup>i</sup>	81.30 (4)	C2B—C7B—H7B	120.0
O4—Cd1—O3	55.62 (4)	C5B—C8B—H8B1	109.5
O4—Cd1—C9	27.78 (5)	C5B—C8B—H8B2	109.5
O5—Cd1—O1	71.23 (4)	H8B1—C8B—H8B2	109.5
O5—Cd1—O2 <sup>i</sup>	167.88 (4)	C5B—C8B—H8B3	109.5
O5—Cd1—O3	86.63 (4)	H8B1—C8B—H8B3	109.5
O5—Cd1—O4	109.99 (5)	H8B2—C8B—H8B3	109.5
O5—Cd1—N1	86.22 (5)	O4—C9—O3	120.53 (16)
O5—Cd1—C9	101.04 (5)	O4—C9—C10	119.65 (16)
N1—Cd1—O1	135.38 (5)	O3—C9—C10	119.74 (16)
N1—Cd1—O2 <sup>i</sup>	81.86 (5)	O4—C9—Cd1	59.71 (9)
N1—Cd1—O3	95.92 (5)	O3—C9—Cd1	61.25 (9)
N1—Cd1—O4	144.53 (5)	C10—C9—Cd1	170.35 (12)
N1—Cd1—C9	120.41 (5)	C11—C10—C15	118.92 (17)
C1—O1—Cd1	84.10 (10)	C11—C10—C9	120.69 (17)
Cd1—O2—Cd1 <sup>i</sup>	103.78 (5)	C15—C10—C9	120.21 (17)
C1—O2—Cd1	99.86 (11)	C12—C11—C10	120.23 (19)
C1—O2—Cd1 <sup>i</sup>	139.66 (11)	C12—C11—H11	119.9
C9—O3—Cd1	90.78 (10)	C10—C11—H11	119.9
C9—O4—Cd1	92.51 (10)	C11—C12—C13	121.2 (2)
Cd1—O5—H5A	124.2	C11—C12—H12	119.4
Cd1—O5—H5B	113.2	C13—C12—H12	119.4
H5A—O5—H5B	99.0	C14—C13—C12	118.05 (18)
C17—N1—Cd1	123.00 (12)	C14—C13—C16	121.1 (2)
C21—N1—Cd1	118.75 (12)	C12—C13—C16	120.8 (2)
C21—N1—C17	117.90 (16)	C15—C14—C13	121.3 (2)
C22—N2—H2A	120.0	C15—C14—H14	119.4
C22—N2—H2B	120.0	C13—C14—H14	119.4
H2A—N2—H2B	120.0	C14—C15—C10	120.27 (19)
O1—C1—O2	121.27 (16)	C14—C15—H15	119.9
O1—C1—C2B	120.30 (18)	C10—C15—H15	119.9
O2—C1—C2B	118.40 (18)	C13—C16—H16A	109.5
O1—C1—C2A	120.12 (19)	C13—C16—H16B	109.5
O2—C1—C2A	118.55 (18)	H16A—C16—H16B	109.5
C3A—C2A—C7A	120.0	C13—C16—H16C	109.5



## supplementary materials

C3A—C2A—C1	121.0 (2)	H16A—C16—H16C	109.5
C7A—C2A—C1	118.6 (2)	H16B—C16—H16C	109.5
C4A—C3A—C2A	120.0	N1—C17—C18	122.98 (17)
C4A—C3A—H3A	120.0	N1—C17—H17	118.5
C2A—C3A—H3A	120.0	C18—C17—H17	118.5
C3A—C4A—C5A	120.0	C17—C18—C19	118.31 (17)
C3A—C4A—H4A	120.0	C17—C18—C22	123.76 (16)
C5A—C4A—H4A	120.0	C19—C18—C22	117.83 (16)
C6A—C5A—C4A	120.0	C20—C19—C18	118.87 (18)
C6A—C5A—C8A	118.9 (13)	C20—C19—H19	120.6
C4A—C5A—C8A	121.0 (13)	C18—C19—H19	120.6
C7A—C6A—C5A	120.0	C21—C20—C19	119.12 (18)
C7A—C6A—H6A	120.0	C21—C20—H20	120.4
C5A—C6A—H6A	120.0	C19—C20—H20	120.4
C6A—C7A—C2A	120.0	N1—C21—C20	122.76 (17)
C6A—C7A—H7A	120.0	N1—C21—H21	118.6
C2A—C7A—H7A	120.0	C20—C21—H21	118.6
C3B—C2B—C7B	120.0	O6—C22—N2	122.79 (17)
C3B—C2B—C1	119.3 (2)	O6—C22—C18	118.32 (17)
C7B—C2B—C1	120.6 (2)	N2—C22—C18	118.87 (16)
O2—Cd1—O1—C1	7.87 (10)	Cd1—O2—C1—C2B	-162.66 (17)
O2 <sup>i</sup> —Cd1—O1—C1	52.76 (11)	Cd1 <sup>i</sup> —O2—C1—C2B	72.0 (2)
O3—Cd1—O1—C1	168.40 (10)	Cd1—O3—C9—O4	7.53 (16)
O4—Cd1—O1—C1	127.81 (10)	Cd1—O3—C9—C10	-168.99 (14)
O5—Cd1—O1—C1	-116.97 (11)	Cd1—O4—C9—O3	-7.64 (16)
N1—Cd1—O1—C1	-53.31 (12)	Cd1—O4—C9—C10	168.88 (13)
C9—Cd1—O1—C1	145.24 (10)	Cd1—N1—C17—C18	-173.17 (13)
O1—Cd1—O2—Cd1 <sup>i</sup>	139.37 (7)	C21—N1—C17—C18	-0.1 (3)
O1—Cd1—O2—C1	-7.69 (9)	Cd1—N1—C21—C20	171.10 (16)
O2 <sup>i</sup> —Cd1—O2—Cd1 <sup>i</sup>	0.0	C17—N1—C21—C20	-2.3 (3)
O2 <sup>i</sup> —Cd1—O2—C1	-147.05 (12)	O1—C1—C2A—C3A	167.42 (17)
O3—Cd1—O2—Cd1 <sup>i</sup>	68.42 (15)	O1—C1—C2A—C7A	-19.9 (3)
O3—Cd1—O2—C1	-78.64 (18)	O2—C1—C2A—C3A	-15.5 (3)
O4—Cd1—O2—Cd1 <sup>i</sup>	76.33 (5)	O2—C1—C2A—C7A	157.16 (18)
O4—Cd1—O2—C1	-70.73 (11)	C2B—C1—C2A—C3A	64 (16)
O5—Cd1—O2—Cd1 <sup>i</sup>	-167.52 (4)	C2B—C1—C2A—C7A	-124 (16)
O5—Cd1—O2—C1	45.42 (11)	C1—C2A—C3A—C4A	172.5 (3)
N1—Cd1—O2—Cd1 <sup>i</sup>	-79.20 (5)	C7A—C2A—C3A—C4A	0.0
N1—Cd1—O2—C1	133.75 (10)	C1—C2A—C7A—C6A	-172.7 (3)
C9—Cd1—O2—Cd1 <sup>i</sup>	71.66 (7)	C3A—C2A—C7A—C6A	0.0
C9—Cd1—O2—C1	-75.39 (12)	C2A—C3A—C4A—C5A	0.0
O1—Cd1—O3—C9	-55.17 (11)	C3A—C4A—C5A—C6A	0.0
O2—Cd1—O3—C9	5.0 (2)	C3A—C4A—C5A—C8A	-177.3 (11)
O2 <sup>i</sup> —Cd1—O3—C9	70.38 (10)	C4A—C5A—C6A—C7A	0.0
O4—Cd1—O3—C9	-4.23 (9)	C8A—C5A—C6A—C7A	177.4 (11)
O5—Cd1—O3—C9	-121.31 (10)	C5A—C6A—C7A—C2A	0.0
N1—Cd1—O3—C9	152.85 (10)	O1—C1—C2B—C3B	-173.29 (17)
O1—Cd1—O4—C9	141.03 (10)	O1—C1—C2B—C7B	4.2 (3)

