

**NİKOTİNAMİD VE/VEYA BENZOAT LİGANDLARI
İÇEREN BAZI Co(II), Zn(II) VE Mn(II)
KOMPLEKSLERİNİN KRİSTAL YAPI ANALİZİ**

**THE CRYSTAL STRUCTURE ANALYSES OF SOME Co(II),
Zn(II) AND Mn(II) COMPLEXES WITH NICOTINAMIDE
AND/OR BENZOATE LIGANDS**

GÜLÇİN ŞEFİYE AŞKIN

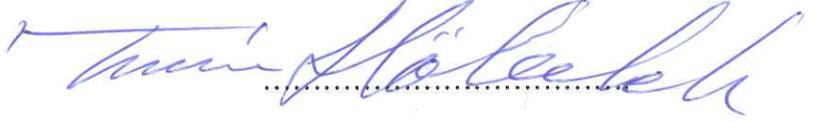
**PROF. DR. TUNCER HÖKELEK
TEZ DANIŞMANI**

Hacettepe Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin
Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı için Öngördüğü
YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2017

GÜLÇİN ŞEFİYE AŞKIN'ın hazırladığı "Nikotinamid ve/veya Benzoat Ligandları İçeren Bazı Co(II), Zn(II) ve Mn(II) Komplekslerinin Kristal Yapı Analizi" adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından FİZİK MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Tuncer HÖKELEK
Başkan



Prof. Dr. Tuncer HÖKELEK
Danışman



Prof. Dr. Zeynel KILIÇ
Üye



Prof. Dr. Haluk UTKU
Üye



Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. Menemşe GÜMÜŞDERELİOĞLU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada,

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversitede veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

26/01/2017



GÜLÇİN ŞEFİYE AŞKIN

ÖZET

NIKOTİNAMİD VE/VEYA BENZOAT LİGANDLARI İÇEREN BAZI Co(II), Zn(II) VE Mn(II) KOMPLEKSLERİNİN KRİSTAL YAPI ANALİZİ

Gülçin Şefiye AŞKIN

Yüksek Lisans, Fizik Mühendisliği Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Tuncer HÖKELEK

Ocak 2017, 139 sayfa

Nikotinamid (NA) nikotinic asitin bir formudur. Bazı benzoik asit türevleri koordinasyon modlarındaki değişiklikler nedeniyle iki fonksiyonlu organik ligandlar olarak koordinasyon kimyasında geniş ölçüde rapor edilmişlerdir. Benzoik asit türevlerinin geçiş serisi metal komplekslerinde arilkarboksilat iyonunun yapı-fonksiyon-koordinasyon ilişkileri benzen halkalarındaki süstitüent gruplarının doğalarına ve konumlarına, ilave ligand moleküllerin veya çözücülerin doğalarına ve sentez sıcaklıkları ile pH değerlerine bağlı olarak değişebilirler.

Benzoat ligandları geçiş serisi metallere oksijen atomları aracılığıyla tek dişli (monodentate) veya çift dişli (bidentate) olarak bağlanabilirken nikotinamid ligandları geçiş serisi metallere sadece piridin azot atomları aracılığıyla tek dişli olarak bağlanırlar.

Bu tez çalışmasında, nikotinamid ve/veya benzoat ligandlarını içeren bazı geçiş serisi metal komplekslerinin molekül ve kristal yapıları, tek kristal X-ışını kırınımı yöntemiyle belirlenmiştir.

Şiddet verileri Bruker SMART BREEZE CCD difraktometresinde toplanmıştır. Toplanan veriler, WinGX paketi içerisinde bulunan SHELXS97 ve SHELXL97 programları kullanılarak değerlendirilmiştir. Olası moleküller arası ve molekül içi etkileşimleri bulmak için PARST ve PLATON programları kullanılmıştır. Kimyasal ve moleküler diyagramlar CHEMWIN ve ORTEP 3 programları ile çizilmiştir.

Kristallere ait birim hücre parametreleri, uzay grupları, atom koordinatları, anizotropik yer değiştirme parametreleri, atomlar arasındaki bağ uzunlukları ve açıları, torsiyon açıları ile dihedral açıları belirlenmiştir. İncelenen yapıların iki adedinde düzensiz atomların bulunduğu saptanmıştır. Çözülen yapıların üç adedinin simetri merkezine sahip olduğu ve ligandların metal atomları ile tek dişli veya iki dişli olarak bağlandığı belirlenmiştir. İncelenen tüm kristallerde, karboksilat gruplarındaki C–O bağ uzunluklarının yakın olmasından dolayı lokalize tek veya çift bağlar yerine delokalize bağlanma düzeninin hakim olduğu belirlenmiştir. Yapısı çözülen örneklerin altısında geçiş serisi metalleri etrafında hafifçe bozulmuş oktahedral koordinasyon küresinin olduğu gözlenmiştir. Olası molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları, C–H \cdots π ve π – π etkileşimleri saptanarak hidrojen bağlarının neden olabileceği halka motifleri belirlenmiştir.

Tez çalışmasında, kristal yapıları çözülen komplekslerin makaleleri Science Citation Index (SCI) tarafından taranan Acta Crystallographica, Section E’de yayımlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Kristal yapı, nikotinamid, geçiş serisi kompleksleri, benzoik asit.

ABSTRACT

THE CRYSTAL STRUCTURE ANALYSES OF SOME Co(II), Zn(II) AND Mn(II) COMPLEXES WITH NICOTINAMIDE AND/OR BENZOATE LIGANDS

Gülçin Şefiye AŞKIN

Master of Science, Department of Physics Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Tuncer HÖKELEK

January 2017, 139 pages

Nicotinamide (NA) is one form of niacin. Some benzoic acid derivatives have been extensively reported in coordination chemistry, as bifunctional organic ligands, due to the varieties of their coordination modes. The structure-function-coordination relationships of the arylcarboxylate ion in transition metal complexes of benzoic acid derivatives may change depending on the natures and positions of the substituent groups on the benzene rings, the natures of the additional ligand molecules or solvents, and the pHs and temperatures of syntheses.

While benzoate ligands may coordinate to transition metals through the oxygen atoms monodentately or bidentately, nicotinamide ligands coordinate to transition metals only through the pyridine nitrogen atoms monodentately.

In this thesis, the molecular and crystal structures of some transition series metal complexes containing nicotinamide and / or benzoate ligands were determined by single crystal X-ray diffraction method.

The intensity data of the complexes were collected on a Bruker SMART BREEZE CCD diffractometer. The collected data were processed by SHELXS97 and SHELXL97 programs incorporated in the WinGX package. PARST and PLATON programs were used to determine the possible intermolecular and intramolecular interactions. Chemical and molecular diagrams were drawn by CHEMWIN and ORTEP 3 programs.

Unit cell parameters, space groups, atomic coordinates, anisotropic displacement parameters, bond lengths and angles between atoms, torsion angles together with the dihedral angles of the crystals were determined. It had been determined that there were disordered atoms in two of the structures to be solved. Three of the structures solved were centrosymmetric. It has been determined that ligands are bonded to metal atoms monodentately or bidentately. It was also determined that in all of the structures, the near equalities of the C-O bonds in the carboxylate groups indicated delocalized bonding arrangements rather than localized single and double bonds. It was observed that in six of the structures the coordinations around the transition metal atoms were slightly distorted octahedrals. By taking into account the possible intra- and intermolecular hydrogen bonds together with the possible C-H \cdots π and π - π interactions, the possible ring motifs were determined.

The solved structures were reported in Acta Crystallographica, Section E indexed by Web of Science.

Key Words: Crystal structure, nicotinamide, transition series complexes, benzoic acid.

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans tez çalışmamda tüm süreç boyunca banaengin bilgi birikimiyle her konuda yardımcı olan, yol gösteren ve destekleyen danışmanım Sayın Prof. Dr. Tuncer HÖKELEK'e,

Kristalleri sentezleyen Fen-Edebiyat Fakültesi, Kafkas Üniversitesi, Kimya Bölümünden Sayın Prof. Dr. Hacali NECEFOĞLU ile Fatih ÇELİK, Ali Murat TONBUL, Gamze Yılmaz NAYİR ve Safiye ÖZKAYA'dan oluşan ekibine,

Düzensiz yapıların arıtımı esnasında desteğini ve yardımını esirgemeyen Massachusetts Institute of Technology (MIT), Kimya Bölümünden Sayın Dr. Peter MÜELLER'e,

Kristal verilerinin toplanmasını sağlayan Aksaray Üniversitesi, Bilimsel ve Teknolojik Uygulama ve Araştırma Merkezinden Sayın Doç. Dr. Nefise DİLEK ve Raziye ÇATAK ÇELİK'e,

Her zaman destek veren ve her koşulda yanımda olan sevgili Aileme,

İçtenlikle teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER	vi
ÇİZELGELER	ix
ŞEKİLLER	x
SİMGELER VE KISALTMALAR	xii
1. GİRİŞ	1
1.1. Araştırmanın Amacı ve Önemi	1
1.2. Araştırmanın Yöntemi	2
2. X-IŞINI KIRINIMI	2
2.1. X-ışını Kırınımı ve Bragg Yasası	2
2.1.1. Bragg Yasası	2
2.2. Kırınım Demetlerinin Şiddetlerini Etkileyen Faktörler	3
2.2.1. Yapı Faktörü	3
2.2.2. Lorentz faktörü	5
2.2.3. Kutuplanma (polarizasyon) faktörü	5
2.2.4. Soğurma faktörü (A)	5
2.2.5. Sıcaklık faktörü	6
2.2.6. Skala faktörü	6
2.3. Kristal Yapılar	7
2.3.1. Giriş	7
2.3.2. Nokta Grupları ve Uzay Grupları	7
3. KRİSTAL YAPI ANALİZİ	7
3.1. Kristal Yapının Çözümü	7
3.1.1. Faz Sorunu ve Elektron Yoğunluğu	7
3.1.2. Direkt Metotlar	8
3.1.3. Patterson Metodu	9
3.2. Kristal Yapının Arıtımı	11
3.2.1. Fourier Metotları	11
3.2.2. En Küçük Kareler Metodu	12
3.3. Hidrojen Bağları	14

3.3.1.	Hidrojen Bağının Tanımı.....	15
3.3.2.	Hidrojen Bağındaki Desenler: Grafik Set.....	15
3.4.	Kristaldeki Düzensizlik (Disorder).....	17
4.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	18
4.1.	Veri Toplama	19
4.2.	Yapı Analizinde Kullanılan Bilgisayar Programları.....	20
4.2.1.	WinGX	20
4.2.2.	PLATON ve PARST Programları	21
4.2.3.	ORTEP-3 Programı.....	21
4.2.4.	SHELX-97 Programı.....	21
4.3.	Kristal Yapı Analizi.....	22
4.3.1.	<i>Katena</i> -poli[[<i>diaquabis</i> (4-formilbenzoat- κO^1)kobalt(II)]- μ -pirazin- $\kappa^2 N:N'$], [Co(C ₈ H ₅ O ₃) ₂ (C ₄ H ₄ N ₂)(H ₂ O) ₂] _n Bileşiği... ..	22
4.3.1.1.	Kristalin Sentezlenmesi	22
4.3.1.2.	Yapı Arıtımı.....	22
4.3.1.3.	Molekül ve Kristal Yapıların Tartışılması	23
4.3.1.4.	Supramoleküler Özellikler	25
4.3.2.	<i>Katena</i> -poli[[<i>aquabis</i> (4-formilbenzoat- $\kappa^2 O^1, O^1'$; κO^1 -çinko)]- μ -pirazin- $\kappa^2 N:N'$], [Zn(C ₈ H ₅ O ₃) ₂ (C ₄ H ₄ N ₂)(H ₂ O)] _n Bileşiği.....	26
4.3.2.1.	Kristalin Sentezlenmesi	26
4.3.2.2.	Yapı Arıtımı.....	27
4.3.2.3.	Molekül ve Kristal Yapıların Tartışılması	28
4.3.2.4.	Supramoleküler Özellikler	31
4.3.3.	Poli[bis(μ -nikotinamid- $\kappa^2 N^1:O$)bis(μ -4-nitrobenzoat- $\kappa^2 O^1:O^1'$)çinko], [Zn(C ₆ H ₆ N ₂ O) ₂ (C ₇ H ₄ NO ₄) ₂] _n Bileşiği	32
4.3.3.1.	Kristalin Sentezlenmesi	32
4.3.3.2.	Yapı Arıtımı.....	33
4.3.3.3.	Molekül ve kristal Yapıların Tartışılması	34
4.3.3.4.	Supramoleküler Özellikler	37
4.3.4.	<i>Trans</i> - <i>diaquabis</i> (4-siyanobenzoat- κO)bis(nikotinamid- κN^1)kobalt(II), [Co(C ₈ H ₄ NO ₂) ₂ (C ₆ H ₆ N ₂ O) ₂ (H ₂ O) ₂] Kompleksi.....	38
4.3.4.1.	Kristalin Sentezlenmesi	38
4.3.4.2.	Yapı Arıtımı.....	38
4.3.4.3.	Molekül ve Kristal Yapıların Tartışılması	39
4.3.4.4.	Supramoleküler Özellikler	41

4.3.5. Triaqua(4-siyanobenzoat- κ^2O,O')(nikotinamid- κN^1)çinko-4-siyanobenzoat, [Zn(C ₈ H ₄ NO ₂)(C ₆ H ₆ N ₂ O)-(H ₂ O) ₃](C ₈ H ₄ NO ₂) Kompleksi	42
4.3.5.1. Kristalin Sentezlenmesi	42
4.3.5.2. Yapı Arıtımı	42
4.3.5.3. Molekül ve Kristal Yapıların Tartışılması	43
4.3.5.4. Supramoleküler Özellikler	45
4.3.6. <i>Trans</i> -diaquabis(nikotinamid- κN^1)bis(4-nitrobenzoat- κO)mangan(II), [Mn(C ₇ H ₄ NO ₄) ₂ (C ₆ H ₆ N ₂ O) ₂ -(H ₂ O) ₂] Kompleksi.....	46
4.3.6.1. Kristalin Sentezlenmesi	46
4.3.6.2. Yapı Arıtımı	46
4.3.6.3. Molekül ve Kristal Yapıların Tartışılması	48
4.3.6.4. Supramoleküler Özellikler	49
4.3.7. Diaquabis(4- <i>tert</i> -bütilbenzoat- κO)bis(nikotinamid- κN^1)kobalt(II)dihidrat, [Co(C ₁₁ H ₁₃ O ₂) ₂ (C ₆ H ₆ N ₂ O) ₂ -(H ₂ O) ₂].2H ₂ O Kompleksi	50
4.3.7.1. Kristalin Sentezlenmesi	50
4.3.7.2. Yapı Arıtımı	50
4.3.7.3. Molekül ve Kristal Yapıların Tartışılması	51
4.3.7.4. Supramoleküler Özellikler	53
5. SONUÇLAR.....	54
KAYNAKLAR.....	56
EKLER.....	60
Ek-1 Crystal structure of <i>catena</i> -poly[[diaquabis(4-formylbenzoato- κO^1) cobalt(II)]- μ -pyrazine- $\kappa^2N:N'$]	61
Ek-2 Crystal structure of <i>catena</i> -poly[[aquabis(4-formylbenzoato)- κ^2O^1,O^1' ; κO^1 -zinc]- μ -pyrazine- $\kappa^2N:N'$]	69
Ek-3 Crystal structure of poly[bis(μ -nicotinamide- $\kappa^2N^1:O$) bis(μ -4-nitrobenzoato- $\kappa^2O^1:O^1'$)zinc]..	86
Ek-4 Crystal structure of <i>trans</i> -diaquabis(4-cyanobenzoato- κO) bis(nicotinamide- κN^1)cobalt(II)..	98
Ek-5 Crystal structure of triaqua(4-cyanobenzoato- κ^2O,O') (nicotinamide- κN^1)zinc-4-cyanobenzoate	107
Ek-6 Crystal structure of <i>trans</i> -diaquabis(nicotinamide- κN^1) bis(4-nitrobenzoato- κO)manganese(II)	118
Ek-7 Crystal structure of diaquabis(4- <i>tert</i> -butylbenzoato- κO)bis(nicotinamide- κN^1)cobalt(II) dihydrate.....	127
ÖZGEÇMİŞ.....	138

ÇİZELGELER

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 4.1. Bileşiğe ait deneysel veriler	23
Çizelge 4.2. Bileşiğe ait hidrojen bağı geometrisi (\AA , $^\circ$).....	25
Çizelge 4.3. Bileşiğe ait deneysel veriler	28
Çizelge 4.4. Bileşiğe ait hidrojen bağı geometrisi (\AA , $^\circ$).....	31
Çizelge 4.5. Bileşiğe ait deneysel veriler	34
Çizelge 4.6. Zn1 atomuna bağlanan O ve N atomlarının bağ uzunlukları (\AA)	35
Çizelge 4.7. Bileşiğe ait hidrojen bağı geometrisi (\AA , $^\circ$).....	38
Çizelge 4.8. Komplekse ait deneysel veriler	39
Çizelge 4.9. Komplekse ait hidrojen bağı geometrisi (\AA , $^\circ$).....	41
Çizelge 4.10. Komplekse ait deneysel veriler	43
Çizelge 4.11. Zn1 atomuna bağlanan O ve N atomlarının bağ uzunlukları (\AA)	44
Çizelge 4.12. Komplekse ait hidrojen bağı geometrisi (\AA , $^\circ$).....	46
Çizelge 4.13. Komplekse ait deneysel veriler	47
Çizelge 4.14. Komplekse ait hidrojen bağı geometrisi (\AA , $^\circ$).....	49
Çizelge 4.15. Komplekse ait deneysel veriler	51
Çizelge 4.16. Komplekse ait hidrojen bağı geometrisi (\AA , $^\circ$).....	53

