

Cu(II) *p*-Floro-, *p*-Kloro- ve *p*-Bromobenzoatların N,N'-Dietilnikotinamid Komplekslerinin Sentezi, Spektroskopik ve Termik Özellikleri

Füreyya Elif ÖZBEK

Kafkas Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 36100, Kars, Türkiye

Araştırma Makalesi
Research Article

Kimya
Chemistry

Geliş Tarihi/Received
18.11.2019

Kabul Tarihi/Accepted
07.12.2019

Öz: Bu çalışmada bakır(II) *p*-floro-, *p*-kloro- ve *p*-bromobenzoatların N,N'-dietilnikotinamid ligandı içeren üç yeni karışık ligandlı metal kompleksi sentezlendi ve yapıları incelendi. Komplekslerin yapılarının tartışılmasında elementel analiz, FT-IR ve UV-Vis spektroskopileri, termik analiz (TGA-DTA), yöntemlerinden faydalanıldı. Komplekslerin kapalı formülleri $[\text{Cu}(p\text{-F-C}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})]$ (**I**), $[\text{Cu}(p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**II**) ve $[\text{Cu}(p\text{-Br-C}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**III**) olarak belirlendi. Yapıda *p*-halojenobenzoatlar ve N,N'-dietilnikotinamid monodentat olarak koordine olmuştur. Metal atomu çevresinde iki *p*-halojenobenzoat anyonundan gelen iki oksijen atomu, iki N,N'-dietilnikotinamid ligandından gelen iki azot atomu ve iki su molekülünden gelen iki oksijen atomu ile oktahedral geometri meydana gelmiştir. Bakır:*p*-halojenobenzoat:N,N'-dietilnikotinamid oranlarının 1:2:2 olduğu belirlenmiştir. Komplekslerin termal kararlılık sıralaması ise $\text{III} \geq \text{II} > \text{I}$ şeklindedir. Komplekslerin termal bozunma ürünleri ise bakır (II) oksittir.

Anahtar Kelimeler: Bakır kompleksleri, *p*-Florobenzoik Asit, *p*-Klorobenzoik Asit, *p*-Bromobenzoik Asit, N,N'-dietilnikotinamid

Synthesis and Spectroscopic and Thermal Properties of N,N'-Diethylnicotinamide Complexes of Cu(II) *p*-Fluoro-, *p*-Chloro- and *p*-Bromobenzoates

Abstract: In this study, three new mixed ligand metal complexes containing N,N'-diethylnicotinamide ligand of copper (II) *p*-fluoro-, *p*-chloro- and *p*-bromobenzoates were synthesized and their structures were investigated. Elemental analysis, FT-IR and UV-Vis spectroscopies, thermal analysis (TGA-DTA) methods were used to evaluate the structures of the complexes. The general formulas of the complexes were determined as $[\text{Cu}(p\text{-F-C}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})]$ (**I**), $[\text{Cu}(p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**II**) ve $[\text{Cu}(p\text{-Br-C}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**III**). In all complexes, *p*-halojenobenzoates and N,N'-diethylnicotinamide behave as monodentate ligand. In the complexes, each metal ion possesses an octahedral geometry with two oxygen atoms of two *p*-halojenobenzoate anions, two nitrogen atoms from two N,N'-diethylnicotinamide ligands and two oxygen atoms of two water molecules. Copper:*p*-halojenobenzoate:N, N'-diethylnicotinamide ratios were determined to be 1:2:2. The thermal stability of the complexes was determined as $\text{III} \geq \text{II} > \text{I}$. The thermal decomposition product

of the complexes was determined as copper (II) oxide.

Keywords: Cu Complexes, p-Fluorobenzoic Acid, p-Chlorobenzoic Acid, p-Bromobenzoic Acid, N,N'-dietylnicotinamide

1. GİRİŞ

Metal kompleksler Hidrojen bağları, hidrofobik, elektrostatik kuvvetler gibi zayıf kuvvetler olarak bilinen ancak gerçekte güçlü etkileşimlere sahip olan kovalent bağlar içermektedir. Bu kompleksler floresan problemleri, katalizör, biyosensör, kimyasal ve optik ve manyetik malzemeler olarak kullanılabilir (Mahata ve ark., 2007; Ming ve ark., 2015; Mitra ve ark., 2014; Stachová ve ark., 2007; Wang ve ark., 2018). Geçiş metal kompleksleri de birçok uygulamada potansiyel malzemeler olarak tanımlanmaktadır. Bu bağlamda, “metal-ana ligand-yardımcı ligand” üçlüsünün bir araya getirilmesindeki en önemli adım, uygun fonksiyonel gruplara sahip ligand seçimidir.