## supplementary materials

O2—Cd1—O4—C9	-172.81 (10)	O2—C1—C2B—C3B	4.7 (3)
O2 <sup>i</sup> —Cd1—O4—C9	-100.13 (10)	O2—C1—C2B—C7B	-177.77 (17)
O3—Cd1—O4—C9	4.26 (9)	C2A—C1—C2B—C3B	-97 (16)
O5—Cd1—O4—C9	75.32 (10)	C2A—C1—C2B—C7B	81 (16)
N1—Cd1—O4—C9	-37.61 (14)	C1—C2B—C3B—C4B	177.6 (2)
O1—Cd1—N1—C17	77.16 (15)	C7B—C2B—C3B—C4B	0.0
O1—Cd1—N1—C21	-95.89 (14)	C1—C2B—C7B—C6B	-177.5 (3)
O2—Cd1—N1—C17	32.13 (14)	C3B—C2B—C7B—C6B	0.0
O2 <sup>i</sup> —Cd1—N1—C17	-42.39 (13)	C2B—C3B—C4B—C5B	0.0
O2—Cd1—N1—C21	-140.92 (13)	C3B—C4B—C5B—C6B	0.0
O2 <sup>i</sup> —Cd1—N1—C21	144.57 (14)	C3B—C4B—C5B—C8B	-175.6 (9)
O3—Cd1—N1—C17	-138.37 (13)	C4B—C5B—C6B—C7B	0.0
O3—Cd1—N1—C21	48.58 (14)	C8B—C5B—C6B—C7B	175.5 (9)
O4—Cd1—N1—C17	-104.74 (14)	C5B—C6B—C7B—C2B	0.0
O4—Cd1—N1—C21	82.21 (16)	O3—C9—C10—C11	-0.2 (3)
O5—Cd1—N1—C17	135.41 (14)	O3—C9—C10—C15	174.98 (16)
O5—Cd1—N1—C21	-37.63 (14)	O4—C9—C10—C11	-176.73 (17)
C9—Cd1—N1—C17	-124.00 (13)	O4—C9—C10—C15	-1.6 (3)
C9—Cd1—N1—C21	62.95 (15)	C9—C10—C11—C12	175.15 (18)
O1—Cd1—C9—O3	133.23 (9)	C15—C10—C11—C12	-0.1 (3)
O1—Cd1—C9—O4	-39.26 (10)	C9—C10—C15—C14	-175.38 (17)
O2—Cd1—C9—O3	-177.88 (8)	C11—C10—C15—C14	-0.1 (3)
O2 <sup>i</sup> —Cd1—C9—O3	-110.49 (10)	C10—C11—C12—C13	0.0 (3)
O2—Cd1—C9—O4	9.63 (13)	C11—C12—C13—C14	0.2 (3)
O2 <sup>i</sup> —Cd1—C9—O4	77.02 (10)	C11—C12—C13—C16	180.00 (19)
O3—Cd1—C9—O4	-172.49 (16)	C12—C13—C14—C15	-0.4 (3)
O4—Cd1—C9—O3	172.49 (16)	C16—C13—C14—C15	179.8 (2)
O5—Cd1—C9—O3	60.34 (10)	C13—C14—C15—C10	0.4 (3)
O5—Cd1—C9—O4	-112.15 (10)	N1—C17—C18—C19	2.1 (3)
N1—Cd1—C9—O3	-31.76 (11)	N1—C17—C18—C22	-174.19 (16)
N1—Cd1—C9—O4	155.75 (9)	C17—C18—C19—C20	-1.9 (3)
Cd1—O1—C1—O2	-13.02 (15)	C22—C18—C19—C20	174.68 (19)
Cd1—O1—C1—C2A	164.00 (18)	C17—C18—C22—O6	167.60 (18)
Cd1—O1—C1—C2B	164.90 (18)	C17—C18—C22—N2	-10.9 (3)
Cd1—O2—C1—O1	15.30 (18)	C19—C18—C22—O6	-8.8 (3)
Cd1 <sup>i</sup> —O2—C1—O1	-110.02 (19)	C19—C18—C22—N2	172.76 (19)
Cd1—O2—C1—C2A	-161.77 (16)	C18—C19—C20—C21	-0.3 (3)
Cd1 <sup>i</sup> —O2—C1—C2A	72.9 (2)	C19—C20—C21—N1	2.5 (3)