ŞEKİLLER

Sayfa

Şekil 2.1. Düzenli olan durum için Bragg yasası.....	3
Şekil 3.1. Farklı hidrojen bağı tipleri	15
Şekil 3.2. Etter'in grafik set analizindeki temel motif türleri	16
Şekil 3.3. Etil grubunun düzensizlik yapısı görülmektedir	17
Şekil 4.1. Smart BREEZE difraktometresi ve gonyometre modülü.	19
Şekil 4.2. Sabit chi (χ) ve 3 eksenli gonyometre şeması	20
Şekil 4.3. SHELXL programında dosya düzeni	21
Şekil 4.4. Bileşiğin kimyasal diyagramı.....	22
Şekil 4.5. Bileşiğin Co ^{II} atomu etrafındaki koordinasyon ortamının görünümü.....	24
Şekil 4.6. Bileşiğin kristal paketlenmesinin kısmi görünümü.	25
Şekil 4.7. Kristal yapının paketlenme görünümü.....	26
Şekil 4.8. Bileşiğin kimyasal diyagramı.....	27
Şekil 4.9. Bileşiğin asimetric birimi	29
Şekil 4.10. Bileşiğin kristal paketlenmesinin kısmi görünüşü.....	29
Şekil 4.11. Moleküller arası su-karboksilat O—H···O hidrojen bağlarını içeren kristal paketlenmesinin kısmi görünümü	30
Şekil 4.12. Moleküller arası su-karboksilat O—H···O, pirazin-formil C—H···O ve formil-karboksilat C—H···O hidrojen bağlarının oluşturduğu supramoleküler yapının kısmi görünümü	32
Şekil 4.13. Bileşiğin kimyasal diyagramı.....	33
Şekil 4.14. Bileşiğin asimetric birimi.	35
Şekil 4.15. Bileşiğin kristal paketlenmesinin kısmi görünümü	36
Şekil 4.16. Sekiz- ve oniki-üyelî halkaları gösteren kristal yapının kısmi paketlenme görünümü ..	36
Şekil 4.17. Kristal yapının paketlenme görünümü.....	37
Şekil 4.18. Kompleksin kimyasal diyagramı.....	38
Şekil 4.19. Kompleksin molekül yapısının görünümü	40
Şekil 4.20. Kompleksin [100] yönündeki kristal paketlenmesinin kısmi görünümü	41
Şekil 4.21. Kompleksin kimyasal diyagramı	42
Şekil 4.22. Yapısı çözülen tuzun asimetric birimi	44
Şekil 4.23. Kompleksin kristal paketlenmesinin kısmi görünümü	45
Şekil 4.24. Kompleksin kimyasal diyagramı.....	46
Şekil 4.25. Kompleksin molekül yapısı	48
Şekil 4.26. Kompleksin kristal paketlenmesinin ab düzlemindeki kısmi görünümü	49
Şekil 4.27. Kompleksin kimyasal diyagramı.....	50
Şekil 4.28. Kompleksin molekül yapısı	52
Şekil 4.29. Kompleksin kristal paketlenmesinin kısmi görünümü	53
Şekil 4.30. Kompleksin [100] yönündeki kristal paketlenmesinin kısmi görünümü	54

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$	Birim hücre parametreleri
h, k, l	Miller indisleri
Å	Angström
°	Derece
Mo K_{α}	Molibden K-alfa ($\lambda=0.71073$ Å)
λ	X-ışını dalgaboyu
n	(Bragg) yansımalarının mertebesi
d	Düzlemler arası uzaklık
d_{hkl}	hkl düzlemleri arası uzaklık
θ	(Bragg) gelme ve yansıma açısı
I	Işın şiddeti
K	Skala faktörü
L	Lorenzt faktörü
p	Kutuplanma (polarizasyon) faktörü
L_p	Lorentz-polarizasyon faktörü
T	Sıcaklık faktörü
A	Soğurma faktörü
$F(hkl), F$	Yapı faktörü
f	Atomik saçılma faktörü
ϕ	Faz açısı
$ F(hkl) $ veya $ F $	Yapı faktörünün büyüklüğü (genliği)
$s(hkl)$	hkl yansımalarının işareti
E	Elektrik alan
V	Birim hücre hacmi
μ	Lineer soğurma katsayısı
$\phi(hkl)$	Yapı faktörünün fazı
L	Kırınan ışının kristaldeki yol uzunluğu
v	Kristalin hacmi
B, u	Atomik yer değiştirme (sıcaklık) parametresi
\bar{u}	Atomik titreşimin ortalama kare genliği
F_o	Ölçülen yapı faktörü

$ F_o $	Ölçülen yapı faktörü genliği
F_c	Hesaplanan yapı faktörü
$ F_c $	Hesaplanan yapı faktörü genliği
$\rho(xyz)$	Herhangi bir x, y, z noktasındaki elektron yoğunluğu
$\rho_o(xyz)$	Ölçülen elektron yoğunluğu
$\rho_c(xyz)$	Hesaplanan elektron yoğunluğu
$\Delta\rho(xyz)$	Birim hücrede bir x, y, z noktasındaki ölçülen ve hesaplanan elektron yoğunluk farkları (artık elektron yoğunluğu)
R	Güvenilirlik indeksi
H	h,k,l
K	h',k',l'
E	Normalize yapı faktörü
a	Birim hücrenin uzunluğu
Z	Atom numarası
Φ_g	Gerçek faz
Φ_{hkl}	hkl indislerinin fazı
w(hkl)	Ağırlık faktörü
Q	En küçük kareler fonksiyonu
x,y,z	Atomik konum parametreleri
wR_1	$ F '$ ye dayalı ağırlıklı güvenilirlik faktörü
wR_2	F^2 'ye dayalı ağırlıklı güvenilirlik faktörü
Goff, S	F^2 'ye dayalı uyum derecesi
a ve b	Ayarlanabilir parametreler
G	Basit deseni belirten bir harf
d	Desendeki hidrojen bağ verici (donor) grupların sayısı
a	Desendeki hidrojen bağ alıcı (acceptor) grupların sayısı
n	Desendeki atomların sayısı

Kısaltmalar

NA, na	Nikotinamid
NAD	Nikotinamid adenin dinükleotide
NADP	Nikotinamid adenin dinükleotide fosfat
DENA	N, N-dietilnikotinamid

C	Zincir
R	Halka
S	Öz desen
D	Sonlu desen
ADP	Anizotropik yer değiştirme parametresi
FB	Formilbenzoat
NB, nb	Nitrobenzoat
CNB , cnb	Siyanobenzoat
k	Karboksilat
TBB	Tert-bütılbenzoat



1. GİRİŞ

X-ışını kırınımı yöntemiyle bir bileşiğin molekül ve kristal yapıları bulunabilir. Bu yöntem vasıtasıyla moleküler yapıdaki atom konumları, atomlar arası bağ uzunlukları ve açıları, atomların oluşturduğu düzlemler ve bu düzlemler arasındaki dihedral açılar gibi moleküler yapıyı tanımlayan bilgileri elde edebiliriz.

1.1. Araştırmanın Amacı ve Önemi

Nikotinamid (NA) nikotinic asitin bir formu olup bu vitaminin eksikliği pellagra hastalığı olarak bilinen vücuttan bakır kaybına yol açar. Pellagra hastalığına yakalananlar yüksek düzeyde serum ve üriner bakır düzeyleri gösterirler [1]. NA halkası, nikotinamid adenin dinükleotid (NAD) ve bunun fosfatı (NADP)'nın reaktif kısmı olup NAD ve NADP pekçok biyolojik oksidasyon-indirgeme reaksiyonunda ana elektron taşıyıcılarıdır [2]. Nikotinic asit türevi N, N-dietilnikotinamid (DNA) ise önemli bir nefes açıcıdır [3].

Biyokimyasal moleküllerin geçiş serisi metal (Co^{II} , Zn^{II} ve Mn^{II}) kompleksleri, biyolojik sistemlerde potansiyel uygulamalarıyla ilginç fiziksel ve / veya kimyasal özellikler gösterirler [4].

4-Aminobenzoik asit gibi bazı benzoik asit türevleri, koordinasyon modlarındaki değişiklikler nedeniyle iki fonksiyonlu organik ligandlar olarak koordinasyon kimyasında geniş ölçüde rapor edilmişlerdir [5-7].

Benzoik asit türevlerinin geçiş serisi metal komplekslerinde arilkarboksilat iyonunun yapı-fonksiyon-koordinasyon ilişkileri benzen halkasındaki süstitüent gruplarının doğalarına ve konumlarına, ilave ligand moleküllerin veya çözücülerin doğalarına ve sentez sıcaklıkları ile pH değerlerine bağlı olarak değişebilirler [8-11]. Su molekülleri yerine piridin ve türevleri kullanıldığı zaman yapı tamamıyla farklıdır [12].

Benzoat ligandları geçiş serisi metallerine oksijen atomları aracılığıyla tek dişli veya çift dişli olarak bağlanabilirken nikotinamid ligandları geçiş serisi metallerine sadece piridin azot atomları aracılığıyla tek dişli olarak bağlanırlar [13].

Bu tez çalışmasında NA ve / veya benzoat ligandları içeren geçiş serisi metal (Co^{II} , Zn^{II} ve Mn^{II}) komplekslerinin tek kristal yapı analizleri, NA ve/veya benzoat gruplarının ligand özelliklerini saptamak ve elde edilen sonuçları daha önce rapor edilenlerle karşılaştırmak amacıyla yapılmıştır.

1.2. Araştırmanın Yöntemi

Bu tez çalışması sırasında kullanılan tek kristallerin tümü Kafkas Üniversitesi, Kimya Bölümünde sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin tek kristal kırınım verileri Aksaray Üniversitesi, Bilimsel ve Teknolojik Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde bulunan Bruker SMART BREEZE CCD Difraktometresiyle toplanmıştır. Toplanan şiddet verileri SHELXS-97 [14] programıyla değerlendirilerek bileşiklerin molekül yapıları çözülmüştür. Bu yapıların arıtımı için ise SHELXL-97 [14] programı kullanılmıştır. Moleküler diyagramlar Ortep 3 [15] programıyla çizilmiştir. PARST [16] ve PLATON [17] programlarıyla molekül ve kristal yapıları aydınlatılan bileşiklerin olası dihedral açıları, hidrojen bağları, C-H... π ve π ... π etkileşimleri araştırılmıştır.

2. X-IŞINI KIRINIMI

2.1. X-ışını Kırınımı ve Bragg Yasası

Max von Laue 1912'de X-ışınlarının kristaller tarafından kırınıma uğradığını göstermiştir. Aynı yıllarda Bragg ve oğlu tarafından bu teknik geliştirilmiştir. Laue, kristallerde X-ışını kırınımının oluşması için: a) kristallerin, X-ışını için saçılma merkezleri gibi hareket eden düzenli aralıklara sahip atomlardan oluşması; b) X-ışınlarının kristallerdeki atomlar arası uzaklığa eşit dalga boyunda elektromanyetik dalgalar olması gerektiğini öngörmüştür [18]. Laue, kristalin üç boyutlu kırınım kafesi gibi davrandığı fikrini benimserken Bragg ve oğlu, kristalleri yansıtma düzlemleri gibi davranan atomların katmanlarını ya da düzlemlerini içerdiğini düşünmüşlerdir. Güçlü yansıyan ışınlar, ardışık düzlemler takımından gelen yansımalar arasındaki yol farkları dalga boylarının tam katlarına eşit olduğu zaman üretilmektedir [19].

2.1.1. Bragg Yasası

Düzlemlerarası uzaklık (d), üst ve alt düzlemlerden yansıyan ışınlar için yol farkını belirler. Şekil 2.1.a'da yol farkının $2d \sin \theta$ olduğu gösterilmiştir. Üst ve alt düzlemlerden yansıyan ışınlar için yol uzunluğu farkı bir dalga boyuna eşit olursa yapıcı dalga girişimi oluşur. Buradan Bragg eşitliği,

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

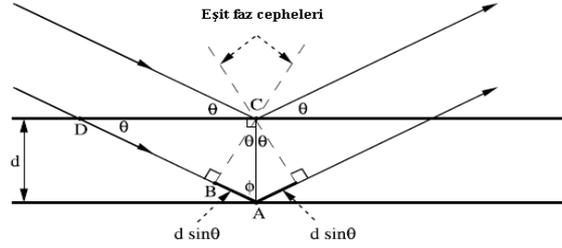
ile verilir. Burada λ X-ışının dalga boyu, n (yansıma veya kırınım derecesi) tamsayı, θ Bragg açısıdır. Bragg yasasının hkl Miller indisleriyle ilişkisi,

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

şeklinde gösterilir. n normal olarak örgü düzlemi sembolü içine dahil edilir. Yani,

$$\lambda = 2 \left(\frac{d_{hkl}}{n} \right) \sin \theta = 2 d_{nh \ nk \ nl} \sin \theta$$

$nh \ nk \ nl$, d_{hkl}/n yansıyan düzlemlerin aralığı için Laue indisleridir [19, 20].



Şekil 2.1. Düzenli olan durum için Bragg yasası [20].

2.2.Kırınım Demetlerinin Şiddetlerini Etkileyen Faktörler

Analiz edilebilen kırınımına uğrayan ışınların şiddeti, I , birim hücredeki atomların yerlerini verir. Bir kristalin hkl Miller indislerine sahip düzleminden kırınan X-ışınlarının şiddeti,

$$I(hkl) = K \cdot L \cdot p \cdot T \cdot A \cdot |F(hkl)|^2$$

ile verilir. Burada L Lorenzt faktörü, p kutuplanma (polarizasyon) faktörü, K skala faktörü, T sıcaklık faktörü, A soğurma faktörü ve $|F(hkl)|$ yapı faktörü genliğidir [21].

2.2.1. Yapı Faktörü

Bir kristal kendini tekrar eden ve atom dağılımları aynı olan birim hücrelerden oluşur. Bu kristalin bir birim hücreğine X-ışını gönderildiğinde hücre içinde bulunan atomların her birinden ayrı bir kırınım oluşur. Bu nedenle her atomun kendilerine ait ayrı atomik saçılma faktörleri (f) bulunur. Oluşan tüm kırınım dalgaları arasında faz veya yol farkları oluşur. Bunlar toplanarak birim hücredeki saçılmayı ifade eden yapı faktörü, $F(hkl)$, elde edilir. $F(hkl)$, sadece hkl indisli yansıyan düzlemde saçılan genlikleri değil, aynı zamanda saçılan dalganın faz açısını da içermelidir [19]. Bir h , k , l yansıması için yapı faktörü,

$$F(hkl) = |F(hkl)| e^{i\phi(hkl)} = \sum_{j=1}^N f_{j,\theta} \exp[2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)]$$

ile ifade edilir. Burada $|F(hkl)|$ birim hücreden saçılan dalganın genliği, $\phi(hkl)$ faz açısı, N atom sayısı olup atomik saçılma faktörü, $f_{j,\theta}$, j . atom için Bragg açısına, θ 'ya, bağlıdır. Yapı faktörü boyutsuz bir skaler büyüklüktür. Atomik koordinatlar kesirsel değerlerdir ve birim hücrenin boyutundan bağımsızdır [21]. Yapı faktörü, karmaşık bir sayı olarak da tanımlanabilir. Bu nedenle yapı faktörü,

$$F(hkl) = A(hkl) + iB(hkl)$$

şeklinde yazılabilir. Burada sanal ve gerçek bileşenler,

$$A(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)$$

ve

$$B(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j \sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)$$

olarak tanımlanır [20].

Kristal yapının belirlenmesinde karşılaşılan sorunlardan birisi uzay grubunun simetri merkezinin olup olmadığıdır. Simetri merkezi olan bir yapının birim hücresinde N tane atom varsa, bu durumda kesirsel koordinatları (xyz) ve faz açısı + ϕ olan her atom için, kesirsel koordinatları ($\bar{x}\bar{y}\bar{z}$) ve faz açısı - ϕ ile orijinin karşı tarafında simetrik bir başka atom daha olacaktır. Bu atomların yapı faktörünün gerçek bileşeni,

$$\begin{aligned} A'(hkl) &= \sum_{j=1}^{N/2} f_j [\cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) + \cos 2\pi(-hx_j - ky_j - lz_j)] \\ &= 2 \sum_{j=1}^{N/2} f_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \end{aligned}$$

şeklinde elde edilir. Burada j, simetri merkezi ile ilgisi olmayan birim hücredeki N / 2 tane atom üzerinden yapılan toplamadır. Yapı faktörünün sanal bileşeni ise,

$$B'(hkl) = \sum_{j=1}^{N/2} f_j [\sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) + \sin 2\pi(-hx_j - ky_j - lz_j)] = 0$$

şeklindedir. Yukarıdaki eşitliklere, herhangi ϕ faz açısı için $\cos(-\phi) = \cos \phi$ ve $\sin(-\phi) = -\sin \phi$ özdeşliklerinden yararlanılarak ulaşılmıştır. Bu durumda yapı faktörü,

$$A'(hkl) = F(hkl)$$

olup ve $\phi(hkl)$, 0 ya da π değerlerini alabilir. Bu nedenle faz açısı, $|F(hkl)|$ 'ye pozitif ya da negatif bir işaret olarak eklenir. Merkezi simetrideki yansımanın işareti $s(hkl)$ 'yi kullanılarak yapı faktörü,

$$F(hkl) = s(hkl)|F(hkl)|$$

şeklinde yazılabilir [22].