En az bir karboksilat grubu ve büyük bir konjuge π sistemine sahip ligantlar metal-organik ağların oluşumunda önemli bir yere sahiptir. Bu ligandların geçiş metalleri ile oluşturdukları koordinasyon bileşiklerinin yapı mimarisi molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları ve π - π etkileşimleri gibi zayıf kovalent olmayan etkileşimlerle kararlılık kazanmaktadır. Bu ligandlar arasında ana ligand olarak benzoik asit türevleri yaygın olarak kullanılırken, yardımcı ligandlar olarak piridin türevleri kullanılmaktadır. (Agwara ve ark., 2010; Amombo Noa ve Jacobs, 2017; Batool ve ark., 2017; Puchoňová ve ark., 2015; Zhang ve ark., 2018) Ana ligand olarak benzoik asit ve türevleri olan halojenobenzoik asitlerin metal iyonlarıyla oluşturduğu bileşiklerin bazı fiziksel ve biyolojik özelliklerinden dolayı birçok kompleksi sentezlenmiş ve özellikleri araştırılmıştır. Aromatik karboksilik asitlerin metal kompleksleri hazırlanırken, genellikle N-, O- ve S- donör ligandları olan piridin türevleri yardımcı ligandlar olarak kullanılır. Önceki çalışmalarda bu ligandların farklı kristal yapılarda farklı molekül içi ve moleküller arası etkileşimleri nedeniyle birçok uygulamada kullanılabileceğini rapor edilmiştir (Kuchtanin ve ark., 2013; Perek ve ark., 2011; Stachová ve ark., 2007; Xia ve ark., 2016) Şimdiye kadar, elliden fazla nikotinamid (na), izonikotinamid (ina) ve dietilnikotinamid (dena) ligandlarını içeren Cu (II) arilkarboksilat kompleksi sentezlenmiştir. Bu komplekslerin çoğunun kristal yapısı $[\text{CuA}_2\text{B}_2]$, $[\text{CuA}_2\text{B}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{CuA}_2\text{B}_2(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{CuA}_2\text{B}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{CuA}_2(\text{HA})\text{B}_2]$ formüllerine sahip monomerik moleküllerden oluşur (burada A: arilkarboksilat anyon, B: na/ina /dena). Bunlar arasında, en fazla sayıda $[\text{CuA}_2\text{B}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ genel formülüne sahip kompleksler bulunmaktadır ve bunlar oktahedral koordinasyona sahiptir. Bu komplekslerin yapısında metal atomu çevresinde

monodentat ligand gibi davranan iki su molekülü, iki arilkarboksilat anyonu ve iki heterosiklik ligand ile kristalografik olarak bir simetri merkezi meydana gelmektedir. $[Cu_2A_4B_2]$, $[Cu_2A_2B_2(H_2O)_2]$, $[Cu_2A_4B_4]$ formüllerine sahip dimerik moleküller kristalografik olarak simetri merkezli binükleer komplekslerdir. Bunlar içerisinde de sayıları en fazla olan $[Cu_2A_4B_2]$ genel formülüne sahip kompleksler “paddle-wheel” yapılar bilinmektedir (Abuhijleh and Khalaf 2010; Bozkurt ve ark., 2013; Bushma ve ark., 1989; Fountoulaki ve ark., 2011; Halaška ve ark., 2013; M. Qadir 2017; Sertçelik ve ark., 2012, 2013, 2018; Sorenson 1976; Tarushi ve ark., 2015)

Bu çalışmada üç yeni bakır (II) *p*-halojenbenzoat N,N'- dietilnikotinamid kompleksi sentezlendi ve yapıları elementel analiz, UV-Vis ve FT-IR spektroskopisi ve TGA/DTA yöntemleri ile aydınlatıldı.

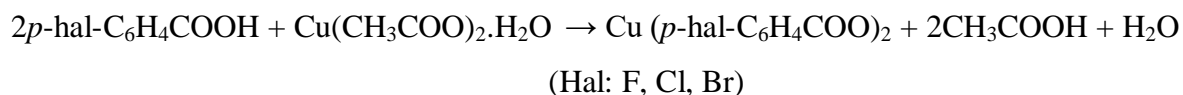
2. MATERYAL VE METOT

2.1. Kullanılan Kimyasal ve Cihazlar

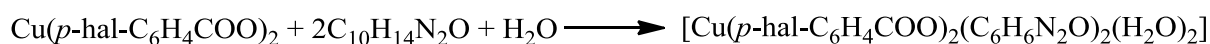
Çalışmada bakır(II) asetat monohidrat (Merck), *p*-florobenzoik asit (Sigma Aldrich), *p*-klorobenzoik asit (Sigma Aldrich), *p*-bromobenzoik asit (Sigma Aldrich), N,N'-dietilnikotinamid (Tatkim Preparat, Tataristan, Rusya Federasyonu), DMF (Sigma-Aldrich) kullanılmıştır. Çözücü olarak saf su kullanılmış ve kristallendirme çalışmaları oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Komplekslerin elementel analizi (C, H, ve N analizi) LECO CHNS 932 cihazı ile yapılmıştır. Infrared spektrumları, MATTSON 1000 FTIR Model IR spektrometresiyle yapılmıştır. KBr ile disk yapılan komplekslerin IR spektrumları 4000-500 cm^{-1} aralığında kaydedilmiştir. Termik analiz çalışmalarında, Rigaku marka TG 8110 termik analizörlü TAS 100 Model Termik Analiz cihazı kullanılmıştır. TG, DTG ve DTA eğrileri eşzamanlı olarak kaydedilmiştir (Referans madde: sinterleşmiş α - Al_2O_3 , ısıtma hızı: 20 °C/dak, kroze: platin, atmosfer: azot atmosferi, gaz akış hızı: 100 mL/dak, numune miktarı: 3-10 mg, sıcaklık aralığı: 20-900 °C). Komplekslerin DMF’de 0.01 g/mL’lık çözeltileri hazırlanarak Perkin Elmer Lambda 25 UV-Vis Spektrofotometresi ile UV-Vis ölçümleri kaydedilmiştir.