Symmetry code: (i)  $-x+2, -y+2, -z+1$ .

### Hydrogen-bond geometry ( $\text{\AA}$ , $^\circ$ )

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N2—H2A $\cdots$ O1 <sup>ii</sup>	0.86	2.10	2.931 (2)	162
N2—H2B $\cdots$ O4 <sup>i</sup>	0.86	2.14	2.963 (2)	161
O5—H5A $\cdots$ O3 <sup>iii</sup>	0.87	1.89	2.761 (2)	177
O5—H5B $\cdots$ O6 <sup>iv</sup>	0.84	1.87	2.689 (2)	165
C3A—H3A $\cdots$ O3 <sup>i</sup>	0.93	2.39	3.303 (3)	169
C11—H11 $\cdots$ O5 <sup>iii</sup>	0.93	2.60	3.481 (2)	159

## supplementary materials

---

C17—H17···O4 <sup>i</sup>	0.93	2.45	3.286 (2)	150
C21—H21···O3 <sup>iii</sup>	0.93	2.51	3.352 (3)	150

---

Symmetry codes: (i)  $-x+2, -y+2, -z+1$ ; (ii)  $x, y+1, z$ ; (iii)  $-x+1, -y+2, -z+1$ ; (iv)  $x, y-1, z$ .



Acta Crystallographica Section E

**Structure Reports**

**Online**

ISSN 1600-5368

Editors: **W. T. A. Harrison, H. Stoeckli-Evans,**

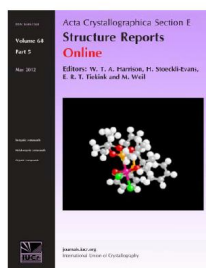
**E. R. T. Tiekink and M. Weil**

## Diaquabis(2-chlorobenzoato- $\kappa O$ )bis(nicotinamide- $\kappa N^1$ )cobalt(II)

Öznur Dincel, Barış Tercan, Füreyâ Elif Öztürkkan, Hacali Necefoğlu and Tuncer Hökelek

*Acta Cryst.* (2013). **E69**, m173–m174

This open-access article is distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Licence <http://creativecommons.org/licenses/by/2.0/uk/legalcode>, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original authors and source are cited.



*Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online* is the IUCr's highly popular open-access structural journal. It provides a simple and easily accessible publication mechanism for the growing number of inorganic, metal-organic and organic crystal structure determinations. The electronic submission, validation, refereeing and publication facilities of the journal ensure very rapid and high-quality publication, whilst key indicators and validation reports provide measures of structural reliability. The journal publishes over 4000 structures per year. The average publication time is less than one month.

Crystallography Journals **Online** is available from [journals.iucr.org](http://journals.iucr.org)

Diaquabis(2-chlorobenzoato- $\kappa$ O)bis-(nicotinamide- $\kappa$ N<sup>1</sup>)cobalt(II)Öznur Dincel,<sup>a</sup> Barış Tercan,<sup>a</sup> Füreyä Elif Öztürkkan,<sup>b</sup> Hacı Necefoğlu<sup>b</sup> and Tuncer Hökelek<sup>c\*</sup><sup>a</sup>Department of Physics, Karabük University, 78050 Karabük, Turkey, <sup>b</sup>Department of Chemistry, Kafkas University, 36100 Kars, Turkey, and <sup>c</sup>Department of Physics, Hacettepe University, 06800 Beytepe, Ankara, Turkey  
Correspondence e-mail: merzifon@hacettepe.edu.tr

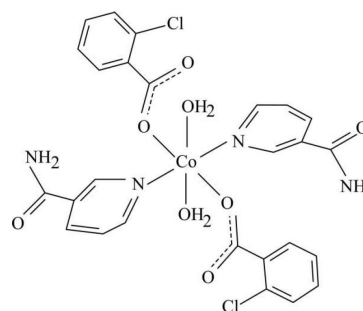
Received 15 February 2013; accepted 20 February 2013

Key indicators: single-crystal X-ray study;  $T = 100$  K; mean  $\sigma(\text{C}-\text{C}) = 0.008$  Å;  $R$  factor = 0.088;  $wR$  factor = 0.237; data-to-parameter ratio = 16.3.

In the title complex,  $[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_4\text{ClO}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ , the  $\text{Co}^{\text{II}}$  cation is located on an inversion center and is coordinated by two 2-chlorobenzoate anions, two nicotinamide (NA) ligands and two water molecules. The four O atoms in the equatorial plane around the  $\text{Co}^{\text{II}}$  cation form a slightly distorted square-planar arrangement, while the slightly distorted octahedral coordination is completed by the two pyridine N atoms of the NA ligands in the axial positions. The dihedral angle between the carboxylate group and the adjacent benzene ring is  $29.7$  ( $4$ ) $^\circ$ , while the pyridine and benzene rings are oriented at a dihedral angle of  $83.17$  ( $15$ ) $^\circ$ . Intramolecular  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  hydrogen bonding occurs between the carboxylate group and coordinating water molecule. In the crystal, intermolecular  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ ,  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  and weak  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$  hydrogen bonds link the molecules into a three-dimensional network.