2.2.2. Lorentz faktörü

Difraktometre yönteminde, kristalin dönmesi sırasında tüm ters örgü noktaları, Ewald yansıma küresinden farklı sürelerde geçer. Bu nedenle Lorentz faktörü kullanılarak bir Bragg yansımasının yansıma küresinin yüzeyinden geçmesi için gereken süre hesaplanır. Zaman ne kadar uzun olursa, şiddet o kadar yüksek olur. Lorentz faktörü (L), kırınım geometrisine ve saçılma açısına bağlıdır ve difraktometre yöntemi için,

$$L = \frac{1}{\sin 2\theta}$$

ifadesi ile tanımlanır [21, 22].

2.2.3. Kutuplanma (polarizasyon) faktörü

Normal olarak X-ışını tüpünden çıkan X-ışını demeti kutuplanmamıştır. X-ışınları, kristal düzlemi üzerinden yansyarak kısmen kutuplanırlar ve Bragg yansımasının şiddetini azaltırlar. Gelen X-ışınları içerisindeki elektrik alan vektörleri, kristalde herhangi bir yönde yayılabilirler. Saçılma düzlemi yüzeyine paralel olan elektrik alan vektörü ($\pi / 2$) – 2θ açısıyla yansırken, bu düzleme dik olan elektrik alan vektörü ise $\pi / 2$ açısıyla soğurulur. Bununla beraber, şiddet genliğin karesiyle orantılıdır. Böylece kutuplanma faktörü,

$$p = \left\{ \sin^2 \left(\frac{\pi}{2} \right) + \sin^2 \left[\left(\frac{\pi}{2} \right) - 2\theta \right] \right\} / 2 = (1 + \cos^2 2\theta) / 2$$

ifadesi şeklinde elde edilir. Kutuplanma faktörü, gelen X-ışınının kutuplanma durumuna ve kırınan ışının saçılma açısına bağlıdır [21, 23, 24].

Lorentz faktörü (L) ve kutuplanma faktörü (p) geometrik faktörler olduğundan genellikle tek bir L_p faktörü olarak birleştirilir. L_p faktörü,

$$L_p = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \sin 2\theta}$$

ile verilir. Ölçülen elektrik alan (E), $(L_p)^{-1}$ ile çarpılır. L aletin geometrisine bağlıken kristal yansıtıyorsa p sadece θ 'ya bağlıdır [25].

2.2.4. Soğurma faktörü (A)

X-ışınları bir materyalden geçtiğinde şiddetleri, bir kısmı atomlar tarafından soğurmayla zayıflarken diğer kısmı hiçbir etkileşme yapmadan kristalden geçerler. Gelen ve kırınan ışınlar, farklı yansımalar için kristalde farklı ortalama yol uzunluklarına sahip oldukları için soğurmada önemli bir problem oluştururlar. Sonuç olarak, bu yansımalar soğurmada farklı derecede etkilenirler ve gözlemlenen yoğunluklarda sistematik bir hata oluşurlar.

Kristalin şekli tam olarak biliniyorsa, bu etki için hesaplanmış bir düzeltme yapmak mümkündür [23]. İndirgenmiş soğurma faktörü (A),

$$A = \frac{1}{V} \int e^{-\mu L} dv$$

ile verilir. Burada V birim hücrenin hacmi, μ lineer soğurma katsayısı, L du hacimden kırılan ışının kristaldeki yol uzunluğu ve v kristalin hacmidir. Gözlenen toplam elektrik alan (E), teorik değeri elde etmek için $A^* = A^{-1}$ ile çarpılmalıdır. A'nın, basit geometrik formlar dışında hesaplanması zordur. Eğer kristalin şekli yeterli doğrulukta belirlenirse bilgisayarla hesaplanabilir [25].

2.2.5. Sıcaklık faktörü

Katıdaki atomlar, sıcaklıkla artan bir genlikle denge konumlarında titreşirler. Bu titreşimin sonucu olarak koherent saçılma için genlik, titreşen atom için olasılık dağılımının Fourier dönüşümü ile saptanır. Bu genlik sıcaklık faktörü olarak bilinir. Koherent saçılmanın şiddetindeki azalmaya, termal dağınık saçılma eşlik eder. Gelen ve kırılan demetler arasındaki faz ilişkisi termal dalgaya göre değiştirilir [26]. Termal etkilerin atomik saçılma faktörü ile ilişkisi,

$$f = f_0 e^{-B(\sin^2 \theta) / \lambda^2}$$

ile verilir. Burada $B = 8 \pi^2 \bar{u}^2$ izotropik sıcaklık faktörü, \bar{u}^2 atomik titreşim genliğinin kare ortalamasıdır [23].

2.2.6. Skala faktörü

Skala faktörü, K, kristalin büyüklüğüne, ışın şiddetine ve birkaç temel sabite bağlıdır. Normal olarak herhangi verilen ölçümler dizisi için sabittir. Kesin değeri sadece |F|'lerin mutlak büyüklükleri istendiği zaman önemlidir. Genellikle, bu terim veri indirgeme hesaplarında kullanılır ve hesaplanmış yapı faktörü genlikleri, |F_c|, elde edilir. Skala faktörünü F_c ve F_o cinsinden yazarsak,

$$|F_c| = K^2 |F_o| = \sqrt{I_{hkl} / Lp}$$

elde edilir. Burada |F_o| ölçülen, |F_c| hesaplanan yapı faktörü genlikleridir. Yapı analizi sırasında K'nın basit hesabı,

$$K = \frac{\sum_{hkl} |F_c|}{\sum_{hkl} |F_o|}$$

ile yapılır. Toplamlar F_o ve F_c'nin mevcut olan tüm verilerini içerir. Normal olarak K en küçük kareler arıtımında ayarlanır [22, 23].

2.3. Kristal Yapılar

2.3.1. Giriş

İdeal kristal; atom, molekül veya iyonların üç boyutlu uzayda periyodik olarak düzenlenmiş halidir. X-ışınları kristaldeki atomlar arasındaki uzaklıkla kıyaslanabilir dalga boyuna sahiptir. Böylece bir kristal, iç düzenliliğinden dolayı x-ışınları için üç boyutlu bir kırınım ağı gibi davranır. Oluşan x-ışını kırınımıyla moleküllerin yapısı hakkında bilgi edinebilir [21].

2.3.2. Nokta Grupları ve Uzay Grupları

Nokta grupları kristalleri tanımlarken, uzay grupları kristallerdeki atomik düzenlemeleri tanımlar [21]. Eğer kristallerin yüzeyleri ideal bir katı şekli tanımlayan düzlemler olarak düşünülürse, kristal yüzeyleri, örgülerde bulunan simetri operatörleri (dönme eksenleri, yansıma, dönme-terslenme eksenleri) ile ilgilidir. Bu nedenle, kristaller, yüzeyleri ile ilgili simetri işlemleri grubuna göre sınıflandırılabilirler. Bu grupların her biri nokta grubu olarak bilinir. 32 nokta grubu bulunmaktadır [23]. Nokta gruplarının simetrilerine ek olarak öteleme simetrisinin de (vida eksenleri ve kayma düzlemleri) olduğu 14 Bravais kristal örgüsünün birleşimiyle 230 uzay grubu elde edilir. Bir kristalin uzay grubunun tespiti, birim hücrenin içerisindeki bazı simetriyi açığa çıkarmasından dolayı önemlidir. Ayrıca uzay grubu tespiti, desenin farklı bölgelerinin (ve kristaldeki atomik düzenlenmenin) aynı olduğu bilindiğinde kırınım deseninin analizini basitleştirir [21].

3. KRİSTAL YAPI ANALİZİ

3.1. Kristal Yapının Çözümü

3.1.1. Faz Sorunu ve Elektron Yoğunluğu

Gözlenen yapı genliklerinden hesaplanan elektron yoğunluğu bir kristalin birim hücresindeki atomların dağılımını gösterir. Hacmi V_c olan bir birim hücrede x, y, z noktasındaki elektron yoğunluğu,

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V_c} \sum_{\text{tüm hkl}} \sum_{hkl}^{\infty} F(hkl) \exp [-2\pi i(hx+ky+lz)]$$

ile verilir. Burada $F(hkl)$ yapı faktörü ve h, k, l Miller indisleridir. Toplamlar h, k ve l indislerinin tüm değerleri üzerinden alınmıştır. Bu nedenle, her Bragg yansımasının hkl'ye ek olarak, tüm indislere karşılık gelen -h, -k, -l karşıt işaretleri vardır. Her terimin

büyüklüğü, $(A(hkl), B(hkl), \cos$ ve $\sin)$, genellikle indisleri hkl olan bir Bragg yansıması için $-h, -k, -l$ indisleri ile aynıdır. Yani Friedel yasası sağlandığında elektron yoğunluğu,

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V_c} \sum_{\text{tüm } hkl} \sum_{-\infty}^{\infty} |F(hkl)| \cos [2\pi(hx+ky+lz) - \phi(hkl)]$$

ile verilir. Eğer her bir h, k ve l için yapı faktörü genliğini $|F(hkl)|$ ve fazını $\phi(hkl)$ bilirse, x, y ve z 'nin tüm değerleri için $\rho(x,y,z)$ hesaplanabilir. Aynı zamanda elde edilen değerlerle üç boyutlu bir elektron yoğunluğu haritası çizilebilir. Daha sonra, atom çekirdeğinin pik merkezlerinde olduğu varsayılırsa tüm yapı bilinir. Doğrudan deneysel ölçümlerden sadece yapı faktörü genlikleri $|F(hkl)|$ bulunurken faz açıları $\phi(hkl)$ bulunamaz. Buna faz sorunu denir. Genellikle, $\phi(hkl)$ değerleri, ya uygun deneme yapılarından hesaplanan $A(hkl)$ ve $B(hkl)$ değerlerinden ya da tamamen analitik yöntemler kullanılarak türetilmelidir. Uygulamada, elektron yoğunluğu haritaları için tahminler, deneysel olarak gözlemlenen $|F(hkl)|$ değerleri ve hesaplanan $\phi(hkl)$ değerleri ile hesaplanabilir. Deneme yapısı çok hatalı değilse, harita doğru elektron yoğunluğu haritasının anlamlı bir gösterimidir ve yapı, gözlemlenen ve hesaplanan $|F(hkl)|$ değerlerinin en iyi formunu elde etmek için arıtılabilir.

Güvenilirlik indeksi R , bir yapı belirlenmesindeki doğruluk derecesinin bir ölçüsüdür. Bunun için deneysel olarak gözlemlenen yapı faktörü genliklerinin önerilen bir deneme yapısı için hesaplanan değerlerle ne kadar uyum gösterdiği hesaplanır. Güvenilirlik indeksi,

$$R = \frac{\sum (|F_o| - |F_c|)}{\sum (|F_o|)}$$

ile verilir. Deneme yapısı doğru yapıya yakınsa arıtım devam ettikçe R değeri düşer. Küçük moleküllerin güvenilir şekilde belirlenmiş yapıları için R değeri 0.02-0.06 aralığındadır. Arıtılabilir bir deneme yapısının R değeri 0.25 ile 0.35 arasında veya biraz daha yüksek olabilir. Bu da doğru yapı çözümüne yaklaşıldığını gösterir. Eğer ağır bir atom mevcutsa, R 'nin başlangıç deneme değeri daha düşük olabilir. Çünkü bu atomun konumu genellikle erken bir aşamada kabul edilebilir derecede iyi belirlenebilir ve normalde ağır atom saçılmaya hakim olur [21].

3.1.2. Direkt Metotlar

Direkt metotların geliştirilmesi iki önemli kaynağa dayanmaktadır. Bunlardan biri, Bragg yansımalarının şiddetleri, atomları temsil eden piklerin birbirinden (atomiklik ilkesi) iyi bir

şekilde ayrıldıkları zaman yapı bilgisini içermesidir. Diğeri ise elektron yoğunluğu pozitif olmalıdır (pozitiflik ilkesi).

Direkt metotlar, X-ışını kırınım desenindeki şiddetlerden yararlanarak faz bilgisine ulaşılır. Bu fazlar, atomik pikleri ve pozitif elektron yoğunluğunu verecek şekilde sınırlanır. Bu da direkt metotların, atomiklik ve pozitiflik ilkeleri nedeniyle yoğunluk dalgalarının faz açılarındaki kontrolü matematiksel bir problem olarak görülebileceği anlamına gelir.

Simetri merkezi ve simetri merkezi olmayan yapılarda Bragg yansımalarının olası faz açılarındaki sınırlamalar vardır. Bu, elektron yoğunluğundaki kısıtlamalardan kaynaklanmaktadır ve bu birim hücre boyunca negatif olmamalıdır. Buna ek olarak ayrı ve yaklaşık küresel pikler (atomlar) içermelidir.

Elektron yoğunluğunun pozitiflik ilkesi üç boyuta kadar genişletilebilir. David Sayre, özdeş atomlardan oluşan bir kristal içindeki $\rho(r)$ ve $\rho^2(r)$ fonksiyonlarının görünüş açısından benzer olduklarını belirtmiştir. Bu iki fonksiyon arasındaki ilişkinin ve bunların Fourier dönüşümlerinin analizlerinden yola çıkılarak,

$$\sum_K \sum_L \sum_M F(K)F(H-K) = V sF(H)$$

bağıntısı elde edilmiş ve buna Sayre denklemi denmiştir. Burada $H = h, k, l$; V birim hücrenin hacmi, $K = h', k', l'$; s hkl Bragg yansımasının işareti olup toplamlar tüm K değerlerinin üzerinden alınır. Simetri merkezli bir yapıda Bragg yansımalarıyla ilişkili üç şiddet için işaretler arasındaki ilişki,

$$sF(H) \approx sF(K) sF(H+K)$$

şeklindedir. Burada sF F 'nin işareti, $H + K = h + h', k + k', l + l'$, F yapı faktörü ya da E normalize yapı faktörü değeridir. Bu tür ilişkilerden hemen hemen tüm güçlü Bragg yansımaları için fazlar türetmek ve sonuç olarak oluşan elektron yoğunluğu haritasından yapının bir yaklaşımını sağlamak mümkündür. Simetri merkezi olmayan yapılar için de benzer yöntemler mevcuttur [21].

3.1.3. Patterson Metodu

Patterson metodu, ağır atom bulunan moleküllerin üç boyutlu yapılarını çözmek için kullanılır. Bunun yanı sıra, direkt yöntemlerle çözülemeyen yapılar için Patterson metodu kullanılabilir. Patterson metodu, yalnızca her kırınım demetinin indislerinin (h, k, l) ve yapı faktörü genliği, $|F(hkl)|^2$, değerlerinin gerekli olduğu bir Fourier serisini içerir. Bu nicelikler doğrudan Bragg yansımalarının yönlerinin ve şiddetlerinin deneysel ölçümleri ile

elde edilebilir. Bu durumda Patterson haritasındaki pikler, orijindeki vektörlerin kristaldeki atomlar arasındaki vektörlerle yön ve büyüklüğüne çok benzer olduğu noktalarda ortaya çıkar. Çünkü yapı faktörü genliğinin değerleri fazdan bağımsızdır ve doğrudan ölçülen şiddetlerden türetilir.

Düzenli olarak tekrar eden bir hücre için x noktasındaki bir boyutlu elektron yoğunluğu dağılım haritası $\rho(x)$,

$$\rho(x) = \frac{1}{a} \sum_{\text{tüm } h} F(h) \exp(-2\pi i h x)$$

ile verilir. Burada a birim hücrenin uzunluğudur. Patterson, $\rho(x) dx$ 'e eşit bir ağırlık ile x noktası etrafındaki ağırlık dağılımını (WD) tanımlamıştır. x ile $x + dx$ arasındaki aralıktaki saçılma materyalinin toplam miktarı,

$$WD = \rho(x+u)\rho(x)dx$$

ile verilir. Burada, $\rho(x+u)$, $x+u$ noktasındaki elektron yoğunluğudur.