2.2. Komplekslerin Sentezi

Ayrı ayrı erlenlerde *p*-florobenzoik asit (1,40 g, 10 mmol) , *p*-klorobenzoik asit (1,56 g, 10 mmol) ve *p*-bromobenzoik asit (2,01 g, 10 mmol) üzerine bakır asetat (0,99 g, 5 mmol) eklenmiş ve 200 mL saf su içerisinde asetik asit tamamen uzaklaştırılıncaya kadar yaklaşık 20 saat karıştırılarak ısıtılmıştır. Reaksiyon aşağıdaki şekildedir:



Elde edilen bakır (II) *p*-halojenobenzoat tuzları N,N'-diethylnikotinamidin (1,78 g, 10 mmol) 50 mL sudaki çözeltisi eklenmiştir. Çözeltiler oda sıcaklığında kristallenmeye bırakılmıştır. Mavi renkli reaksiyon ürünleri 7-14 gün arasında elde edilmiş, süzülerek saf su ile yıkanmış ve oda sıcaklığında kurutulmuştur.



3. BULGULAR

3.1. Elementel Analiz

Elementel analiz sonuçlarına bakıldığında deneysel yüzdelerin teorik yüzdeler ile uyumu söz konusudur (Tablo 1). Bu da üç yeni kompleksin elde edildiğini göstermektedir.

Tablo 1. Komplekslerin elementel analiz verileri

Kompleksler	C(%)		H(%)		N(%)	
	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik
I	55,60	55,62	5,29	5,49	7,71	7,63
II	52,26	53,23	5,25	5,26	7,39	7,30
III	47,39	47,70	4,68	4,71	6,52	6,54

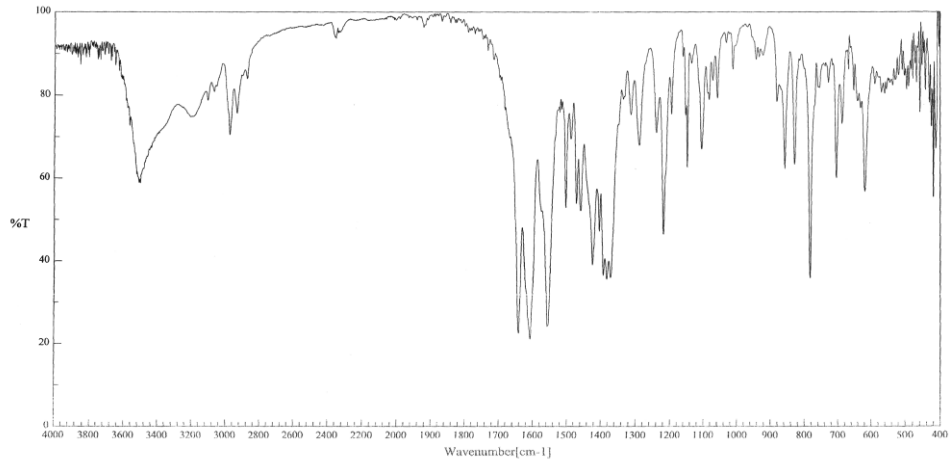
3.2. Infrared Spektrumu

Fonksiyonel grupların belirlenebilmesi için sentezlenen maddelerin Infrared spektrumları değerlendirilmiştir. Infrared spektrumlarında fonksiyonel gruplara ilişkin pikler aşağıdaki Tablo 2'de verilmiştir.

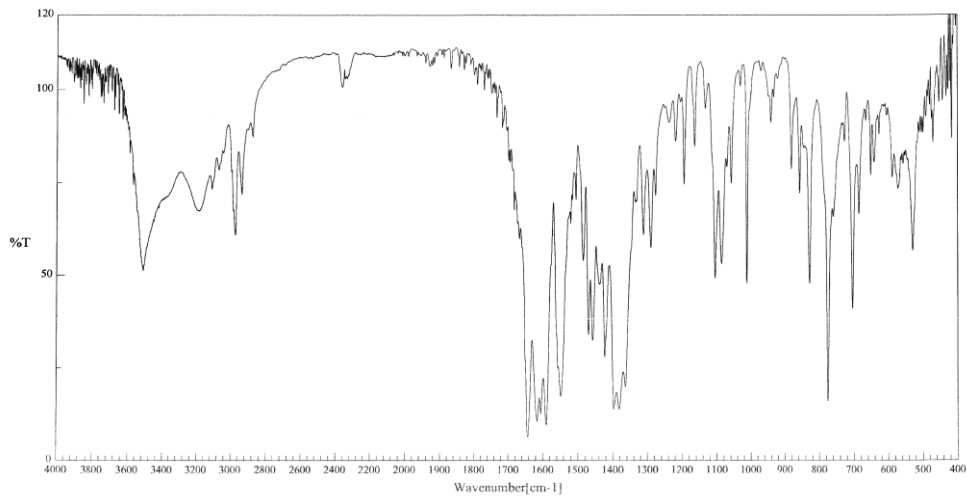
Tablo 2. Komplekslerin FT-IR Spektrumları

	I	II	III
$\nu(\text{O-H})$	3505	3505	3502
$\nu_{\text{ar}}(\text{C-H})_{\text{etil}}$	2971, 2935	2977, 2935	2972, 2933
$\nu(\text{C=O})_{\text{amid}}$	1641	1642	1650
$\nu(\text{C-N})_{\text{piridin}}$	1558	1549	1549
$\nu(\text{COO})_{\text{as}}$	1602	1590	1587
$\nu(\text{COO})_{\text{s}}$	1382	1398	1382
$\Delta\nu(\text{COO}^-)$	220	192	205
$\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$	1148	1105	1105
$\nu(\text{C-halojen})$	783	775	773
$\nu(\text{Me-O})$	445	471	491
$\nu(\text{Me-N})$	705	705	705