## Related literature

For background to niacin, see: Krishnamachari (1974). For information on the nicotinic acid derivative  $N,N$ -diethyl-nicotinamide, see: Bigoli *et al.* (1972). For related structures, see: Hökelek *et al.* (1996, 2009*a,b*); Hökelek & Necefoğlu (1998, 2007); Necefoğlu *et al.* (2011*a,b*). For bond-length data, see: Allen *et al.* (1987).



## Experimental

## Crystal data

$[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_4\text{ClO}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$   
 $M_r = 650.32$   
 Monoclinic,  $P2_1/n$   
 $a = 7.8679$  (2) Å  
 $b = 17.9522$  (3) Å  
 $c = 9.8492$  (2) Å

$\beta = 106.637$  (3) $^\circ$   
 $V = 1332.92$  (5) Å<sup>3</sup>  
 $Z = 2$   
 Mo  $K\alpha$  radiation  
 $\mu = 0.90$  mm<sup>-1</sup>  
 $T = 100$  K  
 $0.39 \times 0.33 \times 0.23$  mm

## Data collection

Bruker Kappa APEXII CCD area-detector diffractometer  
 Absorption correction: multi-scan (SADABS; Bruker, 2005)  
 $T_{\text{min}} = 0.708$ ,  $T_{\text{max}} = 0.811$

10778 measured reflections  
 3285 independent reflections  
 2366 reflections with  $I > 2\sigma(I)$   
 $R_{\text{int}} = 0.061$

## Refinement

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.088$   
 $wR(F^2) = 0.237$   
 $S = 1.23$   
 3285 reflections  
 202 parameters

H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement  
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 1.42$  e Å<sup>-3</sup>  
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -1.61$  e Å<sup>-3</sup>

Table 1

Selected bond lengths (Å).

Co1—N1	2.129 (4)	Co1—O4	2.153 (4)
Co1—O2	2.102 (4)		

Table 2

Hydrogen-bond geometry (Å,  $^\circ$ ).

$D-\text{H}\cdots A$	$D-\text{H}$	$\text{H}\cdots A$	$D\cdots A$	$D-\text{H}\cdots A$
N2—H21 $\cdots$ O1 <sup>i</sup>	0.82 (10)	2.11 (9)	2.861 (6)	152 (9)
N2—H22 $\cdots$ O3 <sup>ii</sup>	0.90 (7)	2.20 (6)	2.932 (7)	138 (5)
O4—H41 $\cdots$ O3 <sup>iii</sup>	0.78 (9)	2.20 (10)	2.890 (6)	147 (10)
O4—H42 $\cdots$ O1	0.96 (9)	1.72 (9)	2.628 (7)	155 (8)
C6—H6 $\cdots$ O1 <sup>iv</sup>	0.93	2.55	3.468 (8)	170
Cl10—H10 $\cdots$ O1 <sup>i</sup>	0.93	2.60	3.476 (7)	158

Symmetry codes: (i)  $x, y, z + 1$ ; (ii)  $-x - 1, -y, -z + 1$ ; (iii)  $-x - 1, -y, -z$ ; (iv)  $x + 1, y, z$ .

Data collection: APEX2 (Bruker, 2007); cell refinement: SAINT (Bruker, 2007); data reduction: SAINT; program(s) used to solve structure: SHELXS97 (Sheldrick, 2008); program(s) used to refine structure: SHELXL97 (Sheldrick, 2008); molecular graphics:

## metal-organic compounds

---

*ORTEP-3 for Windows* (Farrugia, 2012) and *PLATON* (Spek, 2009); software used to prepare material for publication: *WinGX* (Farrugia, 2012) and *PLATON*.

The authors are indebted to Anadolu University and the Medicinal Plants and Medicine Research Centre of Anadolu University, Eskişehir, Turkey, for the use of X-ray diffractometer. This work was supported financially by Kafkas University Research Fund (grant No. 2009-FEF-03).

---

Supplementary data and figures for this paper are available from the IUCr electronic archives (Reference: XU5678).

---

### References

- Allen, F. H., Kennard, O., Watson, D. G., Brammer, L., Orpen, A. G. & Taylor, R. (1987). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, pp. S1–19.
- Bigoli, F., Braibanti, A., Pellinghelli, M. A. & Tiripicchio, A. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 962–966.
- Bruker (2005). *SADABS*. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Bruker (2007). *APEX2* and *SAINT*. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Farrugia, L. J. (2012). *J. Appl. Cryst.* **45**, 849–854.
- Hökelek, T., Dal, H., Tercan, B., Özbek, F. E. & Necefoğlu, H. (2009a). *Acta Cryst.* **E65**, m466–m467.
- Hökelek, T., Dal, H., Tercan, B., Özbek, F. E. & Necefoğlu, H. (2009b). *Acta Cryst.* **E65**, m607–m608.
- Hökelek, T., Gündüz, H. & Necefoğlu, H. (1996). *Acta Cryst.* **C52**, 2470–2473.
- Hökelek, T. & Necefoğlu, H. (1998). *Acta Cryst.* **C54**, 1242–1244.
- Hökelek, T. & Necefoğlu, H. (2007). *Acta Cryst.* **E63**, m821–m823.
- Krishnamachari, K. A. V. R. (1974). *Am. J. Clin. Nutr.* **27**, 108–111.
- Necefoğlu, H., Maracı, A., Özbek, F. E., Tercan, B. & Hökelek, T. (2011b). *Acta Cryst.* **E67**, m619–m620.
- Necefoğlu, H., Özbek, F. E., Öztürk, V., Tercan, B. & Hökelek, T. (2011a). *Acta Cryst.* **E67**, m900–m901.
- Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst.* **A64**, 112–122.
- Spek, A. L. (2009). *Acta Cryst.* **D65**, 148–155.