Ağırlık dağılımının değerleri, u sabit tutularak hücredeki x 'in tüm değerleri üzerinden integral alınarak toplanırsa yoğunluğun ortalama ağırlık dağılımı $P(u)$,

$$P(u) = a \int_0^1 \rho(x)\rho(x+u)dx = \frac{1}{a} \int_0^1 \left[\sum_{\text{tüm } h} F(h)e^{-2\pi i h x} \right] \left[\sum_{\text{tüm } h'} F(h')e^{-2\pi i h'(x+u)} \right] dx$$

elde edilir. İntegralin üst limiti kesirsel koordinatların kullanımına uygun olarak düzeltilmiştir. Elektron yoğunluğu ifadesi $P(u)$ 'da yerine yazılmıştır. $h = -h'$ olduğu zaman eksponansiyelin özelliğinden integral yok olur ve Patterson fonksiyonu

$$P(u) = \frac{1}{a} \sum_{\text{tüm } h} F(h)F(-h) \exp(2\pi i h u) = \frac{1}{a} \sum_{\text{tüm } h} |F(h)|^2 \exp(2\pi i h u)$$

bağıntısı ile verilir. Burada $a(\bar{h}) = -a(h)$ olmasından dolayı $F(h)F(-h) = |F|^2 e^{ia} e^{-ia} = |F|^2$ elde edilir. 3-boyutlu durum için hücredeki koordinat sistemleri u, v, w ise Patterson fonksiyonu,

$$P(u, v, w) = V_c \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \rho(x, y, z)\rho(x+u, y+v, z+w) dx dy dz$$

ifadesiyle gösterilir. Burada V_c birim hücrenin hacmidir. $\rho(x)$ 'in değerleri yerine konulup integral alındığında birçok terim sıfır olur. Buradan,

$$P(u, v, w) = \frac{1}{V_c} \sum_{\text{tüm } h, k, l} |F(hkl)|^2 \exp[2\pi i (hu + kv + lw)]$$

elde edilir. Bu fonksiyonu daha sadeleştirmek için $|F|^2(hkl) = |F|^2(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ ve $e^{i\theta} = \cos\theta + i \sin\theta$ eşitliklerinden yararlanarak Patterson fonksiyonu,

$$P(u, v, w) = \frac{1}{V_c} \sum_{\text{tüm } h, k, l} \sum |F(hkl)|^2 \cos 2\pi(hu + kv + lw)$$

şeklinde elde edilir. Verilen bir kristal yapı için bir tane Patterson fonksiyonu vardır. Bu nedenle buna vektör haritası da denir [21].

Patterson haritasında oluşan pikler atomların konumlarını değil atom çiftleri arasındaki vektörleri gösterir [27]. Birim hücrede N tane bağımsız atom varsa Patterson haritasında N^2 tane atomlar arası vektör pikleri oluşur. Bu piklerin N tanesi orijinde bulunur ve şiddetli bir pik verir. Patterson haritası simetri merkezi olduğu için haritada $(N^2 - N) / 2$ tane bağımsız vektör vardır. N büyük olduğunda Patterson haritasındaki $(N^2 - N) / 2$ tane vektör pikleri mutlaka birbirinin üzerine binerler. Çünkü bunlar, atom pikleri ile yaklaşık olarak aynı genişliğe sahiptirler ve yapının N atomları tarafından işgal edilen eşit bir hacimde yer alırlar [21, 28].

3.2. Kristal Yapının Arıtımı

Hem Patterson hem de direkt metotlarla elde edilen yapısal modellerde yapıdaki çoğu atomun konumları yaklaşık olarak belirlendiğinde yapı arıtımına başlanır. Arıtım işleminde, atomik parametreler sistematik olarak değiştirilir. Böylece önerilen deneme yapısı için hesaplanan yapı faktörü genlikleri ile ölçülen yapı faktörü genliklerinin uyumlu olması sağlanır. Fourier sentezi ve en küçük kareler metodu en genel arıtım teknikleridir.

3.2.1. Fourier Metotları

Fourier metotları, yapıdaki bazı atomların bulunmasından sonra geri kalan atomların bulunması için kullanılan bir yöntemdir. Deneme yapısının çoğu veya hepsi biliniyorsa normal elektron yoğunluk haritası yerine fark Fourier haritası hesaplanır. Fark Fourier haritaları için hesaplamalarda kullanılan katsayılar ölçülen ve hesaplanan yapı faktörlerinin farkıdır, $(|F_o| - |F_c|)$, ve faz açıları deneme yapısı için hesaplanan katsayılardır.

Bir Fourier serisiyle hesaplanan $F_c(hkl)$ katsayısı için hesaplanan elektron yoğunluğu,

$$\rho_c(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_c(hkl) e^{-2\pi i(hx + ky + lz)}$$

ile verilir. Bu eşitlik verilen yapıdaki atomların konumlarında maksimum olur. Katsayısı $F_o(hkl) = |F_o(hkl)| \exp(i \phi_g)$ olan (ϕ_g gerçek faz) bir seri için ölçülen elektron yoğunluğu,

$$\rho_o(x,y,z)=\frac{1}{V}\sum_h\sum_k\sum_l F_o(hkl)e^{-2\pi i(hx+ky+lz)}$$

ile gerçek yapı tanımlanır. Gerçek yapıdan deneme yapısının ne kadar saptığını görmek için, fark serisinden,

$$\Delta\rho(x,y,z)=\rho_o(x,y,z)-\rho_c(x,y,z)=\frac{1}{V}\sum_h\sum_k\sum_l [F_o(hkl)-F_c(hkl)]e^{-2\pi i(hx+ky+lz)}$$

hesaplanır. ϕ_g değeri bilinmediği için $\phi_g \approx \phi_{hkl}^c$ (ϕ_{hkl}^c hesaplanan faz) olarak kabul edilir. Bu durumda eşitlik yapı faktörü genlikleri cinsinden yazıldığında,

$$\Delta\rho(x,y,z)=\frac{1}{V}\sum_h\sum_k\sum_l [|F_o(hkl)|-|F_c(hkl)|]e^{-2\pi i(hx+ky+lz)+i\phi_{hkl}^c}$$

şeklinde olacaktır. Eğer yapıda bir atom kayıpsa $\rho_c(x,y,z)$ ilgili konumda sıfır olurken $\rho_o(x,y,z)$ maksimum olur. Fark Fourier sentezinde de aynı konumda bir pik oluşur. Bununla birlikte, $\rho_o(x,y,z) \approx \rho_c(x,y,z)$ ise yapıdaki doğru atomların konumlarında fark Fourier sentezi sıfır olur.

Fark Fourier sentezi yapıdaki hataları açık bir şekilde gösterir ve arıtım için temel olarak kullanılabilir. Fourier haritasındaki bir alanda bir tepe veya çukura katkıda bulunan birçok ($|F_o| - |F_c|$) değerlerinin varlığı, yapıda bazı hataların olduğunu gösterir. Yapı iyi arıtılmışsa düz bir fark Fourier haritası elde edilir. Bu durumda ölçülen ve hesaplanan yapı genliklerinin değerleri yaklaşık olarak eşittir. Böylece $|F_o| - |F_c|$ değeri iyi bir uyum gösterir ve düşük bir güvenilirlik indeksi (R) elde edilir [21, 28].

3.2.2. En Küçük Kareler Metodu

Yapı modelinden elde edilen ölçülen veriler ile hesaplanan veriler arasındaki en iyi uyumu elde etmek için skala faktörünün ve birim hücredeki atomların konum ve sıcaklık parametrelerinin ayarlanması gerekir [22]. Bunun için deneysel verilerle hesaplanan veriler arasındaki sapmaların karelerinin toplamının minimum olması sağlanır.

En küçük kareler metodu, ölçülen kırınım şiddetlerini hesaplananlarınkine benzer hale getirmek için kullanılır. Yansıma şiddet verilerinin tümü aynı hassaslıkla ölçülemez. Bu nedenle ölçülen şiddetler, ölçümün kesinliği (standart sapmanın karesi) ile ters orantılı olan bir ağırlık faktörüyle, $w(hkl)$, çarpılır. Yapının doğru çözümü için,

$$Q=\sum w(hkl)[\Delta|F(hkl)|]^2$$

eşitliğinin minimum değerini verecek en uygun parametreler kullanılır. Burada $\Delta|F(hkl)|$ ölçülen ve hesaplanan yapı faktörlerinin farkı ($|F_o| - |F_c|$), $[w(hkl)]^{-1}$ deneysel $|F_o(hkl)|^2$ değerinin standart sapması ve tüm bağımsız kırınım maksimumları üzerinden toplama yapılır. Q'nun küçültülmesinde kullanılan değişken parametreler; normal olarak deneysel gözlemler için toplam skala faktörünü, her atom için x, y ve z atomik konum parametrelerini ve her atom için atomik yer değiştirme parametrelerini içerir. Düzensizlik olduğu durumda doluluk faktörleri, seçilen atomlar için arıtılabilir. Genel bir durum için N tane bağımsız atomlu bir yapı, $(9N + 1)$ parametre ile arıtılır.

Arıtılacak parametrelerin toplam sayısı p ise, Q eşitliğinin minimizasyonu için bu her bir parametreye göre Q'nun türevleri sıfıra eşitlenmelidir. Böylece p tane bağımsız eşitlik elde edilir. Ölçülenlerin sayısı (m), değişken sayısından daha büyük olmalıdır. Bu durumda, Q eşitliğinden elde edilen eşitlikler büyük ölçüde belirlenir [21].

Bir yapının doğruluğunu anlamak için dikkat edilen kriterlerden biri olan $|F|$ 'ye dayalı ağırlıklı güvenilirlik faktörü,

$$wR_1 = \frac{\sum [w(|F_o| - |F_c|)]^2}{\sum w|F_o|^2}$$

ile verilir. F^2 'ye dayalı ağırlıklı güvenilirlik faktörü ise,

$$wR_2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]^2}{\sum w[F_o^2]^2} \right\}^{1/2}$$

ile verilir. wR_2 , wR_1 'den daha büyüktür. Bunun yanı sıra ölçülen yapı faktörüyle hesaplanan yapı faktörü arasındaki uyumun ne kadar iyi olduğunu gösteren F^2 'ye dayalı uyum derecesi (Goff, S),

$$Goff = S = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]^2}{n-p} \right\}^{1/2}$$

ile verilir. Burada n yansıma sayısı, p arıtılan parametrelerin toplam sayısıdır. S, 1.0'e yaklaştıkça uyumda o kadar artar. SHELXL97'de ağırlık faktörü,

$$w = \frac{1}{\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP}$$

ile verilir. Burada $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$, σ standart sapma, a ve b ise ayarlanabilir parametrelerdir. a ve b'ler seçilirken, yansımaların artan F_c^2 değeri aralıklarıyla gruplandırıldığında S değerinin 1.0'e yakın olmasına dikkat edilir [28].

Bunun yanı sıra, yapının doğru çözüldüğünü anlamak için,

- a) fark Fourier haritasında beklenen elektron yoğunlukları dışında dalgalanma olmamalı,
- b) moleküler geometrideki ve paketlenmedeki anormallikler dikkate alınmalıdır [21].

Kısaca bir kristal yapı analizi,

- a) elde edilen Bragg yansıma şiddet verileri kullanılarak yapının direkt metotlar ya da Patterson metodu ile çözülmesi ve izotropik bir yapı modeli elde edilmesi,
 - b) yapı çözümünde bulunamayan atom veya yanlış yerleştirilen atomların yerini bulmak için fark Fourier metodu ya da en küçük kareler metoduyla yapının izotropik olarak arıtılması,
 - c) yapının anizotropik olarak dönüştürülmesi,
 - d) yapının anizotropik olarak arıtılması,
 - e) eğer düzensiz atomlar varsa düzensiz atomların izotropik hale getirilip arıtılması ve daha sonra anizotropik arıtılması,
 - f) hidrojen atomlarının yerleştirilmesi,
 - g) tüm parametrelerin arıtılması,
- adımlarından oluşur.

3.3. Hidrojen Bağları

Hidrojen atomlarının konumlarını, X-ışını kırınım verisinden yararlanarak saptayabilmek oldukça zordur. X-ışını fotonları, kristalden geçerken kırınım desenine sebep olan kristaldeki elektronlarla etkileşirler. Bu nedenle X-ışını kırınımıyla elektron yoğunluğunu ölçeriz fakat atom ağırlaştıkça ve daha fazla elektrona sahip oldukça kırınım desenindeki etkisi daha da güçlenir. Bu nedenle ağır atomlar bulunduğu zaman hafif atom konumlarını saptamak daha zor olur. Tüm atomların en hafifi hidrojendir ve çekirdekten uzakta bulunan tek bir elektrona sahiptir. Aynı zamanda hidrojen atomlarının düşük elektron yoğunluklarından dolayı X-ışını kırınımı yöntemiyle tam olarak konumlarını tespit etmek oldukça zordur [29].

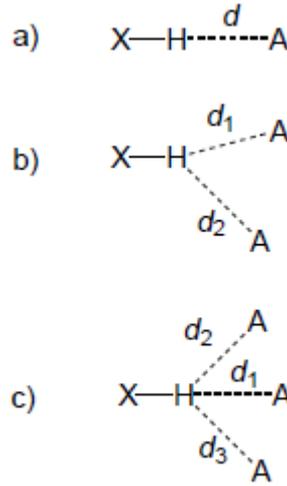
X-ışını kırınımıyla belirlenen hidrojen atom konumları gerçek çekirdek konumlarına karşılık gelmez. Çünkü elektron yoğunluğu önemli ölçüde hidrojen atomunun kovalent olarak bağlı olduğu atoma doğru kaydırılır. Bu nedenle serbestçe arıtılan atomlar için tipik bağ uzunlukları C-H için 0.95 Å civarında, N-H ve O-H için 0.90 Å'dan küçüktür. Gaz fazındaki moleküller için spektroskopik metotlarla ya da nötron kırınımıyla elde edilen

gerçek çekirdekler arası mesafeler için 0.1 Å'dan daha uzundur. Hidrojen bağında, hidrojen atomu yaklaşık olarak $X-H\cdots A$ düzenindeki kovalent şekilde bağlanmış atom ve elektronegatif atom arasında bulunur [30].

3.3.1. Hidrojen Bağının Tanımı

Hidrojen bağı, aynı ya da farklı moleküllerdeki verici (donor) $X-H$ (proton verici) ve alıcı (acceptor) A (proton alıcı) arasında kovalent olmayan, çekici etkileşimdir. Bir kristalde bulunan hidrojen bağı $X - H\cdots A$ şeklinde gösterilir [31].

Basit bir hidrojen atomu, bir vericinin bir alıcı ile etkileşmesiyle oluşur (Şekil 3.1a). Hidrojen bağı uzun menzilli olmasından dolayı bir verici aynı anda iki ve üç alıcı ile etkileşebilir (Şekil 3.1.b,c). Pratikte üç alıcıdan daha fazla hidrojen bağı olabilir fakat gerçekte alıcıların çok yüksek uzaysal yoğunluklarını gerektirdiğinden nadir bulunurlar. Şekil 3.1a'daki $X-H\cdots A$ için iki merkezli hidrojen bağı terimi kullanılabilir. Burada H atomu diğer iki atoma bağlanmıştır ve kendisi merkez gibi sayılamaz. Aynı şekilde, Şekil 3.1b ve 1c'de $X - H\cdots A$ için sırasıyla üç merkezli ve dört merkezli hidrojen bağı denilebilir. Aynı zamanda üç merkezli hidrojen bağına iki kollu (bifurcated) hidrojen bağı, dört merkezli hidrojen bağına ise üç kollu (trifurcated) hidrojen bağı denilebilir [32].

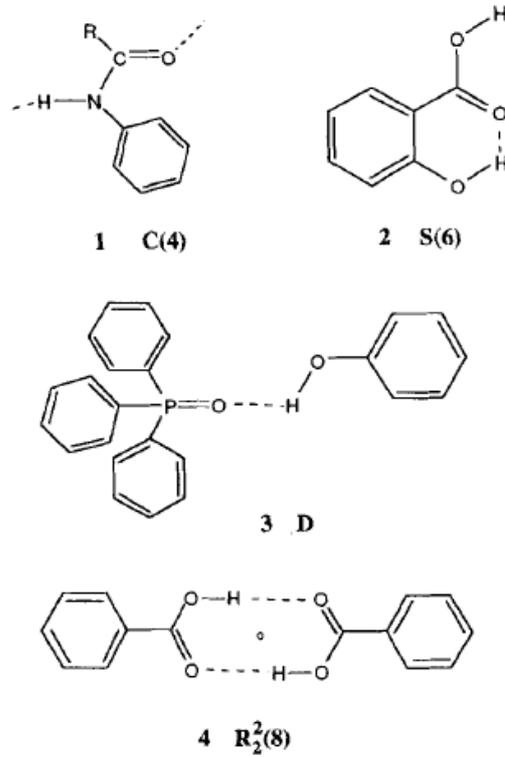


Şekil 3.1. Farklı hidrojen bağı tipleri. a) Bir alıcı (acceptor) ile normal hidrojen bağı b) İki kollu hidrojen bağı c) Üç kollu hidrojen bağı [32].