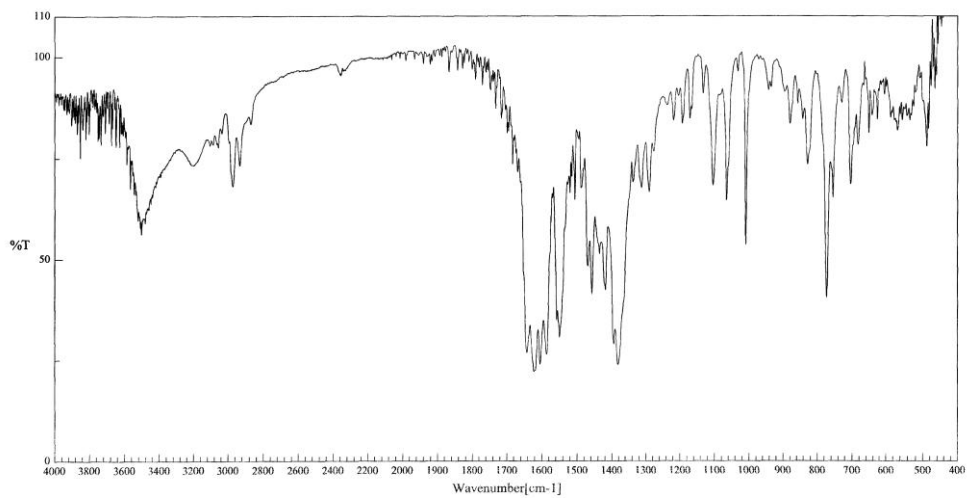
Sentezlenen komplekslerin yapısındaki koordine su moleküllerinin $\nu(\text{O-H})$ titreşimleri keskin pikler şeklinde 3505 cm^{-1} (I), 3505 cm^{-1} (II) ve 3502 cm^{-1} (III)'de gözlemlenmiştir. Normal şartlar altında yayvan olan O-H titreşimleri molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları nedeniyle keskin pikler olarak görülmektedir (Solomons ve ark., 2016). N,N'-dietilnikotinamidin etil grubuna ait C-H pikleri ise $2971, 2935 \text{ cm}^{-1}$ (I), $2977, 2935 \text{ cm}^{-1}$ (II) ve $2972, 2933 \text{ cm}^{-1}$ (III)'de gözlemlenmiştir. Karboksilik asitlerin C=O titreşimleri 1760 cm^{-1} 'de görülmektedir (Silverstein ve ark., 2015). Ancak sentezlenen komplekslerde bu pik görülmemektedir. Bu da karboksilat grubu oksijen atomlarının metal atomu ile koordine olduğunu kanıtlar niteliktedir. Amid grubu C=O titreşimleri ise 1690 cm^{-1} 'de görülmekteyken sentezlenen komplekslerde güçlü bir pik şeklinde hafif bir kayma ile 1641 cm^{-1} (I), 1642 cm^{-1} (II) ve 1650 cm^{-1} (III)'de gözlenmiştir (Pavia ve ark., 2001; Silverstein ve ark., 2015). Piridin halkası C-N grupları için gerilme bantları 1558 cm^{-1} (I), 1549 cm^{-1} (II) ve 1549 cm^{-1} (III)'de gözlemlenmiştir. Sentezlenen komplekslerin karboksilat grubu $\nu(\text{COO}^-)_{\text{as}}$ ve $\nu(\text{COO}^-)_{\text{s}}$ titreşimleri sırasıyla $1602-1382 \text{ cm}^{-1}$ (I), $1590-1398 \text{ cm}^{-1}$ (II) ve $1587-1382 \text{ cm}^{-1}$ (III) cm^{-1} 'de görülmüştür. Karboksilat grubuna ait $\nu(\text{COO}^-)_{\text{as}}$ ve $\nu(\text{COO}^-)_{\text{s}}$ titreşimleri arasındaki fark $\Delta\nu(\text{COO}^-)$ değerini vermektedir. Bu değer ile karboksilat anyonunun koordinasyon şekli (monodentat, şelat bidentat, köprü vb.) hakkında fikir yürütülebilir. Bunun için serbest asidin monodentat bağlanmış sodyum veya lityum tuzu $\Delta\nu(\text{COO}^-)$ değeri ile kıyaslama yapılabilir. Kıyaslamaya göre uygun sıralama şu şekildedir: $\Delta\nu_{\text{monodentat}} \gg \Delta\nu_{\text{iyonik}} \geq \Delta\nu_{\text{köprü}} \gg \Delta\nu_{\text{şelat}}$ (Nakamoto, 1986). Komplekslerin $\Delta\nu(\text{COO}^-)$ değerleri 220 cm^{-1} (I), 192 cm^{-1} (II) ve 205 cm^{-1} (III)'dir. Sodyum *p*-florobenzoat, sodyum *p*-klorobenzoat ve sodyum *p*-bromobenzoatın $\Delta\nu(\text{COO}^-)$ değerleri sırasıyla 137 cm^{-1} , 128 cm^{-1} ve 125 cm^{-1} 'dir (Lewandowski ve ark., 2005). Sıralamaya göre değerlendirildiğinde halojenbenzoat ligandlarına ait karboksilat gruplarının monodentat olarak bağlandığı tahmin edilmektedir. Sentezlenen komplekslerin Me-O ve Me-N absorpsiyon bantları sırasıyla $445-705 \text{ cm}^{-1}$ (I), $471-705 \text{ cm}^{-1}$ (II) ve $491-705 \text{ cm}^{-1}$ (III) cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Komplekslerin FT-IR spektrumları şekil 1-3'de verilmiştir.