## supplementary materials

*Acta Cryst.* (2013). E69, m173–m174 [doi:10.1107/S1600536813004984]

**Diaquabis(2-chlorobenzoato- $\kappa$ O)bis(nicotinamide- $\kappa$ N<sup>1</sup>)cobalt(II)**

**Öznur Dincel, Barış Tercan, Füreya Elif Öztürkkan, Hacali Necefoğlu and Tuncer Hökelek**

**Comment**

As a part of our ongoing investigation on transition metal complexes of nicotinamide (NA), one form of niacin (Krishnamachari, 1974), and/or the nicotinic acid derivative *N,N*-diethylnicotinamide (DENA), an important respiratory stimulant (Bigoli *et al.*, 1972), the title compound was synthesized and its crystal structure is reported herein.

The title compound, (I), is a mononuclear complex, where the Co<sup>II</sup> ion is located on a crystallographic inversion center. The asymmetric unit contains one 2-chlorobenzoate (CB) anion, one nicotinamide (NA) ligand and one coordinated water molecule, all ligands are monodentate (Fig. 1). The crystal structures of similar complexes of Cu<sup>II</sup>, Co<sup>II</sup>, Ni<sup>II</sup>, Mn<sup>II</sup> and Zn<sup>II</sup> ions, [Cu(C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (Hökelek *et al.*, 1996), [Cu(C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>BrO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (Necefoğlu *et al.*, 2011*a*), [Co(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (Hökelek & Necefoğlu, 1998), [Co(C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (Necefoğlu *et al.*, 2011*b*), [Ni(C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>ClO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (Hökelek *et al.*, 2009*a*), [Mn(C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>].2H<sub>2</sub>O (Hökelek & Necefoğlu, 2007) and [Zn(C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>BrO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (Hökelek *et al.*, 2009*b*) have also been reported. In the copper(II) complex mentioned above the two benzoate ions coordinate to the Cu<sup>II</sup> atom as bidentate ligands, while in the other structures all the ligands coordinate in a monodentate manner.

In the title complex, the four symmetry related O atoms (O2, O2', O4 and O4') in the equatorial plane around the Co<sup>II</sup> ion form a slightly distorted square-planar arrangement, while the slightly distorted octahedral coordination is completed by the two symmetry related N atoms of the NA ligands (N1 and N1') in the axial positions (Fig. 1).

The near equalities of the C1—O1 [1.254 (7) Å] and C1—O2 [1.273 (7) Å] bonds in the carboxylate group indicates a delocalized bonding arrangement, rather than localized single and double bonds. The Co—O bond lengths are 2.102 (4) Å (for benzoate oxygens) and 2.153 (4) Å (for water oxygens), and the Co—N bond length is 2.129 (4) Å, close to standard values (Allen *et al.*, 1987). The Co atom is displaced out of the least-squares plane of the carboxylate group (O1/C1/O2) by -0.6474 (1) Å. The dihedral angle between the planar carboxylate group and the adjacent benzene ring A (C2—C7) is 29.65 (41)°, while that between rings A and B (N1/C8—C12) is 83.17 (15)°. Intramolecular O—H...O hydrogen bonding occurs between the carboxylate group and coordinated water molecule (Table 1, Fig. 1).

In the crystal structure, intermolecular N—H...O, O—H...O and weak C—H...O hydrogen bonds (Table 1) link the molecules into a three-dimensional supramolecular network.

**Experimental**

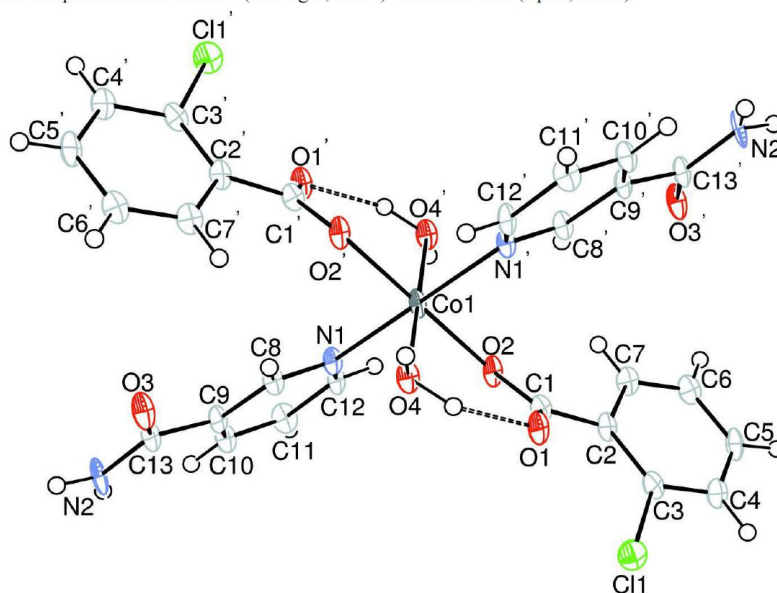
The title compound was prepared by the reaction of CoSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (1.40 g, 5 mmol) in H<sub>2</sub>O (40 ml) and nicotinamide (1.78 g, 10 mmol) in H<sub>2</sub>O (20 ml) with sodium 2-chlorobenzoate (2.23 g, 10 mmol) in H<sub>2</sub>O (50 ml). The mixture was filtered and set aside to crystallize at ambient temperature for two weeks, giving pink single crystals (yield: 3.065 g, 72%).

### Refinement

Atoms H21, H22 (for NH<sub>2</sub>) and H41, H42 (for H<sub>2</sub>O) were located in a difference Fourier map and refined isotropically. The C-bound H-atoms were positioned geometrically with C—H = 0.93 Å for aromatic H atoms and constrained to ride on their parent atoms, with  $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{C})$ . The highest residual electron density was found 1.17 Å from Co1 and the deepest hole 0.80 Å from Co1.