3.3.2. Hidrojen Bağındaki Desenler: Grafik Set

İlk olarak Etter tarafından tanıtılan grafik set, hidrojen bağ ağlarının analizini yapmak ve paketlenme motiflerini tanımlamak için kullanılır. Hidrojen bağ deseninin grafik set analizi ile hidrojen bağlarının herhangi bir kompleks ağı, dört basit desen kombinasyonuna

indirgenabilir: zincir, halka, öz (molekül içi hidrojen bağları için) ve sonlu (kristal üzerinde yayılmayan desenler için) desenler sırasıyla C, R, S ve D harfleriyle temsil edilir. Bir desenin belirlenmesi için grafik set $G_d^a(n)$ şeklinde tanımlanır. Burada G basit deseni (C, R, S veya D) belirten bir harftir, alt indis d, desendeki hidrojen bağ verici (donor) grupların sayısı, üst indis a, desendeki hidrojen bağ alıcı (acceptor) grupların sayısı ve n, desendeki atomların sayısıdır. Şekil 3.2'de grafik set analizinde kullanılan motiflerin basit desenleri gösterilmektedir. Şekil 3.2.a'da bağlantısı dört atomdan oluşan bir zincir, C(4) olarak belirtilir. Bir alıcı ve bir verici olduğunda alt ve üst indisler yazılmaz. Benzer şekilde, Şekil 3.2.b'deki molekül içi hidrojen bağı, molekül içi desende bulunan altı atom için S(6) olarak belirtilir. Şekil 3.2.c'deki gibi alıcı ve verici, iki veya daha fazla molekül veya iyondan oluşuyorsa, hidrojen bağı tanımı D'dir. Burada bir verici ve bir alıcı vardır ve desen sadece bir tane hidrojen bağı içerir. Bu durumda diğer atomları hesaba katmaya gerek yoktur ve desenin (2) derecesi ihmal edilebilir. Şekil 3.2.d'de ise desende halka vardır. Burada, halkadaki iki hidrojen atomu aynıdır fakat farklı olduğu durumlar da bulunur. Toplam sekiz atom içerir, iki verici ve iki alıcıdan oluşur. Bu nedenle, $R_2^2(8)$ olarak gösterilir. Eğer desen sadece bir tür hidrojen bağı içeriyorsa buna motif denir [31, 33].

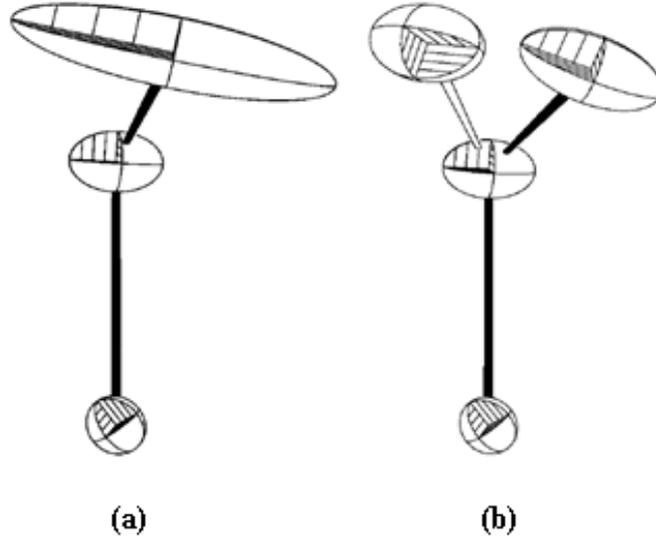


Şekil 3.2. Etter'in grafik set analizindeki temel motif türleri. a) C(4) b) S(6) c) D d) $R_2^2(8)$ motiflerini temsil eder [33].

3.4. Kristaldeki Düzensizlik (Disorder)

Düzensizlik bazı atomların yönelimlerinin farklı birim hücrelerde rastgele değişiklik gösterdiği durumdur. Düzensizlik esas olarak yer değiştirmeli ve konumsal düzensizlik olarak ikiye ayrılır. Yer değiştirmeli düzensizlik, farklı türdeki atomların iki veya daha fazla birim hücredeki aynı konumu işgal ettiği durumu anlatır. Konumsal düzensizlik ise, bir atomun bir konumdan daha fazla yer işgal ettiği durumu anlatır. Konumsal düzensizlik dinamik ve statik düzensizlik olarak ikiye ayrılır. Dinamik düzensizlik atomun tek bir birim hücresinde oluşurken statik düzensizlik atomun farklı birim hücreleri arasında oluşur.

Tek kristalde kırınım deseni elde etmek için kristaldeki tüm moleküllerin uzaysal ortalaması alınır. Normal olarak kristalde düzen baskındır. Bu nedenle, X-ışını kırınımı için koşullar yerine getirilir ve kırınım deseni çözülür. Başlangıçta düzensiz yapının çözümü ve arıtılması zor değildir. Bununla birlikte, anizotropik yer değiştirme parametreleri (ADP) elipsoidler şeklinde olabilir (Şekil 3.3) ve düzensiz atomların yakınında göreceli yüksek artık elektron yoğunluk pikleri ya da boşlukları olabilir.



Şekil 3.3. Etil grubunun düzensizlik yapısı görülmektedir. Düzensizlik modellemesinin a) olmadığı durumu, b) olduğu durumu göstermektedir [29].

Bazı düzensizlikler belli sıcaklıklar altında yok olurlar. Bu da düzensizliğin hareketsiz olması gerekmediğini gösterir. Düşük sıcaklıkta veri toplandığında düzensizlik önlenabilir ya da azaltılabilir. Diğer düzensizlikler sıcaklığa bağlı değildirler ve kristal büyümesi

sırasında oluşurlar. Bu düzensizlikler sıcaklığın düşmesiyle düzensiz kısmın yer değiştirme parametreleri düşer fakat düzensizliğin kendisi etkilenmez [29, 34].

Düzensizlik, piklerin ikinci fark Fourier haritasında görüldüğü durumda belirgin olabilir fakat elipsoidler gerildiği durumda güç algılanabilir. Düzensiz atomların konumları bir elipsoidin iki konumu kapsamasına izin vermek için birbirinden çok uzakken anizotropik yer değiştirme parametresi (ADP) SHELXL programında bir uyarı mesajı oluşturması için yeterince güçlü olmayabilir. Böyle durumlarda, sık sık ikinci konum ya da bazen her iki konum için artık elektron yoğunluk piklerinin koordinatları kullanılabilir. Bu pikler SHELXL programı tarafından Q pikleri olarak listelenir ve “.res” dosyasının en altında bulunabilir.

Düzensizlik arıtımı için SHELXL programının göreceli dolulukla birlikte her atom için iki atom koordinatının bilinmesi gerekir. Göreceli doluluklar verilebilir ya da arıtılabilir. Düzensizliklerin başlangıçta izotropik olarak arıtılması daha iyidir. Çünkü anizotropik yer değiştirme parametreleri ortaya çıkabilecek atom konumlarını bulmayı zorlaştıran düzensizliği dengeleme eğilimindedir (Şekil 3.3). SHELXL programı, gruplar halindeki düzensiz atomları bölerek düzensizliği arındırır. Düzensiz grupların doluluğunun serbestçe arıtılmasına izin verir. PART komutuyla birlikte, serbest değişkenler tanımlanarak düzensizlik arıtımı kolayca yapılır [29].

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

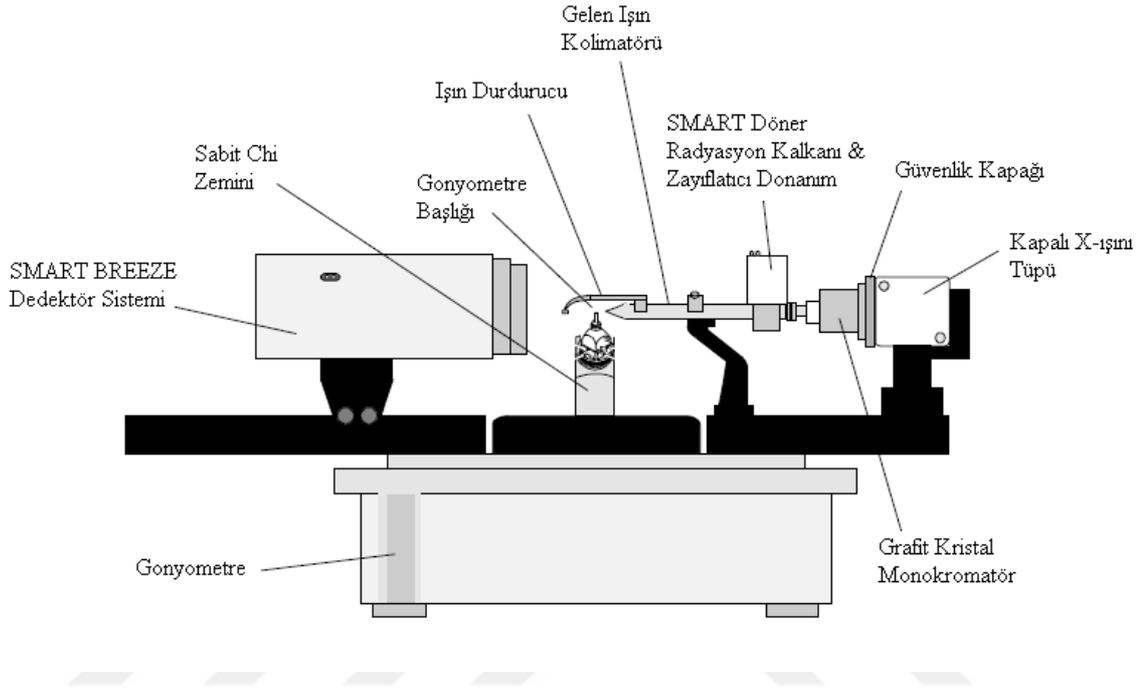
Bu tez çalışmasında molekül ve kristal yapıları çözülen örnekler Kafkas Üniversitesi, Kimya Bölümünde Prof. Dr. Hacali Necefoğlu ve ekibi tarafından sentezlenmiştir. Şiddet verileri Mo K_{α} ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) radyasonu kullanılarak Aksaray Üniversitesi, Bilimsel ve Teknolojik Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde bulunan Bruker SMART BREEZE CCD Difraktometresinde toplanmıştır.

Kristal yapılar SHELXS97 [14] programı yardımıyla Patterson yöntemi kullanılarak çözülmüş ve SHELXL97 [14] programı yardımıyla fark Fourier ve en küçük kareler yöntemleri kullanılarak arıtılmışlardır. Arıtım süreçlerinde başlangıçta tüm atomların sıcaklık parametreleri izotropik olarak arıtılmış daha sonra hidrojen atomları dışındaki atomların tümü için anizotropik arıtım yapılmıştır.

Çözülen kristal yapıların makaleleri Science Citation Index (SCI) tarafından taranan Acta Crystallographica, Section E'de yayımlanmış olup Tezin Ekler kısmında sunulmuştur.

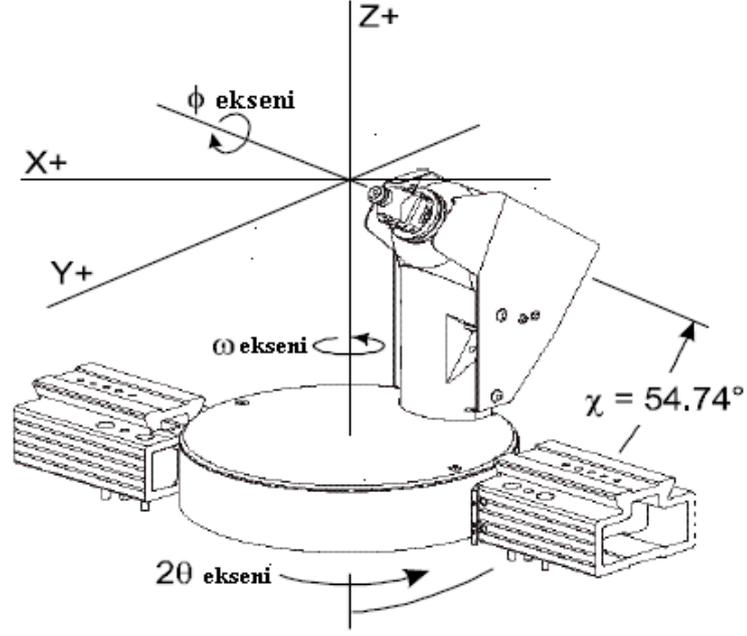
4.1. Veri Toplama

Kristal yapı çözümü için yansıma şiddetlerinin ölçülmesi gerekir. Bu nedenle, molekül ve kristal yapıları çözülen örneklerin kristalografik verileri Bruker Smart Breeze CCD difraktometresinde toplanmıştır.



Şekil 4.1. Smart BREEZE difraktometresi ve gonyometre modülü [36].

Difraktometre, sabit chi (χ) zeminli gonyometre, X-ışını kaynağı, BREEZE CCD dedektör, X-ışını jeneratörü, bilgisayar sistemi, kolimatör ve video mikroskopundan oluşur (Şekil 4.1). Difraktometrede bulunan gonyometre 3-eksenli olup 2-teta (2θ), omega (ω) ve phi (ϕ) açısal eksenleriyle yatay yönlendirilmiştir. BREEZE CCD dedektörünün elektronik gürültüsü çok düşük olduğundan dedektör hava ile soğutulur. Sistem, yaklaşık 54.74° 'lik bir chi (χ) açısına ve 360° dönelü bir phi (ϕ) sürücüsüne sahip sabit bir chi (χ) zemini içerir. Dört eksen (2θ , ω , ϕ ve χ) yaklaşık olarak 10 mikronluk bir hacimde kesişir (Şekil 4.2) [35, 36].



Şekil 4.2. Sabit chi (χ) ve 3 eksenli gonyometre şeması [36].

Işık mikroskopuyla içerisinde çatlaklar olmayan ve boyutu küçük olan bir tek kristal seçilir. Seçilen kristal, difraktometreye ait bir gonyometre başlığına takılır. APEX2 v2014.9-0 programı açılır. Programda önce kristal için bir dosya oluşturulup daha sonra kristale ait veriler yazılarak işlem başlatılır. “Center crystal” komutu seçilip “Mount” tuşuna basılarak difraktometre uygun bir konuma getirilir ve gonyometre başlığı difraktometreye takılır. Doğru birim hücre boyutlarını elde etmek ve kaliteli veriler toplamak için, alete takılan kristalin difraktometre merkezinde olması gerekir. Video mikroskopunun dürbünü X-ışını demeti ile gonyometre merkezi çakışacak şekilde hizalanmalıdır. Eğer sapma varsa gonyometre başlığının ayarlanması ve ϕ açısının değiştirilmesi gerekir. Daha sonra “Evaluate” komutuyla birim hücre parametreleri belirlenir. X-ışını tütünün voltaj ve akım değerleri belirlenir. Collect → Data Collect Strategy komutları ile veri toplama için strateji belirlenip Experiment → Validate → Execute komutları ile kırınım verileri toplanır.

4.2. Yapı Analizinde Kullanılan Bilgisayar Programları

4.2.1. WinGX

WinGX ana yazılım paketi küçük moleküllerin tek kristal kırınım verilerinin analizi için gereken programları içerir. Genel anlamda yapıların çözümü ve arıtımı için gereklidir.

İşlemler yapıldıktan sonra CIF formundaki son rapor hazırlanır. Bu paket SHELX [14], ORTEP 3 [15], PARST [16], PLATON [17] ve diğer birçok programını içermektedir [15].

4.2.2. PLATON ve PARST Programları

PLATON ve PARST programları bağ açıları, bağ uzunluklarını, torsiyon açıları, düzlemler arasındaki açıları, molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarını standart sapmalarıyla hesaplar. PLATON programı ayrıca moleküler yapı ve paketlenme diyagramlarını çizer [37].

4.2.3. ORTEP-3 Programı

Bu program çözülen yapının moleküler yapı ve kristal paketlenme diyagramlarını çizer [15].

4.2.4. SHELX-97 Programı

SHELX yapı çözümü ve arıtımı için kullanılan bir paket programdır. SHELXS ve SHELXL programlarını içerir. SHELXS programı direkt yöntemleri ya da Patterson yöntemini kullanarak yapı çözmek için, SHELXL programı ise arıtım için kullanılır.



Şekil 4.3. SHELXL programında dosya düzeni [39].

SHELXL programı iki dosyadaki (yansıma dosyası shelxl.hkl ve arıtım giriş dosyası shelxl.ins) bilgilere dayanarak arıtma yapar. Sonuçlar shelxl.res dosyasına kaydedilir. Ek olarak, elde edilen yapıyı düzeltmek için shelxl.res dosyası düzenlenir ve giriş dosyası shelxl.ins olarak tekrar kullanılır. Ayrıca arıtımın yürütülmesinden sonra shelxl.lst dosyası elde edilir (Şekil 4.3) [38].

edilen atom koordinatları, bağ uzunlukları ve açıları, anizotropik termal parametreler ve torsiyon açıları Ek-1'deki ilgili makalede [39] görülebilir.