Şekil 1. I Kompleksinin FT-IR spektrumu



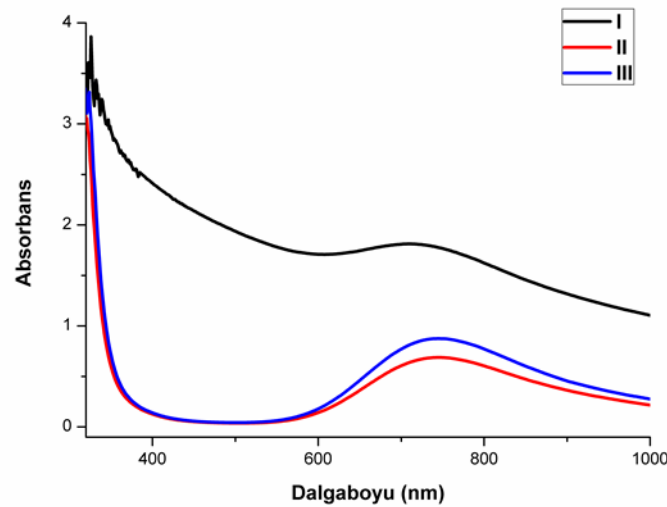
Şekil 2. II Kompleksinin FT-IR spektrumu



Şekil 3. III Kompleksinin FT-IR spektrumu

3.3. Komplekslerin Absorpsiyon Özellikleri

Komplekslerin yaklaşık 310-380 nm arasındaki bölgede yaptığı soğurmalar *p*-halojenobenzoat ve N,N'-dietilnikotinamid ligandlarının içerisindeki benzen ve piridin aromatik halkaları, karboksilat ve karboksamid fonksiyonel gruplarından $\pi^* \rightarrow \pi$ ve $\pi^* \rightarrow n$ geçişleri olduğu düşünülmektedir. Oktahedral d^5 yapılı bakır (II) komplekslerinde, görünür bölgede 748 nm'de tek pik gözlenmekte olup bu pik *d-d* geçişlerine aittir (Şekil 4). (Lakowicz, 2010; Lever, 1986; Mandal ve Patel, 2017; Özbek ve ark., 2017, 2019).

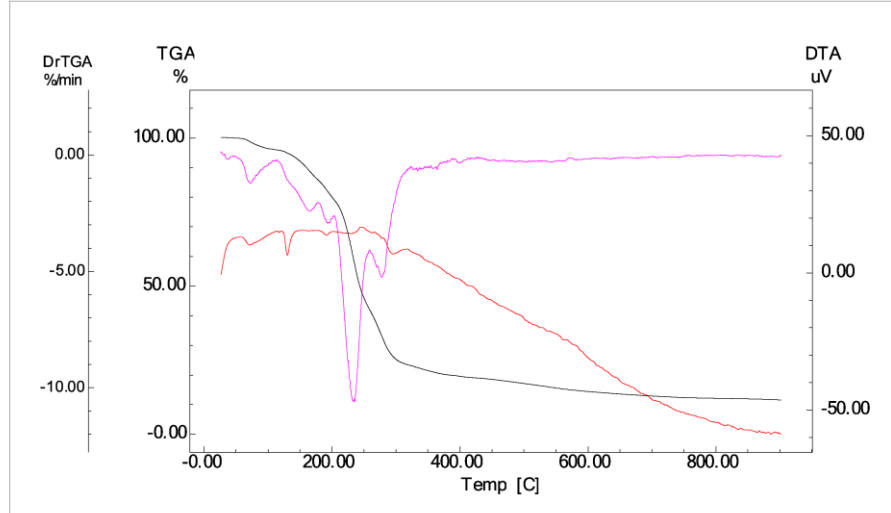


Şekil 4. Bakır(II) *p*-halojenobenzoat N,N'-dietilnikotinamid komplekslerinin UV-Vis spektrumları