### Computing details

Data collection: *APEX2* (Bruker, 2007); cell refinement: *SAINT* (Bruker, 2007); data reduction: *SAINT* (Bruker, 2007); program(s) used to solve structure: *SHELXS97* (Sheldrick, 2008); program(s) used to refine structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 2008); molecular graphics: *ORTEP-3 for Windows* (Farrugia, 2012) and *PLATON* (Spek, 2009); software used to prepare material for publication: *WinGX* (Farrugia, 2012) and *PLATON* (Spek, 2009).



**Figure 1**

The molecular structure of the title compound with the atom-numbering scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level. Primed atoms are generated by the symmetry operator: (') 1-x, -y, -z.

### Diaquabis(2-chlorobenzoato- $\kappa$ O)bis(nicotinamide- $\kappa$ N<sup>1</sup>)cobalt(II)

#### Crystal data

$[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_4\text{ClO}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

$M_r = 650.32$

Monoclinic,  $P2_1/n$

Hall symbol: -P 2yn

$a = 7.8679$  (2) Å

$b = 17.9522$  (3) Å

$c = 9.8492$  (2) Å

$\beta = 106.637$  (3)°

$V = 1332.92$  (5) Å<sup>3</sup>

$Z = 2$

$F(000) = 666$

$D_x = 1.620$  Mg m<sup>-3</sup>

Mo  $K\alpha$  radiation,  $\lambda = 0.71073$  Å

Cell parameters from 4735 reflections

$\theta = 2.4\text{--}27.9^\circ$

$\mu = 0.90$  mm<sup>-1</sup>

$T = 100$  K

Block, pink

$0.39 \times 0.33 \times 0.23$  mm



*Data collection*

Bruker Kappa APEXII CCD area-detector diffractometer	10778 measured reflections 3285 independent reflections
Radiation source: fine-focus sealed tube	2366 reflections with $I > 2\sigma(I)$
Graphite monochromator	$R_{\text{int}} = 0.061$
$\varphi$ and $\omega$ scans	$\theta_{\text{max}} = 28.3^\circ$ , $\theta_{\text{min}} = 2.3^\circ$
Absorption correction: multi-scan (SADABS; Bruker, 2005)	$h = -6 \rightarrow 10$ $k = -23 \rightarrow 18$ $l = -13 \rightarrow 12$
$T_{\text{min}} = 0.708$ , $T_{\text{max}} = 0.811$	

*Refinement*

Refinement on $F^2$	Secondary atom site location: difference Fourier map
Least-squares matrix: full	Hydrogen site location: inferred from neighbouring sites
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.088$	H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement
$wR(F^2) = 0.237$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0784P)^2 + 7.9389P]$
$S = 1.23$	where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
3285 reflections	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} < 0.001$
202 parameters	$\Delta\rho_{\text{max}} = 1.42 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
0 restraints	$\Delta\rho_{\text{min}} = -1.61 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
Primary atom site location: structure-invariant direct methods	

*Special details*

**Geometry.** All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.

**Refinement.** Refinement of  $F^2$  against ALL reflections. The weighted R-factor  $wR$  and goodness of fit  $S$  are based on  $F^2$ , conventional R-factors  $R$  are based on  $F$ , with  $F$  set to zero for negative  $F^2$ . The threshold expression of  $F^2 > 2\sigma(F^2)$  is used only for calculating R-factors(gt) etc. and is not relevant to the choice of reflections for refinement. R-factors based on  $F^2$  are statistically about twice as large as those based on  $F$ , and R-factors based on ALL data will be even larger.

*Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ )*

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Co1	0.0000	0.0000	0.0000	0.0169 (3)
Cl1	-0.0922 (2)	0.28811 (9)	-0.32577 (17)	0.0282 (4)
O1	-0.1130 (5)	0.1367 (2)	-0.2254 (4)	0.0223 (9)
O2	0.1155 (5)	0.0988 (2)	-0.0461 (4)	0.0192 (8)
O3	-0.4515 (5)	0.0095 (3)	0.3249 (4)	0.0250 (10)
O4	-0.2634 (6)	0.0436 (3)	-0.0890 (4)	0.0211 (9)
H41	-0.329 (12)	0.014 (5)	-0.133 (10)	0.04 (3)*
H42	-0.241 (11)	0.084 (5)	-0.146 (9)	0.05 (2)*
N1	-0.0041 (6)	0.0446 (3)	0.1993 (5)	0.0175 (10)
N2	-0.3567 (7)	0.0816 (3)	0.5201 (5)	0.0244 (12)
H21	-0.282 (12)	0.108 (5)	0.573 (10)	0.05 (3)*
H22	-0.457 (8)	0.071 (3)	0.543 (7)	0.013 (15)*
C1	0.0477 (7)	0.1383 (3)	-0.1558 (6)	0.0180 (11)
C2	0.1707 (8)	0.1857 (3)	-0.2106 (6)	0.0188 (11)
C3	0.1181 (8)	0.2488 (3)	-0.2961 (6)	0.0196 (11)
C4	0.2310 (8)	0.2848 (4)	-0.3596 (6)	0.0214 (12)