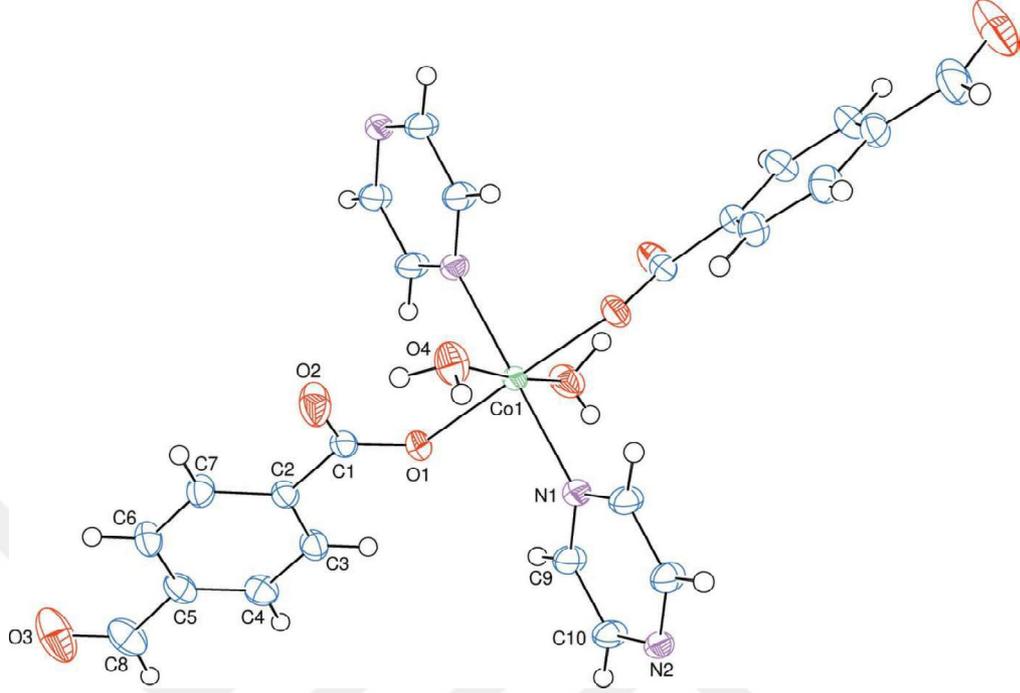
Çizelge 4.1. Bileşiğe ait deneysel veriler

Kristal verileri	
Kimyasal formül	[Co(C ₈ H ₅ O ₃) ₂ (C ₄ H ₄ N ₂)(H ₂ O) ₂]
M _r	473,29
Kristal sistemi, uzay grubu	Monoklinik, C2/c
Sıcaklık (K)	296
a, b, c (Å)	22,1623 (6), 7,1193 (2), 12,2911 (3)
β (°)	94,432 (1)
V (Å ³)	1933,49 (9)
Z	4
Radyasyon tipi	Mo K _α
μ (mm ⁻¹)	0,94
Kristal boyutları (mm)	0,47 × 0,22 × 0,11
Veri toplama	
Difraktometre	Bruker SMART BREEZE CCD
Soğurma düzeltmesi	Multi-scan (SADABS [40])
T _{min} , T _{max}	0,830, 0,914
Ölçülen, bağımsız, gözlenen	27023, 2427, 2336
[I > 2σ(I)] yansımalar	
R _{int}	0,024
(sin θ/λ) _{max} (Å ⁻¹)	0,668
Aritım	
R[F ² > 2σ(F ²)], wR(F ²), S	0,025, 0,071, 1,06
Yansımaya sayısı	2427
Parametre sayısı	154
Sınırlama sayısı	1
H atomu arıtımı	H atomları sınırlanmış ve arıtılmıştır.
Δ ρ _{max} , Δ ρ _{min} (e Å ⁻³)	0,35, -0,34

4.3.1.3. Molekül ve Kristal Yapıların Tartışılması

Polimerik bileşiğin asimetrik birimi, bir adet Co^{II} iyonu, bir adet formilbenzoat (FB) anyonu, bir adet pirazin molekülünün yarısını ve bir adet su molekülü içermektedir (Şekil 4.5). FB anyonu tek dişli ligand olarak bağlanmaktadır. Pirazin ligandının N1 ve N2 atomları ile Co1 atomu iki katlı dönme eksenini üzerindedir (Şekil 4.5). Pirazin ligandları komşu Co^{II} iyonlarını köprüleyerek b-ekseni yönünde polimerik zincirler oluşturur (Şekil

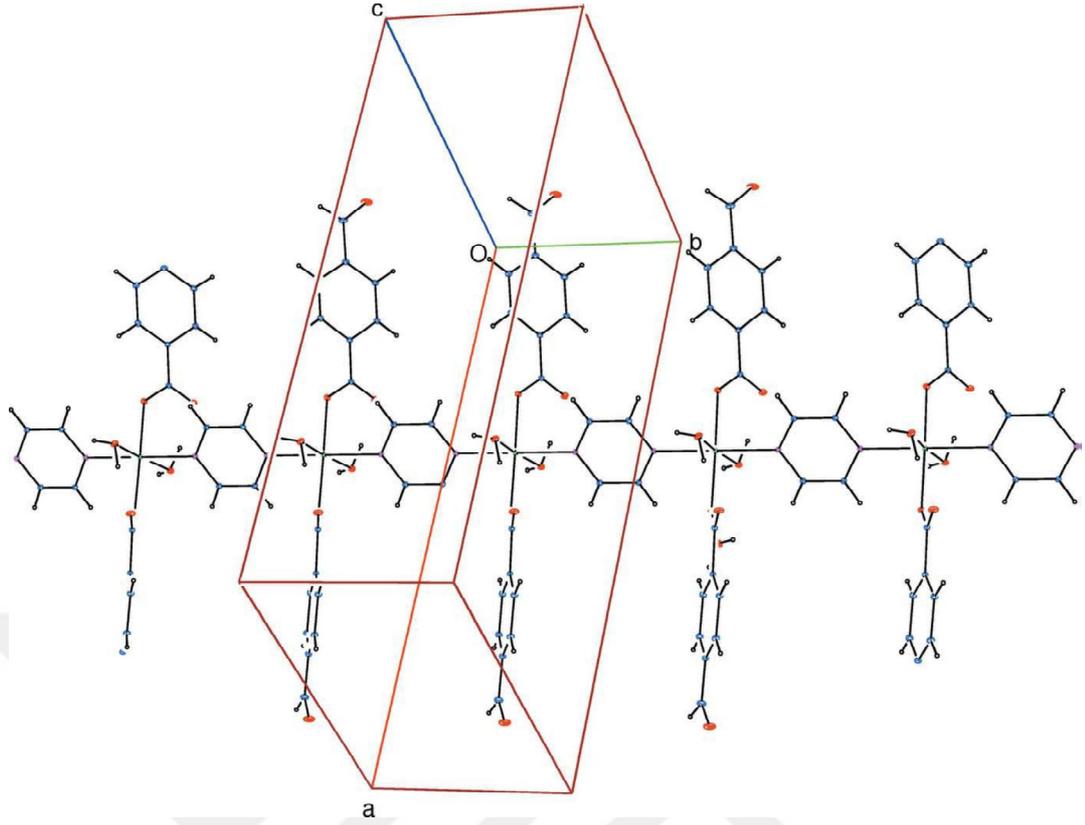
4.6). Komşu Co^{II} iyonları arasındaki mesafe [$\text{Co1}\cdots\text{Co1}^{\text{iii}}$, simetri kodu: (iii) $x, y+1, z$] 7,1193 (4) Å olup birim hücrenin b-ksen uzunluğuna karşılık gelir (Çizelge 4.1).



Şekil 4.5. Bileşiğin Co^{II} atomu etrafındaki koordinasyon ortamının görünümü. Yer değiştirme elipsoidleri %50 olasılıkla çizilmiştir. İki katlı dönme eksenini, Co1, N1 ve N2 atomlarından geçmektedir. Etiketsiz atomlar $-x+2, y, -z+3/2$ simetri kodu ile elde edilmiştir.

$\text{Co}^{\text{II}}\text{O}_4\text{N}_2$ koordinasyon küresinin ekvator düzlemi, iki adet simetri-bağımlı tek dişli formilbenzoat anyonlarının iki adet karboksilat O atomu [O1 ve O1ⁱ; simetri kodu: (i) $2-x, y, 3/2-z$] ve iki katlı dönme eksenini tarafından ikiye bölünen köprüleyici pirazin ligandlarının iki N atomundan [N1 ve N2ⁱⁱ; simetri kodu: (ii) $x, -1+y, z$] oluşmuştur. Eksensel pozisyonlar ise koordine olmuş su molekülünün iki O atomu (O4 ve O4ⁱ) tarafından doldurulmuştur.

Karboksilat grubundaki C1-O1 [1,272 (2) Å] ve C1-O2 [1,245 (2) Å] bağ uzunluklarının yakın olması lokalize tek ve çift bağlar yerine delokalize bağlanma düzeninin varlığını gösterir. Co-O bağ uzunlukları 2,0551 (9) Å (benzoat oksijeni için) ve 2,1491 (11) Å (su oksijeni için) iken Co-N bağ uzunluğu 2,165 (9) Å'dur ve standart değerlere yakındır. Co1 atomu, karboksilat grubunun (O1 / C1 / O2) ortalama düzleminden 0,1034 (2) Å mesafesindedir. Karboksilat grubu ile komşu benzen halkası A (C2-C7) arasındaki dihedral açı 7,50 (8)° iken, benzen ve pirazin halkaları 64,90 (4)°'lik bir dihedral açı yapacak şekilde yönlendirilmiştir.



Şekil 4.6. Bileşiğin kristal paketlenmesinin kısmi görünümü.

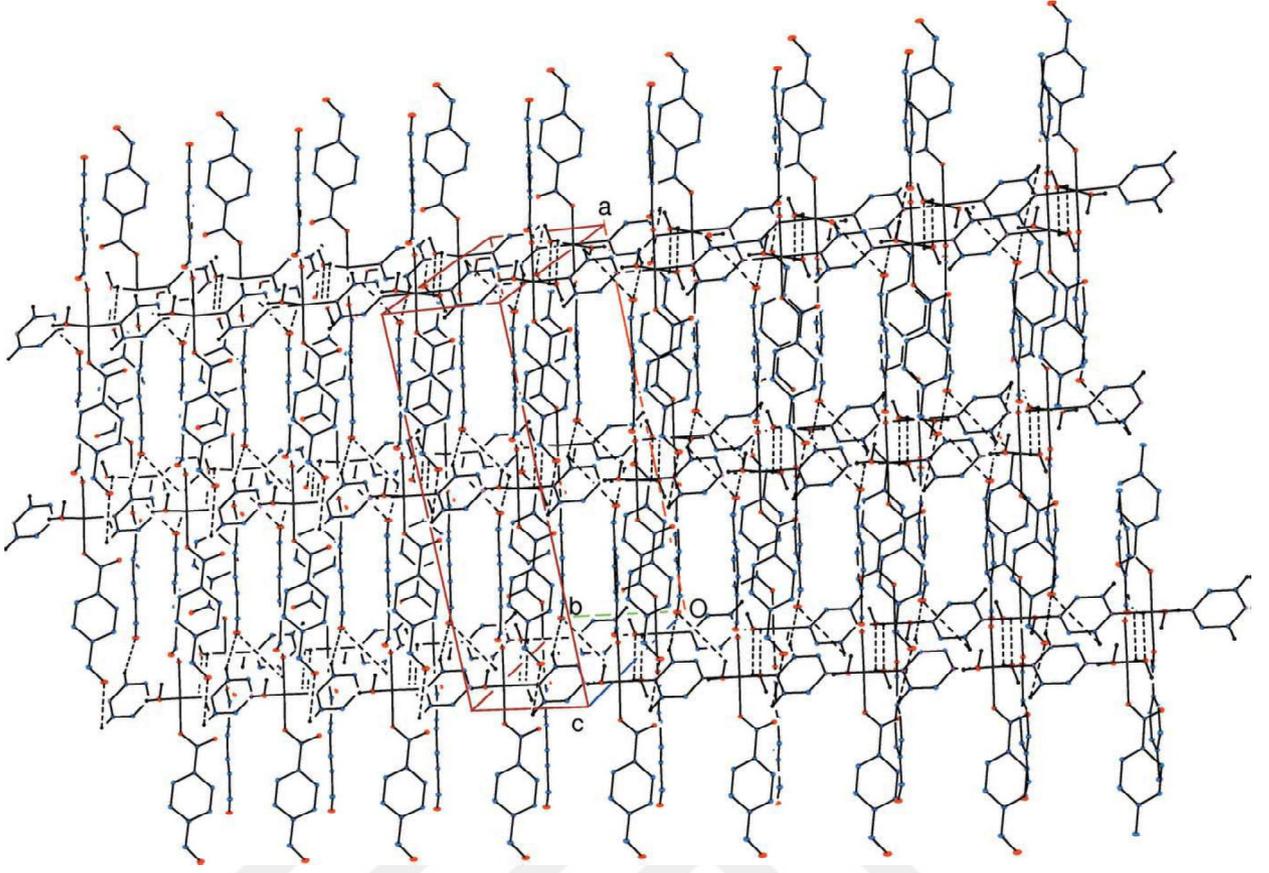
4.3.1.4. Supramoleküler Özellikler

Kuvvetli molekül içi O—H \cdots O hidrojen bağları (Çizelge 4.2) su moleküllerini koordine olmamış karboksilat O atomlarına bağlamaktadır. Kristal yapıda, zayıf O—H_{su} \cdots O_{su} hidrojen bağları (Çizelge 4.2) komşu zincirleri bc düzlemine paralel tabakalar oluşturacak şekilde bağlar. Bu tabakalar ise üç-boyutlu bir ağ oluşturacak şekilde C—H_{pirazin} \cdots O_{formil} hidrojen bağları ile bağlanmıştır (Şekil 4.7). Ayrıca C7 atomuna bağlı H7 atomu ile benzen A (C2-C7) halkasının merkezi arasında zayıf C—H \cdots π etkileşimi de vardır (Çizelge 4.2).

Çizelge 4.2. Bileşiğe ait hidrojen bağı geometrisi (Å, °)

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
O4—H41 \cdots O2	0,89(3)	1,72(3)	2,5909(16)	164(2)
O4—H42 \cdots O4 ⁱ	0,71(3)	2,63(3)	2,958(2)	111(2)
C10—H10 \cdots O3 ⁱⁱ	0,93	2,46	3,320(2)	154
C7—H7 \cdots Cg1 ⁱⁱⁱ	0,93	2,65	3,4216(15)	142

Simetri kodları: (i) $-x+2, -y, -z+1$; (ii) $-x+3/2, -y+1/2, -z+2$; (iii) $x, -y, z-1/2$. Cg1, A(C2-C7) benzen halkasının merkezidir.

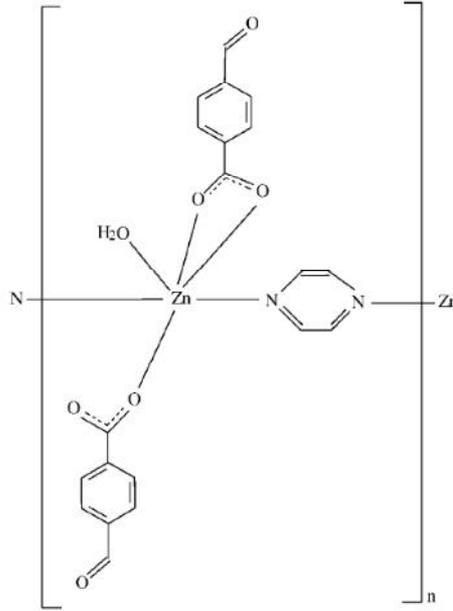


Şekil 4.7. Kristal yapının paketlenme görünümü. Moleküller arası hidrojen bağları kesikli çizgilerle gösterilmiştir. Hidrojen bağı yapmayan hidrojen atomları gösterilmemiştir.

4.3.2. *Katena-poli[[aquabis(4-formilbenzoat)- κ^2O^1,O^1' ; κO^1 -çinko]- μ -pirazin- $\kappa^2N:N'$], $[Zn(C_8H_5O_3)_2(C_4H_4N_2)(H_2O)]_n$ Bileşiği*

4.3.2.1. Kristalin Sentezlenmesi

Bileşik, H₂O (25 ml) içindeki ZnSO₄·H₂O (0,90 g, 5 mmol), H₂O (25 ml) içindeki pirazin (0,40 g, 5 mmol) ve H₂O (70 ml) içindeki sodyum 4-formilbenzoatın (1,72 g, 10 mmol) reaksiyonundan oluşmuştur. Karışım süzülüp bir hafta boyunca oda sıcaklığında kristallenmeye bırakılmış ve renksiz tek kristaller elde edilmiştir. Bileşiğin kimyasal diyagramı Şekil 4.8'de gösterilmiştir.



Şekil 4.8. Bileşiğin kimyasal diyagramı

4.3.2.2. Yapı Arıtımı

Arıtım sırasında O5 ve O12 oksijen atomlarının düzensiz olduğu gözlenmiştir ve bu O atomları (O5A, O5B ve O12A, O12B) sırasıyla 0,75:0,25 ve 0,70:0,30 sabit doluluk oranlarıyla arıtılmıştır. H71, H72, H141, H142 (H₂O için) ve H16, H36 (CH için) hidrojen atomları fark Fourier haritalarından yerleştirilmiştir ve O7–H71, O7–H72, O14–H141, O14–H142, C16–H16, O36–H36 mesafeleri ve H71–O7–H72 açısı sırasıyla 0,897 (16), 0,866 (16), 0,826 (17), 0,845 (18), 0,843 (18), 0,937 (18) Å ve 106 (2)°'ye sınırlandırılmıştır. C-bağlı H atomları sırasıyla aromatik ve metin H atomları için C – H = 0,93 Å ve 0,98 Å olacak şekilde geometrik olarak konumlandırılıp $U_{iso}(H) = 1,2U_{eq}(C)$ ile arıtılmıştır. Bileşiğin asimetric birimi Şekil 4.9'da, kristal paketlenmesinin kısmi görünümü Şekil 4.10'da ve moleküller arası su-karboksilat O–H···O hidrojen bağlarını içeren kısmi paketlenme ise Şekil 4.11'de, moleküller arası su-karboksilat O–H···O, pirazin-formil C–H···O ve formil-karboksilat C–H···O hidrojen bağlarının oluşturduğu supramoleküler yapının kısmi görünümü ise Şekil 4.12'de gösterilmiştir.