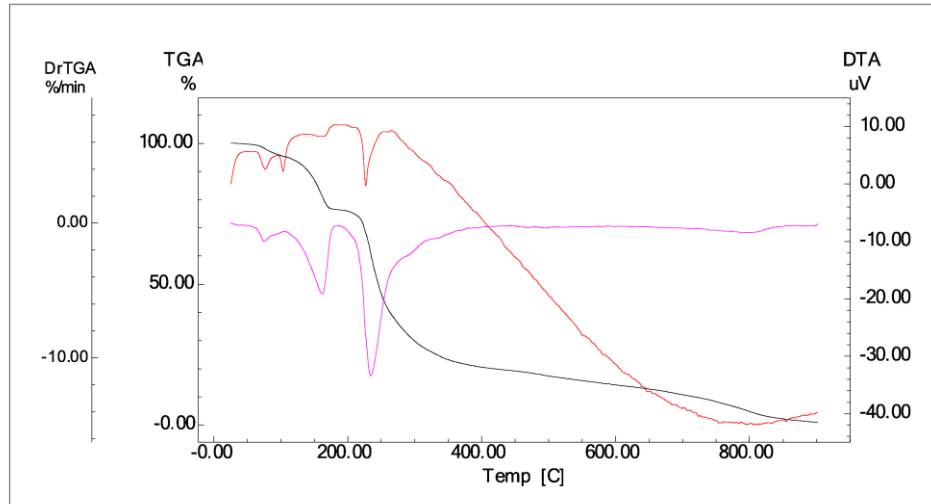
3.4. Termik Analiz

Sentezlenen komplekslerin termik davranışları incelenmiş, hesaplanan teorik kütle kayıpları deneysel veriler ile kıyaslanarak termal davranışları değerlendirilmiştir (Findoráková ve ark., 2010). Cu(II)-*p*-florobenzoat-N,N'-dietilnikotinamid (I) kompleksinin DTG eğrisi incelendiğinde 72, 164, 193, 235 ve 278 °C maksimum sıcaklıklara karşılık gelen dört bozunma basamağı görülmektedir. 40-155 C° arasındaki ilk bozunma basamağı yapıda altılı koordinasyonu sağlayan iki su molekülünün ligandının uzaklaşmasına ilişkindir (den. 4,17 %-teo.4,09 %). Bu sıcaklıktan sonra organik ligandlar parçalanmaya uğramış ve mavi renkli kompleksten geriye siyah renkli CuO kalmıştır (den. 11,47 %-teo.10,76 %) (Şekil 5). Şekil 6'da görüldüğü üzere Cu(II)-*p*-klorobenzoat-N,N'-dietilnikotinamid (II) kompleksinin koordine su molekülleri 65-115 °C sıcaklık aralığında yapıdan ayrılmıştır (den. 4,86 %-teo. 4,69 %). 120 °C'den itibaren organik ligandlar parçalanmaya uğramış ve kompleksten geriye CuO kalmıştır (den. 11.30 %-teo. 10.29 %). Cu(II)-*p*-bromobenzoat-N,N'-dietilnikotinamid

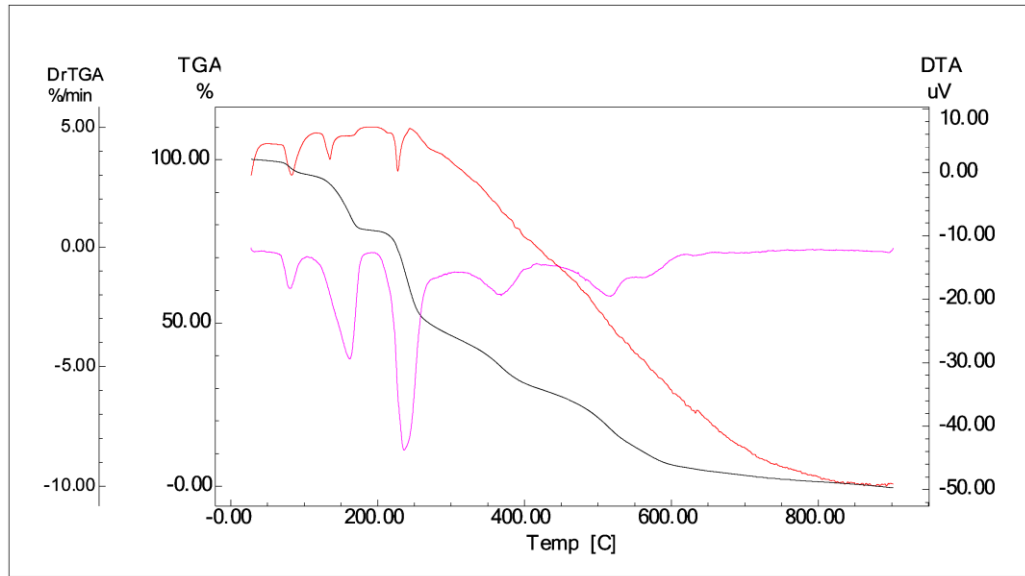
(III) kompleksinin DTG eğrisi incelendiğinde 80, 161, 235, 368 ve 517 °C maksimum sıcaklıklara karşılık gelen altı bozunma basamağı görülmektedir. Koordine su molekülleri 70-110 °C sıcaklık aralığında koordine su molekülleri yapıdan uzaklaşmıştır (den. 4,62 %-teo. 4,20 %). Diğer komplekslerdeki bozunmaya benzer olarak organik ligandlar parçalanarak yapıdan uzaklaşmıştır. CuO termal bozunmanın nihai ürünüdür (den. 8,2 %-teo. 9,23 %).



Şekil 5. Kompleks I'in TGA/DTA eğrileri



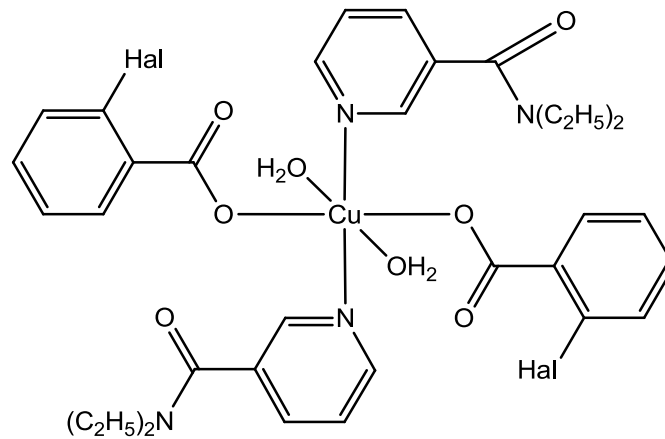
Şekil 6. Kompleks II'nin TGA/DTA eğrileri



Şekil 7. Kompleks III'ün TGA/DTA eğrileri

3.5. Komplekslerin Yapılarının Değerlendirmesi

Komplekslerin yapıları elementel analiz, FT-IR ve UV-Vis spektroskopisi verilerine dayanılarak belirlenmiş, yapıda bulunan koordine su molekülleri termik analiz verileri ile desteklenmiştir. Bakır atomu çevresinde monodentat olarak bağlanmış iki *p*-halojenobenzoatdan gelen iki oksijen atomu ve iki N,N'-dietilnikotinamidin piridin halkalarından gelen iki azot atomu ve iki koordine su molekülünden gelen iki oksijen atomu ile hafif bozulmuş oktahedral geometri meydana gelmektedir. Komplekslerin tahmini yapısı şekil 8'de görülmektedir.