## supplementary materials

H4	0.1919	0.3263	-0.4166	0.026*
C5	0.4023 (8)	0.2589 (4)	-0.3380 (6)	0.0236 (12)
H5	0.4774	0.2818	-0.3830	0.028*
C6	0.4619 (8)	0.1984 (4)	-0.2485 (6)	0.0233 (12)
H6	0.5784	0.1821	-0.2303	0.028*
C7	0.3468 (8)	0.1629 (4)	-0.1870 (6)	0.0207 (12)
H7	0.3879	0.1224	-0.1278	0.025*
C8	-0.1512 (7)	0.0371 (3)	0.2405 (5)	0.0179 (11)
H8	-0.2469	0.0113	0.1819	0.021*
C9	-0.1672 (7)	0.0661 (3)	0.3663 (5)	0.0173 (11)
C10	-0.0260 (8)	0.1057 (3)	0.4526 (6)	0.0211 (12)
H10	-0.0339	0.1267	0.5369	0.025*
C11	0.1259 (8)	0.1134 (4)	0.4115 (6)	0.0227 (12)
H11	0.2225	0.1395	0.4680	0.027*
C12	0.1337 (7)	0.0817 (3)	0.2846 (5)	0.0189 (11)
H12	0.2375	0.0863	0.2581	0.023*
C13	-0.3372 (7)	0.0508 (3)	0.4019 (6)	0.0188 (12)

### Atomic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ )

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Co1	0.0160 (5)	0.0304 (6)	0.0024 (4)	-0.0006 (4)	0.000	-0.0003 (4)
C11	0.0217 (7)	0.0377 (9)	0.0220 (8)	0.0073 (6)	0.0009 (6)	0.0057 (6)
O1	0.019 (2)	0.039 (3)	0.0062 (18)	-0.0013 (17)	-0.0009 (15)	0.0015 (17)
O2	0.0159 (19)	0.035 (2)	0.0026 (17)	-0.0021 (16)	-0.0033 (15)	0.0011 (15)
O3	0.019 (2)	0.047 (3)	0.0072 (18)	-0.0064 (18)	0.0008 (15)	-0.0044 (18)
O4	0.020 (2)	0.034 (3)	0.0059 (19)	-0.0020 (18)	-0.0014 (16)	-0.0009 (18)
N1	0.018 (2)	0.029 (3)	0.004 (2)	-0.0013 (19)	-0.0005 (17)	-0.0005 (18)
N2	0.019 (3)	0.049 (4)	0.007 (2)	-0.007 (2)	0.007 (2)	-0.006 (2)
C1	0.017 (2)	0.027 (3)	0.007 (2)	-0.001 (2)	-0.001 (2)	-0.003 (2)
C2	0.020 (3)	0.029 (3)	0.004 (2)	-0.004 (2)	-0.001 (2)	-0.003 (2)
C3	0.018 (3)	0.031 (3)	0.007 (2)	0.001 (2)	-0.001 (2)	-0.004 (2)
C4	0.021 (3)	0.032 (3)	0.007 (3)	-0.003 (2)	-0.002 (2)	-0.001 (2)
C5	0.024 (3)	0.038 (3)	0.008 (3)	-0.007 (3)	0.004 (2)	-0.002 (2)
C6	0.019 (3)	0.034 (3)	0.015 (3)	-0.002 (2)	0.001 (2)	-0.004 (2)
C7	0.018 (3)	0.031 (3)	0.008 (2)	-0.002 (2)	-0.004 (2)	-0.002 (2)
C8	0.016 (3)	0.030 (3)	0.004 (2)	-0.002 (2)	-0.002 (2)	-0.002 (2)
C9	0.014 (2)	0.030 (3)	0.006 (2)	0.002 (2)	0.001 (2)	0.002 (2)
C10	0.023 (3)	0.032 (3)	0.006 (2)	-0.003 (2)	0.001 (2)	-0.004 (2)
C11	0.018 (3)	0.036 (3)	0.008 (3)	-0.003 (2)	-0.006 (2)	-0.005 (2)
C12	0.015 (3)	0.035 (3)	0.005 (2)	0.000 (2)	0.000 (2)	0.002 (2)
C13	0.013 (2)	0.036 (3)	0.006 (2)	0.000 (2)	0.000 (2)	0.001 (2)

### Geometric parameters ( $\text{\AA}$ , $^\circ$ )

Co1—N1	2.129 (4)	C2—C7	1.399 (8)
Co1—N1 <sup>i</sup>	2.129 (4)	C3—C4	1.384 (8)
Co1—O2	2.102 (4)	C4—C5	1.383 (8)
Co1—O2 <sup>i</sup>	2.102 (4)	C4—H4	0.9300
Co1—O4	2.153 (4)	C5—H5	0.9300