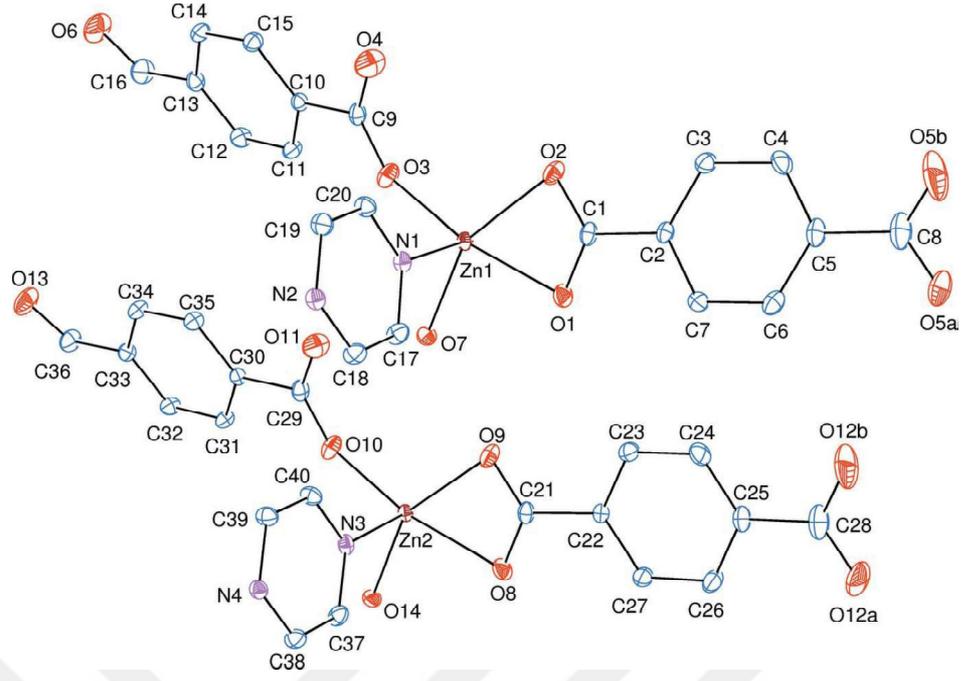
Bileşiğe ait deneysel ayrıntılar Çizelge 4.3'de verilmiştir. Molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları ile C–H··· π etkileşimleri Çizelge 4.4'de gösterilmiştir. Arıtım sonucu elde edilen atom koordinatları, bağ uzunlukları ve açıları, anizotropik termal parametreler ve torsiyon açıları Ek-2'deki ilgili makalede [41] görülebilir.

Çizelge 4.3. Bileşiğe ait deneysel veriler

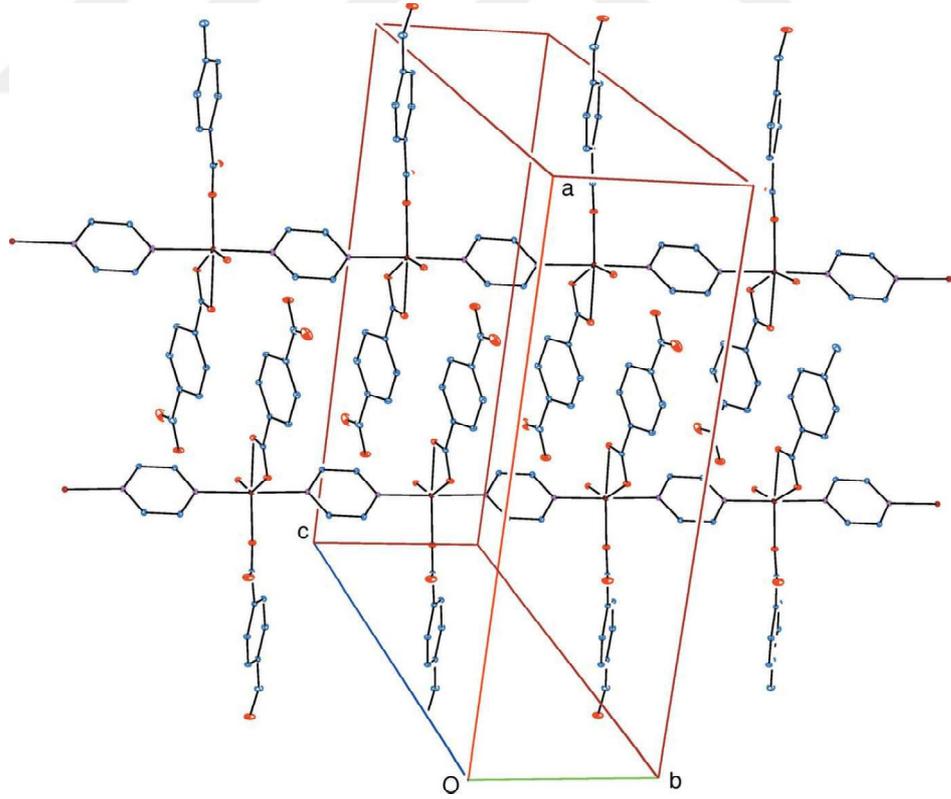
Kristal verileri	
Kimyasal formül	[Zn(C ₈ H ₅ O ₃) ₂ (C ₄ H ₄ N ₂)(H ₂ O)]
M _r	461,74
Kristal sistemi, uzay grubu	Monoklinik, P2 ₁ /c
Sıcaklık (K)	296
a, b, c (Å)	22,4721 (7), 7,1729 (2), 23,6377 (8)
β (°)	91,764 (2)
V (Å ³)	3808,4 (2)
Z	8
Radyasyon tipi	Mo K _α
μ (mm ⁻¹)	1,34
Kristal boyutları (mm)	0,50 × 0,29 × 0,28
Veri toplama	
Difraktometre	Bruker SMART BREEZE CCD
Soğurma düzeltmesi	Multi-scan (SADABS [40])
T _{min} , T _{max}	0,628, 0,679
Ölçülen, bağımsız, gözlenen [I > 2σ(I)] yansımalar	87627, 9571, 7984
R _{int}	0,031
(sin θ/λ) _{max} (Å ⁻¹)	0,670
Aritım	
R[F ² > 2σ(F ²)], wR(F ²), S	0,041, 0,102, 1,10
Yansıma sayısı	9571
Parametre sayısı	583
Sınırlama sayısı	8
H atomu arıtımı	H atomları sınırlanmış ve arıtılmıştır.
Δ ρ _{max} , Δ ρ _{min} (e Å ⁻³)	0,64, -0,65

4.3.2.3. Molekül ve Kristal Yapıların Tartışılması

Polimerik bileşiğin asimetrik birimi, iki molekül birimden oluşur. Her birimde, bir adet Zn^{II} iyonu, iki adet 4-formilbenzoat (FB) anyonu, bir adet pirazin molekülü ve bir adet koordine olmuş su molekülü bulunmaktadır (Şekil 4.9). FB anyonları, çift dişli ya da tek dişli ligandlar olarak Zn^{II} iyonlarına bağlanır. Pirazin ligandları komşu Zn^{II} iyonlarını köprüleyerek b-ekseni yönüne paralel olan polimerik zincirler oluşturur (Şekil 4.10). Simetri-bağımlı Zn^{II} iyonları [Zn1...Zn1ⁱ ve Zn2...Zn2ⁱ; simetri kodu: (i) x, y + 1, z] arasındaki uzaklıklar 7,1729 (5) Å olup birim hücrenin b-eksen uzunluğuna karşılık gelir (Çizelge 4.3).

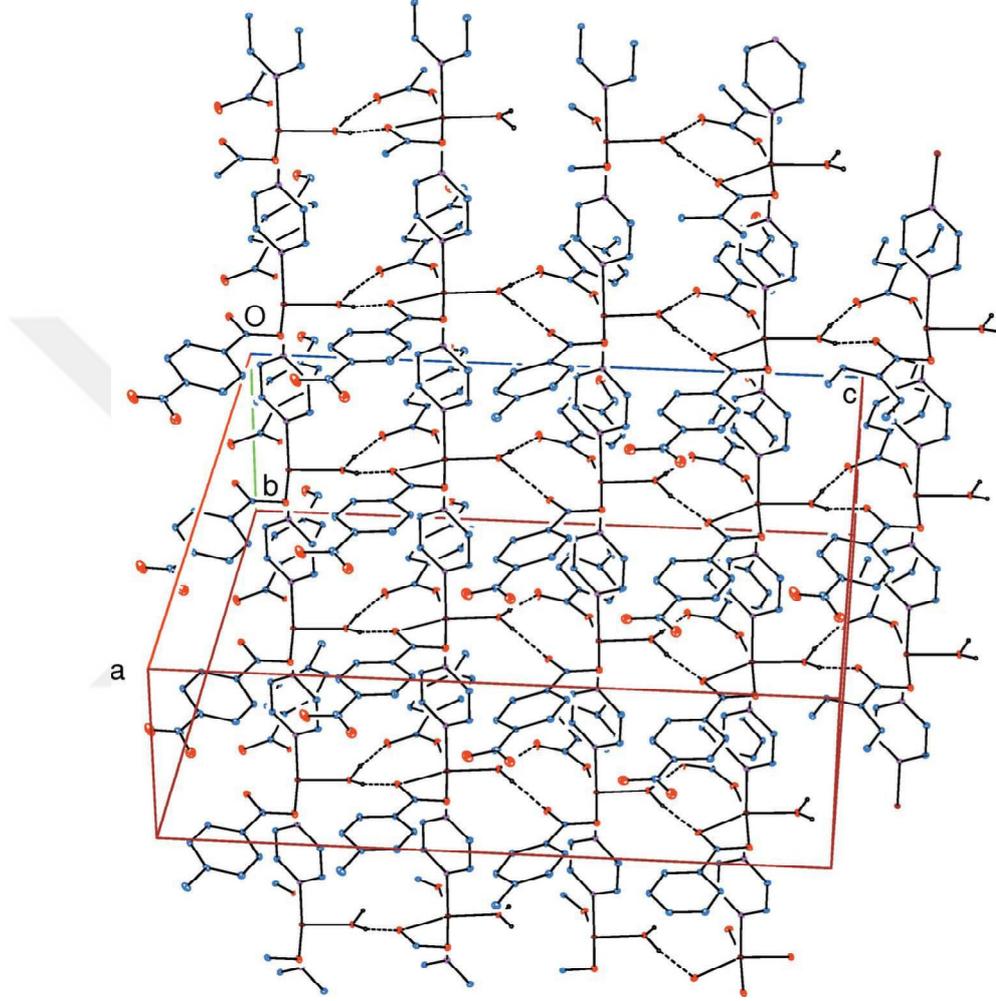


Şekil 4.9. Bileşiğin asimetric birimi. Yer değiştirme elipsoidleri % 50 olasılıkla çizilmiştir. Hidrojen atomları gösterilmemiştir ve düzensiz karboksilat O atomlarının sadece ana doluluk bileşenleri gösterilmiştir.



Şekil 4.10. Bileşiğin kristal paketlenmesinin kısmi görünüşü. Hidrojen atomları gösterilmemiştir.

O1–Zn1–O2 ve O8–Zn2–O9 açıları sırasıyla 58,88 (7)° ve 59,00 (7)°'dir. Literatürde karşılık gelen O–M–O (M, bir geçiş metalidir) açıları ise, [Cd(C₈H₅O₃)₂(C₆H₆N₂O)₂(H₂O)]·H₂O bileşiğinde [42] 52,91 (4)° ve 53,96 (4)°, [Cu₂(C₈H₅O₃)₄(C₆H₆N₂O)₄] bileşiğinde [43] 53,50 (14)° ve [Cd(C₈H₅O₃)₂(C₄H₄N₂)(H₂O)]_n bileşiğinde [44] ise 53,89 (17)° ve 53,88 (18)°'dir.



Şekil 4.11. Moleküller arası su-karboksilat O–H···O hidrojen bağlarını içeren kristal paketlenmesinin kısmi görünümü. Hidrojen bağı yapmayan hidrojen atomları gösterilmemiştir.

Karboksilat gruplarındaki C1–O1 (1,251(3) Å), C1–O2 (1,256 (3) Å), C9–O3 (1,257 (3) Å), C9–O4 (1,227 (3) Å) ve C21–O8 (1,248 (3) Å), C21–O9 (1,259 (3) Å), C29–O10 (1,258 (3) Å), C29–O11 (1,230 (3) Å) bağ uzunluklarının yakın olması lokalize tek ve çift bağlar yerine delokalize bağlanma düzeninin varlığını göstermektedir. Ortalama Zn–O ve Zn–N mesafeleri sırasıyla 2,11 (12) ve 2,194 (6) Å olup standart değerlere yakındır.

Zn atomları, düzlemsel karboksilat gruplarının 0,0484 (3) Å ve 0,0571 (3) Å altında [(O1 / O2 / C1) ve (O3 / O4 / C9)]'a göre Zn1] ve 0,0623 (3) Å ve 0,1322 (3) Å üstünde [(O8 / O9

/ C21) ve (O10 / O11 / C29)'a göre Zn2] bulunmaktadır. Düzlemsel karboksilat grupları [(O1 / O2 / C1), (O3 / O4 / C9) ve (O8 / O9 / C21), (O10 / O11 / C29)] ve komşu benzen halkaları [A (C2-C7), B (C10-C15) ve D (C22-C27), E (C30-C35)] arasındaki dihedral açıları, sırasıyla, 14,1 (2), 12,1 (2), 4,0 (2) ve 9,2 (2)^o dir. Benzen halkaları ise A / B = 45,7 (1)^o ve D / E = 23,2 (1)^o lik dihedral açılarda yönelmiştir. Diğer taraftan pirazin halkaları [C (N1 / N2 / C17-C20) ve F (N3 / N4 / C37-C40)], A, B, D ve E benzen halkalarına göre A / C = 85,6 (1)^o, B / C = 72,7 (1)^o D / F = 87,0 (1)^o ve E / F = 81,3 (1)^o lik dihedral açılarda yönelmiştir.

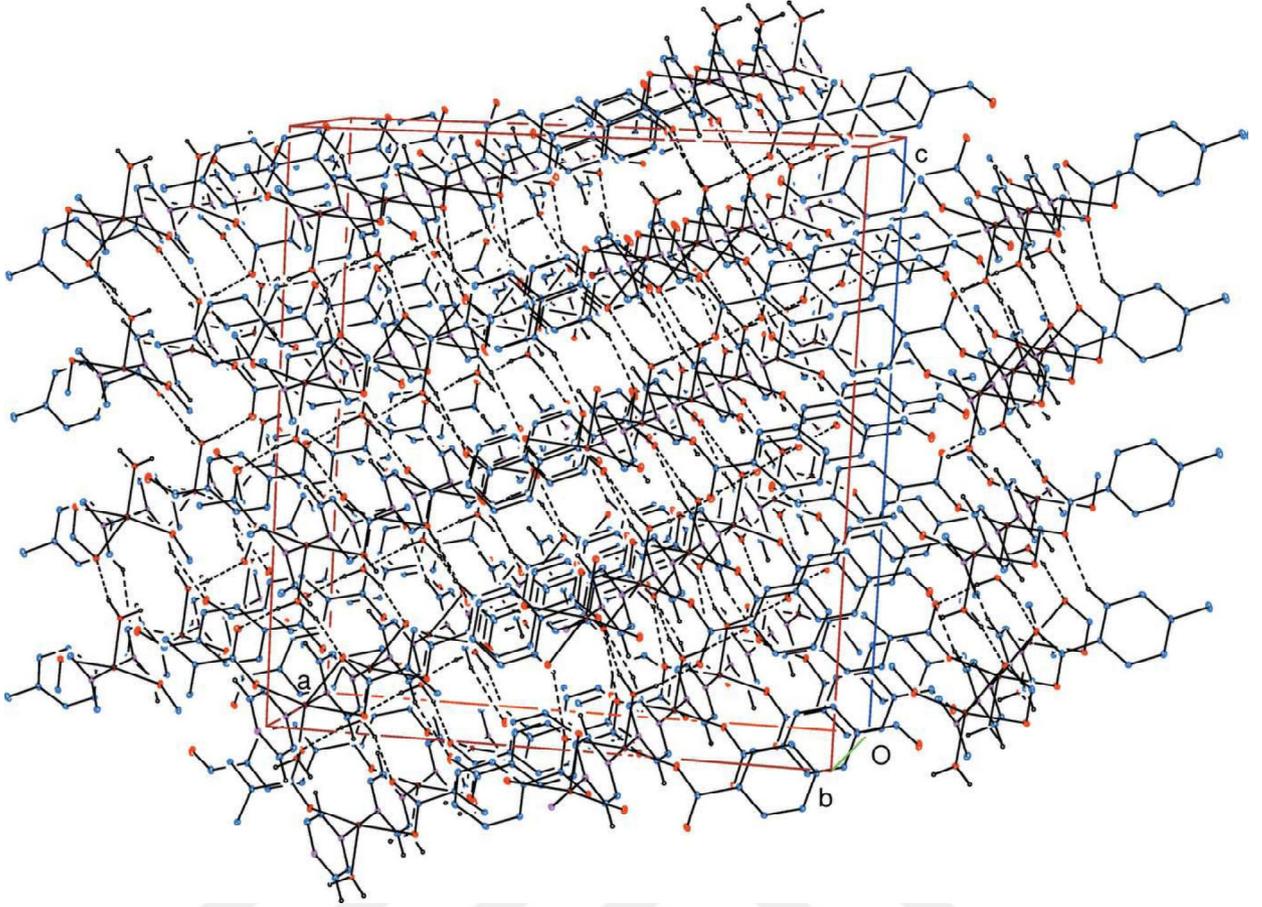
4.3.2.4. Supramoleküler Özellikler

Orta-şiddetteki molekül içi O–H \cdots O hidrojen bağları (Çizelge 4.4), su moleküllerini karboksilat O atomlarına bağlar. Kristal yapıda, su-karboksilat O–H \cdots O hidrojen bağları (Çizelge 4.4) komşu zincirleri bc düzlemine paralel tabaklar oluşturacak şekilde bağlar (Şekil 4.11). Tabakalar ise, zayıf pirazin-formil C–H \cdots O ve formil-karboksilat C–H \cdots O hidrojen bağları (Çizelge 4.4) ile üç-boyutlu bir supramoleküler yapı oluşturacak şekilde bağlanır (Şekil 4.12). Benzen halkaları arasındaki π – π etkileşimleri, A \cdots Aⁱ, B \cdots Bⁱⁱ ve D \cdots Dⁱⁱⁱ [simetri kodları: (i) 1 – x, –y, –z; (ii) –x, –y, –z; (iii) 1 – x, – $\frac{1}{2}$ + y, $\frac{1}{2}$ – z] sırasıyla 3,7765 (16), 3,7905 (15) ve 3,8231 (16) Å'luk halka merkezleri arasındaki mesafeler ile yapıyı daha kararlı hale getirebilir. Ayrıca zayıf C–H \cdots π [C12–H12 \cdots Cg10^v ve C32–H32 \cdots Cg8^v] etkileşimleri de mevcuttur (Çizelge 4.4).