Şekil 8. I, II ve III Komplekslerin tahmini yapısı (Hal: F, Cl ve Br)

4. SONUÇ

Bu çalışmada üç yeni bakır kompleks sentezlenmiştir. Sentezlenen diaquabis(*p*-florobenzoato)bis(N,N'-dietilnikotinamid)bakır(II), diaquabis(*p*-klorobenzoato)bis(N,N'-dietilnikotinamid)bakır(II) ve diaquabis(*p*-bromobenzoato)bis(N,N'-dietilnikotinamid)bakır(II) komplekslerinin yapısı elementel analiz, FT-IR ve UV-Vis spektroskopisi ve TGA-DTA teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Kompleksin yapısında bakır atomları çevresinde iki *p*-halojenobenzoat ligandının karboksilat oksijen atomları üzerinden monodentat koordine olduğu belirlenmiştir. N,N'-dietilnikotinamid ligandları ise heterohalkanın azot atomu üzerinden koordine olmakta ve sentezlenen komplekslerin tamamında monodentat ligand olarak davranmaktadır. Yapıda bulunan iki koordine su molekülünün iki oksijen atomu ile oktahedral koordinasyon tamamlanmaktadır. FT-IR spektroskopisi sonuçları belirlenen yapıda bulunan fonksiyonel grupların tamamı belirlenmiş ve termik analiz sonuçlarına göre koordine su molekülleri ve organik ligandların yapıdan ayrılması neticesinde komplekslerden geriye CuO kaldığı belirlenmiştir.

TEŞEKKÜR

Çalışma 106T472 numaralı TÜBİTAK projesi ile desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı TÜBİTAK'a teşekkür ederim. UV-Vis ölçümlerinin alınmasındaki desteğinden dolayı Dr. Hüseyin ERTAP'a teşekkür ederim.

KAYNAKLAR

- Abuhijleh A.L., Khalaf J. (2010). Copper (II) complexes of the anti-inflammatory drug naproxen and 3-pyridylmethanol as auxiliary ligand. Characterization, superoxide dismutase and catecholase – mimetic activities. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 45(9), 3811–3817.
- Agwara M.O., Ndifon P.T., Ndosiri N.B., Paboudam A.G., Yufanyi D.M., Mohamadou A. (2010). Synthesis, characterisation and antimicrobial activities of cobalt(II), copper(II) and zinc(II) mixed-ligand complexes containing 1,10-phenanthroline and 2,2'-bipyridine. *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*, 24(3).
- Amombo Noa F.M., Jacobs A. (2017). Phenylacetic acid co-crystals with acridine, caffeine, isonicotinamide and nicotinamide: Crystal structures, thermal analysis, FTIR spectroscopy and Hirshfeld surface analysis. *Journal of Molecular Structure*, 1139, 60–66.
- Batool S.S., Gilani S.R., Tahir M.N., Rüffer T. (2017). Synthesis, and structural characterization of mixed ligand copper(II) complexes of N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine incorporating carboxylates. *Journal of Molecular Structure*, 1148, 7–14.

- Bozkurt N., Tunç T., Çaylak Delibaş N., Necefoğlu H., Hökelek T. (2013). Aquabis(3-chlorobenzoato-κ O)bis(N,N-diethylnicotinamide-κ N)copper(II). *Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online*, 69(8), 458–459.
- Bushma M.I., Zavodnik L.B., Lukienko P.I. (1989). [Effect of the diethylamide of nicotinic acid (cordiamine) on the hydroxylating function of the liver]. *Farmakologiya I Toksikologiya*, 52(4), 56–59.
- Findoráková L., Györyová K., Melník M., Koman M., Nour El-Dien F.A. (2010). Preparation, thermal decomposition, and crystal structure of Zn(II) 2-chlorobenzoate complex with nicotinamide. *Journal of Coordination Chemistry*, 63(19), 3348–3355.
- Fountoulaki S., Perdih F., Turel I., Kessissoglou D.P., Psomas G. (2011). Non-steroidal anti-inflammatory drug diflunisal interacting with Cu(II). Structure and biological features. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 105(12), 1645–1655.
- Halaška J., Pevec A., Strauch P., Kozlevčar B., Koman M., Moncol J. (2013). Supramolecular hydrogen-bonding networks constructed from copper(II) chlorobenzoates with nicotinamide: *Structure and EPR. Polyhedron*, 61, 20–26.
- Kuchtanin V., Moncol J., Mroziński J., Kalińska B., Padělková Z., Švorec J., Seglá P., Melník M. (2013). Study of copper(II) thiophenecarboxylate complexes with N-methylnicotinamide. *Polyhedron*, 50(1), 546–555.
- Lakowicz J. R. (2010). Principles of fluorescence spectroscopy (Third edition, corrected at 4. printing.). New York, NY: Springer.
- Lever A. B. P. (1986). Inorganic electronic spectroscopy (2. ed.), 2. impression (with corr.). Amsterdam: Elsevier.
- Lewandowski W., Kalinowska M., Lewandowska H. (2005). The influence of halogens on the electronic system of biologically important ligands: spectroscopic study of halogenobenzoic acids, halogenobenzoates and 5-halogenouracils. *Inorganica Chimica Acta*, 358(7), 2155–2166.
- M. Qadir A. (2017). Copper(II) Carboxylate Containing Paddle Wheel Structure: Synthesis and Crystal Structure. *Oriental Journal of Chemistry*, 33(2), 968–970.
- Mahata P., Ramya, K. V., Natarajan S. (2007). Synthesis, structure and optical properties of rare-earth benzene carboxylates. *Dalton Transactions*, (36), 4017.
- Mandal A., Patel B.K. (2017). Molecular structures and fluorescence property of Zn(II), Cd(II) complexes of 3-pyridyl-5-aryl-(1 H)-1,2,4-triazoles. *Polyhedron*, 132, 112–122.
- Ming C.L., Hao Z.C., Yu B.Y., Van Hecke K., Cui G.H. (2015). Synthesis, Structures, and Catalytic Properties of Three New Metal–Organic Coordination Polymers Constructed from Flexible Benzimidazole-Based and cis-1,2-Cyclohexanedicarboxylate Synthons. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 25(3), 559–568.
- Mitra A., Clark R. J., Hubley C. T., Saha S. (2014). Anion–π and CH···anion interactions in naphthalenediimide-based coordination complexes. *Supramolecular Chemistry*, 26(3–4), 296–301.
- Nakamoto K. (1986). Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds (4. ed.). New York: Wiley.