## supplementary materials

Co1—O4 <sup>i</sup>	2.153 (4)	C6—C5	1.392 (9)
C11—C3	1.744 (6)	C6—H6	0.9300
O1—C1	1.254 (7)	C7—C6	1.381 (8)
O2—C1	1.273 (7)	C7—H7	0.9300
O3—C13	1.243 (7)	C8—H8	0.9300
O4—H41	0.78 (9)	C9—C8	1.382 (7)
O4—H42	0.96 (9)	C9—C10	1.386 (8)
N1—C8	1.339 (7)	C9—C13	1.502 (7)
N1—C12	1.343 (7)	C10—C11	1.374 (8)
N2—C13	1.337 (7)	C10—H10	0.9300
N2—H21	0.81 (9)	C11—H11	0.9300
N2—H22	0.90 (6)	C12—C11	1.390 (8)
C1—C2	1.501 (8)	C12—H12	0.9300
C2—C3	1.402 (8)		
O2—Co1—O2 <sup>i</sup>	180.0 (2)	C4—C3—C2	122.1 (5)
O2—Co1—O4	91.75 (17)	C4—C3—C11	115.9 (5)
O2 <sup>i</sup> —Co1—O4	88.25 (17)	C3—C4—H4	120.1
O2—Co1—O4 <sup>i</sup>	88.25 (17)	C5—C4—C3	119.8 (6)
O2 <sup>i</sup> —Co1—O4 <sup>i</sup>	91.75 (17)	C5—C4—H4	120.1
O2—Co1—N1	90.19 (16)	C4—C5—C6	119.7 (5)
O2 <sup>i</sup> —Co1—N1	89.81 (16)	C4—C5—H5	120.1
O2—Co1—N1 <sup>i</sup>	89.81 (16)	C6—C5—H5	120.1
O2 <sup>i</sup> —Co1—N1 <sup>i</sup>	90.19 (16)	C5—C6—H6	120.2
O4—Co1—O4 <sup>i</sup>	180.0 (2)	C7—C6—C5	119.6 (6)
N1—Co1—O4	88.39 (17)	C7—C6—H6	120.2
N1 <sup>i</sup> —Co1—N1	180.0 (3)	C2—C7—H7	118.8
N1 <sup>i</sup> —Co1—O4	91.61 (17)	C6—C7—C2	122.3 (6)
N1—Co1—O4 <sup>i</sup>	91.61 (17)	C6—C7—H7	118.8
N1 <sup>i</sup> —Co1—O4 <sup>i</sup>	88.39 (17)	N1—C8—C9	122.8 (5)
C1—O2—Co1	123.4 (4)	N1—C8—H8	118.6
Co1—O4—H41	113 (6)	C9—C8—H8	118.6
Co1—O4—H42	101 (5)	C8—C9—C10	118.7 (5)
H41—O4—H42	113 (8)	C8—C9—C13	117.1 (5)
C8—N1—Co1	119.0 (4)	C10—C9—C13	124.1 (5)
C8—N1—C12	118.3 (5)	C9—C10—H10	120.6
C12—N1—Co1	122.8 (4)	C11—C10—C9	118.9 (5)
C13—N2—H21	124 (6)	C11—C10—H10	120.6
C13—N2—H22	117 (4)	C10—C11—C12	119.3 (5)
H22—N2—H21	119 (7)	C10—C11—H11	120.4
O1—C1—O2	124.2 (5)	C12—C11—H11	120.4
O1—C1—C2	118.0 (5)	N1—C12—C11	122.0 (5)
O2—C1—C2	117.6 (5)	N1—C12—H12	119.0
C3—C2—C1	124.4 (5)	C11—C12—H12	119.0
C7—C2—C1	119.0 (5)	O3—C13—N2	122.3 (5)
C7—C2—C3	116.4 (5)	O3—C13—C9	120.2 (5)
C2—C3—C11	122.0 (4)	N2—C13—C9	117.4 (5)
O4—Co1—O2—C1	-34.9 (4)	C1—C2—C3—C11	10.4 (8)

## supplementary materials

O4 <sup>i</sup> —Co1—O2—C1	145.1 (4)	C1—C2—C3—C4	-171.1 (5)
N1—Co1—O2—C1	-123.3 (4)	C7—C2—C3—C11	-175.5 (4)
N1 <sup>i</sup> —Co1—O2—C1	56.7 (4)	C7—C2—C3—C4	3.0 (8)
O2—Co1—N1—C8	134.5 (4)	C1—C2—C7—C6	171.9 (5)
O2 <sup>i</sup> —Co1—N1—C8	-45.5 (4)	C3—C2—C7—C6	-2.5 (8)
O2—Co1—N1—C12	-43.9 (4)	C11—C3—C4—C5	177.9 (4)
O2 <sup>i</sup> —Co1—N1—C12	136.1 (4)	C2—C3—C4—C5	-0.7 (9)
O4—Co1—N1—C8	42.8 (4)	C3—C4—C5—C6	-2.3 (9)
O4 <sup>i</sup> —Co1—N1—C8	-137.2 (4)	C7—C6—C5—C4	2.7 (9)
O4—Co1—N1—C12	-135.6 (5)	C2—C7—C6—C5	-0.3 (9)
O4 <sup>i</sup> —Co1—N1—C12	44.4 (5)	C10—C9—C8—N1	1.1 (9)
Co1—O2—C1—O1	21.7 (8)	C13—C9—C8—N1	-177.6 (5)
Co1—O2—C1—C2	-154.0 (4)	C8—C9—C10—C11	-1.3 (9)
Co1—N1—C8—C9	-178.2 (4)	C13—C9—C10—C11	177.2 (6)
C12—N1—C8—C9	0.3 (9)	C8—C9—C13—O3	4.8 (8)
Co1—N1—C12—C11	177.0 (4)	C8—C9—C13—N2	-176.9 (6)
C8—N1—C12—C11	-1.4 (8)	C10—C9—C13—O3	-173.8 (6)
O1—C1—C2—C3	26.3 (8)	C10—C9—C13—N2	4.5 (9)
O1—C1—C2—C7	-147.6 (5)	C9—C10—C11—C12	0.3 (9)
O2—C1—C2—C3	-157.8 (5)	N1—C12—C11—C10	1.1 (9)
O2—C1—C2—C7	28.3 (8)		

Symmetry code: (i)  $-x, -y, -z$ .

### Hydrogen-bond geometry ( $\text{\AA}, ^\circ$ )

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N2—H21 $\cdots$ O1 <sup>ii</sup>	0.82 (10)	2.11 (9)	2.861 (6)	152 (9)
N2—H22 $\cdots$ O3 <sup>iii</sup>	0.90 (7)	2.20 (6)	2.932 (7)	138 (5)
O4—H41 $\cdots$ O3 <sup>iv</sup>	0.78 (9)	2.20 (10)	2.890 (6)	147 (10)
O4—H42 $\cdots$ O1	0.96 (9)	1.72 (9)	2.628 (7)	155 (8)
C6—H6 $\cdots$ O1 <sup>v</sup>	0.93	2.55	3.468 (8)	170
C10—H10 $\cdots$ O1 <sup>ii</sup>	0.93	2.60	3.476 (7)	158

Symmetry codes: (ii)  $x, y, z+1$ ; (iii)  $-x-1, -y, -z+1$ ; (iv)  $-x-1, -y, -z$ ; (v)  $x+1, y, z$ .