- Özbek F. E., Sertçelik M., Yüksek M., Küçüköz B., Elmali A., Şahin E. (2019). Two new potential optical materials: Co(II) and Ni(II) 3-fluorobenzoate complexes with pyridine-3-carboxamide. *Journal of Coordination Chemistry*, 72(5–7), 786–795.
- Özbek F. E., Sertçelik M., Yüksek M., Necefoğlu H., Çelik R. Ç., Nayir G. Y., Hökelek T. (2017). Cu(II) and Ni(II) 4-cyanobenzoate complexes with nicotinamide: Synthesis, spectral, structural and optical characterization and thermal behavior. *Journal of Molecular Structure*, 1150, 112–117.
- Pavia D. L., Lampman G. M., Kriz G. S. (2001). Introduction to spectroscopy: a guide for students of organic chemistry (3. ed.). South Melbourne: Brooks/Cole.
- Perec M., Baggio R. F., Peña O., Sartoris R. P., Calvo R. (2011). Synthesis and structures of four new compounds of the copper(II)–carboxylate–pyridinecarboxamide system. *Inorganica Chimica Acta*, 373(1), 117–123.
- Puchoňová M., Repická Z., Moncol J., Růžičková Z., Mazúr M., Valigura D. (2015). Supramolecular structure formation of molecular copper(II)methylsalicylate complexes with nicotinamide or methylnicotinamide – Crystal structure and spectral properties. *Journal of Molecular Structure*, 1092, 1–8.
- Sertçelik M., Çaylak Delibaş N., Necefoğlu H., Hökelek T. (2012). Diaquabis(4-formylbenzoato-κO¹)bis(nicotinamide-κN¹)copper(II). *Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online*, 68(7), 1010–1011.
- Sertçelik M., Çaylak Delibaş N., Necefoğlu H., Hökelek T. (2013). Bis(-4-formylbenzoato- 2O:O')bis[(4-formylbenzoato- 2O,O')bis(isonicotinamide- N1)copper(II)]. *Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online*, 69, 290–291.
- Sertçelik M., Özbek F.E., Sugeçti S., Necefoğlu H. (2018). Synthesis of Isonicotinamide Complexes Of 4-Formylbenzoate with Co (II), Cu (II) And Zn (II); Investigation of Spectroscopic, Thermal Properties and Antibacterial Activities. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 189–195.
- Silverstein R.M., Webster F.X., Kiemle D.J., Bryce, D.L. (Eds.). (2015). Spectrometric identification of organic compounds (8. ed.). Hoboken, NJ: Wiley.
- Solomons, T.W.G., Fryhle C.B., Snyder S.A. (2016). Solomons' organic chemistry ([12th edition], global edition.). Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.
- Sorenson J. R. J. (1976). Copper chelates as possible active forms of the antiarthritic agents. *Journal of Medicinal Chemistry*, 19(1), 135–148.
- Stachová P., Melník M., Korabik M., Mrozinski J., Koman M., Glowiak T., Valigura D. (2007). Synthesis, spectral and magnetical characterization of monomeric [Cu(2-NO₂bz)₂(nia)₂(H₂O)₂] and structural analysis of similar [Cu(RCOO)₂(L–N)₂(H₂O)₂] complexes. *Inorganica Chimica Acta*, 360(5), 1517–1522.
- Tarushi A., Perontsis S., Hatzidimitriou A. G., Papadopoulos A. N., Kessissoglou D. P., Psomas G. (2015). Copper(II) complexes with the non-steroidal anti-inflammatory drug tolfenamic acid: Structure and biological features. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 149, 68–79.
- Wang D.W., Wang T., Du L., Zhou J., Yan T., Zhao, Q.H. (2018). Four supramolecular transition metal(II) complexes based on triazole-benzoic acid derivatives: crystal structure, Hirshfeld surface analysis, and spectroscopic and thermal properties. *Structural Chemistry*.

- Xia C.K., Wu F., Yang K., Sun W., Min Y.Y., Wu Y.L., Lu, X.J. (2016). Zn(II) and Cd(II) complexes assembled from versatile 1,2,3,5-benzenetetracarboxylic acid and chelating N-donor auxiliary coligands. *Polyhedron*, 117, 637–643.
- Zhang Q., Yue C., Zhang Y., Lü Y., Hao Y., Miao Y., Li J., Liu Z. (2018). Six metal-organic frameworks assembled from asymmetric triazole carboxylate ligands: Synthesis, crystal structures, photoluminescence properties and antibacterial activities. *Inorganica Chimica Acta*, 473, 112–120.