Çizelge 4.4. Bileşiğe ait hidrojen bağı geometrisi (Å, °)

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
O7–H71 \cdots O9	0.90(2)	1.82(2)	2.694(3)	165(2)
O7–H72 \cdots O11	0.87(2)	1.78(2)	2.640(3)	170(2)
O14–H141 \cdots O2 ⁱ	0.83(2)	1.90(2)	2.705(3)	165(2)
O14–H142 \cdots O4 ⁱ	0.84(2)	1.80(3)	2.635(3)	172(3)
C17–H17 \cdots O12A ⁱⁱ	0.93	2.56	3.375(5)	146
C19–H19 \cdots O6 ⁱⁱⁱ	0.93	2.47	3.222(4)	138
C23–H23 \cdots O1	0.93	2.57	3.361(3)	143
C38–H38 \cdots O5A ⁱⁱ	0.93	2.59	3.381(4)	144
C39–H39 \cdots O13 ^{iv}	0.93	2.47	3.154(4)	130
C12–H12 \cdots Cg10 ^v	0.93	2.81	3.579(3)	140
C32–H32 \cdots Cg8 ^v	0.93	2.78	3.468(3)	132

Simetri kodları: (i) x, –y+3/2, z–1/2; (ii) –x+1, y+1/2, –z+1/2; (iii) –x+2, –y+2, –z+1; (iv) –x+2, y+1/2, –z+1/2; (v) –x, y–1/2, –z+1/2. Cg8 ve Cg10 sırasıyla B (C10-C15) ve E (C30-C35) halkalarının merkezleridir.

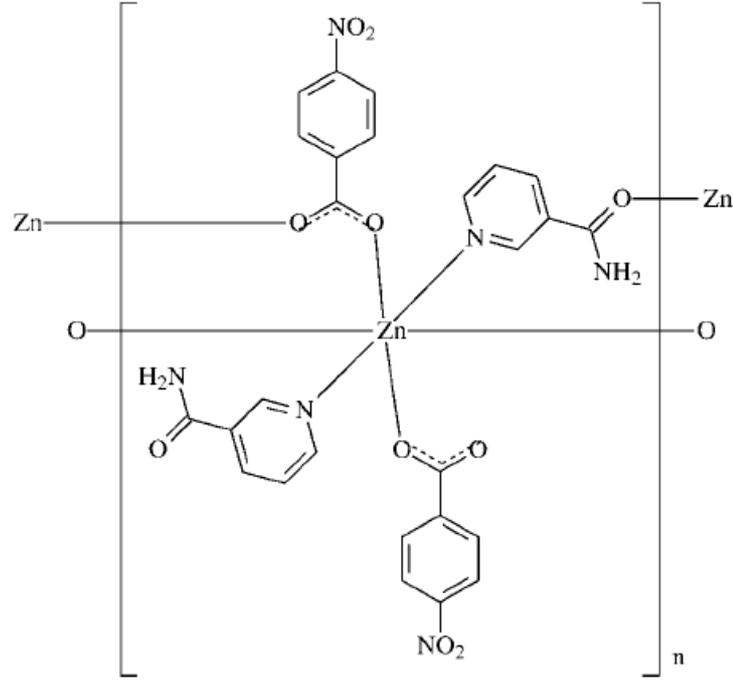


Şekil 4.12. Moleküller arası su-karboksilat O—H···O, pirazin-formil C—H···O ve formil-karboksilat C—H···O hidrojen bağlarının oluşturduğu supramoleküler yapının kısmi görünümü. Hidrojen bağları kesikli çizgilerle gösterilmiştir. Hidrojen bağı yapmayan hidrojen atomları gösterilmemiştir.

4.3.3. Poli[bis(μ -nikotinamid- $\kappa^2 N^1:O$)bis(μ -4-nitrobenzoat- $\kappa^2 O^1:O^1$)çinko], [Zn(C₆H₆N₂O)₂(C₇H₄NO₄)₂]_n Bileşiği

4.3.3.1. Kristalin Sentezlenmesi

Bileşik, H₂O (25 ml) içindeki ZnSO₄·H₂O (0,89 g, 5 mmol), H₂O (25 ml) içindeki nikotinamid (1,22 g, 10 mmol) ve H₂O (150 ml) içindeki sodyum 4-nitrobenzoatın (1,90 g, 10 mmol) reaksiyonundan oluşmuştur. Karışım süzülüp bir hafta boyunca oda sıcaklığında kristallenmeye bırakılmış ve sarı renkli tek kristaller elde edilmiştir. Bileşiğin kimyasal diyagramı Şekil 4.13’de gösterilmiştir.



Şekil 4.13. Bileşiğin kimyasal diyagramı

4.3.3.2. Yapı Arıtımı

Hidrojen atomları $C-H = 0,93 \text{ \AA}$, $N-H = 0,86 \text{ \AA}$ ve $U_{iso}(H) = 1,2U_{eq}(C, N)$ olacak şekilde geometrik olarak konumlandırılıp arıtılmıştır. En yüksek artık elektron yoğunluğu ve en derin çukur, N6 ve Zn1 atomlarından sırasıyla $0,29 \text{ \AA}$ ve $0,48 \text{ \AA}$ uzaklıkta bulunmuştur. Elde edilen moleküler yapı Şekil 4.14'de, bileşiğin kristal paketlenmesinin kısmi görünümü Şekil 4.15'de, sekiz ve oniki-üyeli halkaları gösteren kristal yapının kısmi paketlenme görünümü Şekil 4.16'da, $N-H \cdots O$ hidrojen bağlarını içeren kristal yapının paketlenme görünümü ise Şekil 4.17'de gösterilmiştir.

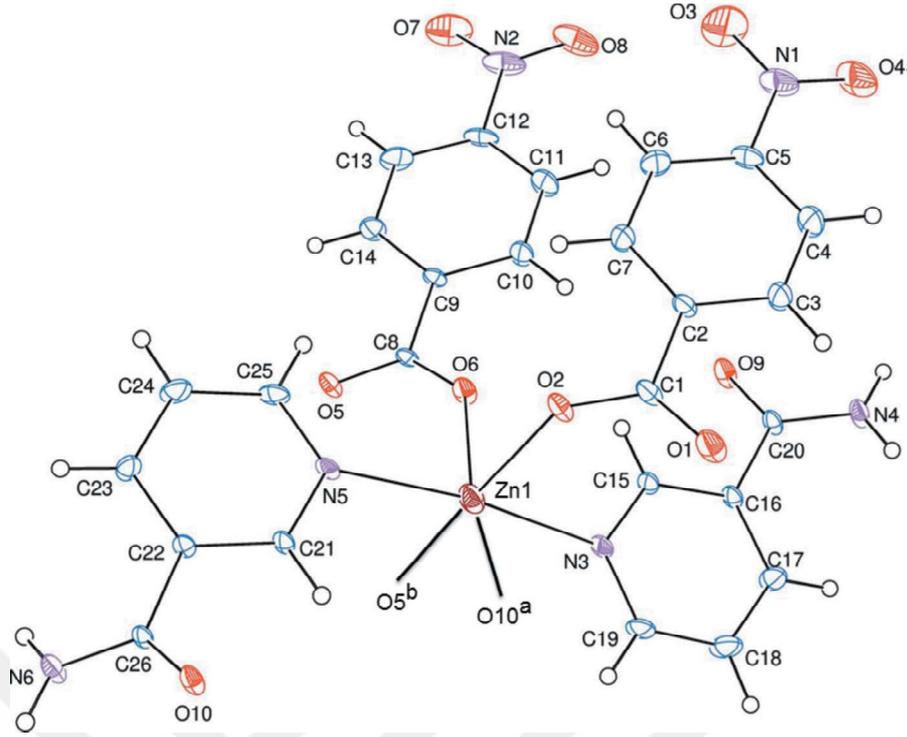
Bileşiğe ait deneysel ayrıntılar Çizelge 4.5'de verilmiştir. Çizelge 4.6'da Zn-O ve Zn-N bağ uzunlukları gösterilmiştir. Molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları Çizelge 4.7'de gösterilmiştir. Arıtım sonucu elde edilen atom koordinatları, bağ uzunlukları ve açıları, anizotropik termal parametreler ve torsiyon açıları Ek-3'deki ilgili makalede [45] görülebilir.

Çizelge 4.5. Bileşiğe ait deneysel veriler

Kristal verileri	
Kimyasal formül	[Zn(C ₆ H ₆ N ₂ O) ₂ (C ₇ H ₄ NO ₄) ₂]
M _r	641,87
Kristal sistemi, uzay grubu	Triklinik, P $\bar{1}$
Sıcaklık (K)	296
a, b, c (Å)	9,5118 (3), 10,5591 (3), 14,5326 (5)
α , β , γ (°)	109,846 (4), 93,618 (3), 104,815 (4)
V (Å ³)	1309,11 (9)
Z	2
Radyasyon tipi	Mo K α
μ (mm ⁻¹)	1,01
Kristal boyutları (mm)	0,50 × 0,37 × 0,33
Veri toplama	
Difraktometre	Bruker SMART BREEZE CCD
Soğurma düzeltmesi	Multi-scan (SADABS [40])
T _{min} , T _{max}	0,635, 0,705
Ölçülen, bağımsız, gözlenen	34333, 6520, 5816
[I > 2 σ (I)] yansımalar	
R _{int}	0,023
(sin θ/λ) _{max} (Å ⁻¹)	0,669
Arıtım	
R[F ² > 2 σ (F ²)], wR(F ²), S	0,073, 0,238, 1,09
Yansıma sayısı	6520
Parametre sayısı	388
H atomu arıtımı	H atomları sınırlanmıştır.
$\Delta \rho_{max}$, $\Delta \rho_{min}$ (e Å ⁻³)	1,29, -0,60

4.3.3.3. Molekül ve kristal Yapıların Tartışılması

Polimerik bileşiğin asimetrik birimi, bir Zn^{II} iyonu, iki adet 4-nitrobenzoat (NB) anyonu ve iki adet nikotinamid (NA) ligandı içermektedir (Şekil 4.14). NB anyonları, tek dişli ligandlar olarak bağlanmaktadır. NB anyonlarından sadece birisi ve NA ligandlarından birisi, sırasıyla sekiz- ve oniki-üyeli halkalar vasıtasıyla komşu Zn^{II} iyonlarını köprüleyerek a-ekseni yönünde uzanan polimerik zincirler oluşturmaktadır (Şekil 4.15). Sekiz- ve oniki-üyeli halkalarda simetri-bağımlı iyonlar [Zn1 \cdots Zn1^a, N5 \cdots N5^a, O10 \cdots O10^a ve Zn1 \cdots Zn1^b, O5 \cdots O5^b, O6 \cdots O6^b]; simetri kodları: (a) -x+1, -y, -z, (b) -x+2, -y, -z] arasındaki mesafeler sırasıyla 7,3237 (6) Å, 5,855 (4) Å, 4,480 (3) Å ve 4,670 (6) Å, 3,668 (4) Å, 4,256 (4) Å'dur (Şekil 4.16).



Şekil 4.14. Bileşiğin asimetric birimi. Yer değiştirme elipsoidleri %50 olasılıkla çizilmiştir [simetri kodları: (a) $-x+1, -y, -z$; (b) $-x+2, -y, -z$].

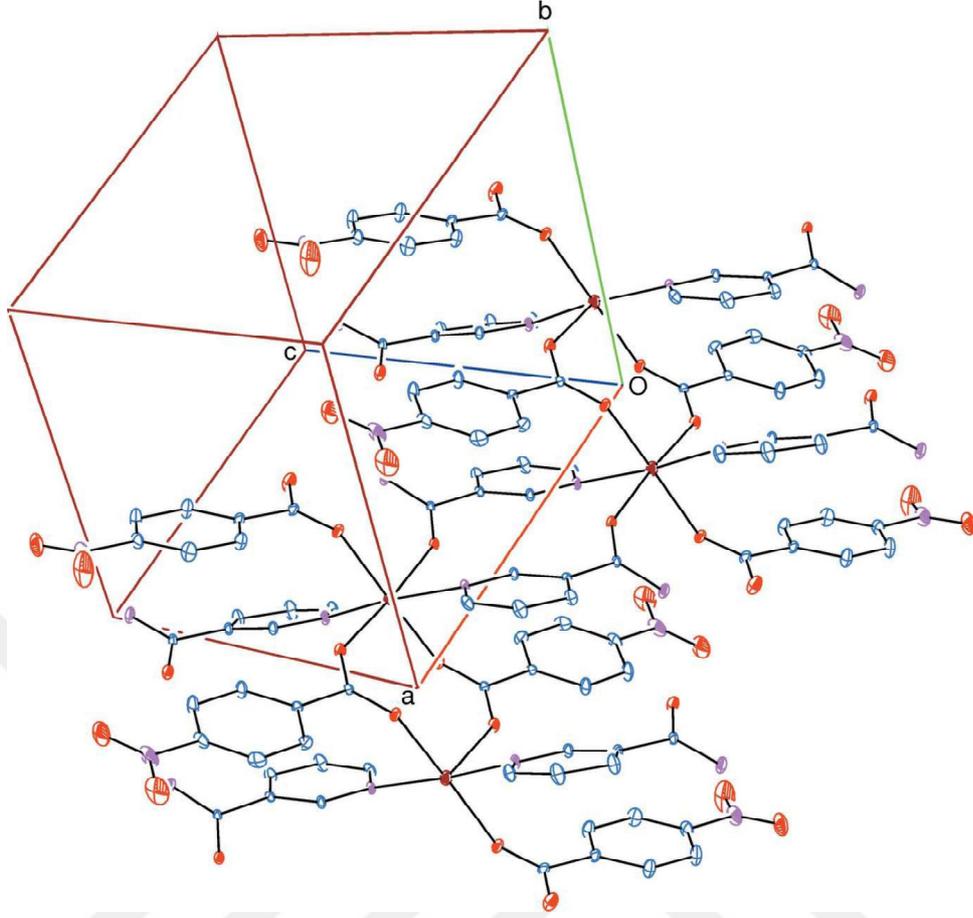
Ekvator düzlemindeki üç adet NB anyonunun üç adet karboksilat O atomu (O2, O5 ve O6) ve iki adet NA ligandından bir adedinin O atomu (O10) Zn^{II} katyonu etrafında hafifçe bozulmuş kare-düzlem düzenlenmesi oluşturur. Bu oluşum iki adet NA ligandının eksensel pozisyonlardaki iki adet piridin N atomu (N3 ve N5) ile hafifçe bozulmuş oktahedral koordinasyona tamamlanır (Çizelge 4.6 ve Şekil 4.16).

Karboksilat gruplarındaki C1-O1 [1,247 (4) Å], C1-O2 [1,261 (4) Å], C8-O5 [1,248 (4) Å] ve C8-O6 [1,255 (4) Å] bağ uzunluklarının yakın olması lokalize tek ve çift bağlar yerine delokalize bağlanma düzeninin varlığını göstermektedir. Ortalama $Zn-O_{\text{karboksilat}}$ ve $Zn-N$ mesafeleri sırasıyla 2,147 (2) Å ve 2,285 (3) Å iken, $Zn1-O10$ mesafesi 2,280 (2) Å'dur (Çizelge 4.6). $Zn1$ atomu, düzlemsel karboksilat gruplarının [(O1 / O2 / C1) ve (O5 / O6 / C8)] sırasıyla 1,4330 (4) Å ve 0,1897 (4) Å üstünde bulunmaktadır. Ortalama O-Zn-O ve O-Zn-N bağ açıları sırasıyla 89,93 (10)° ve 89,99 (10)°'dir.

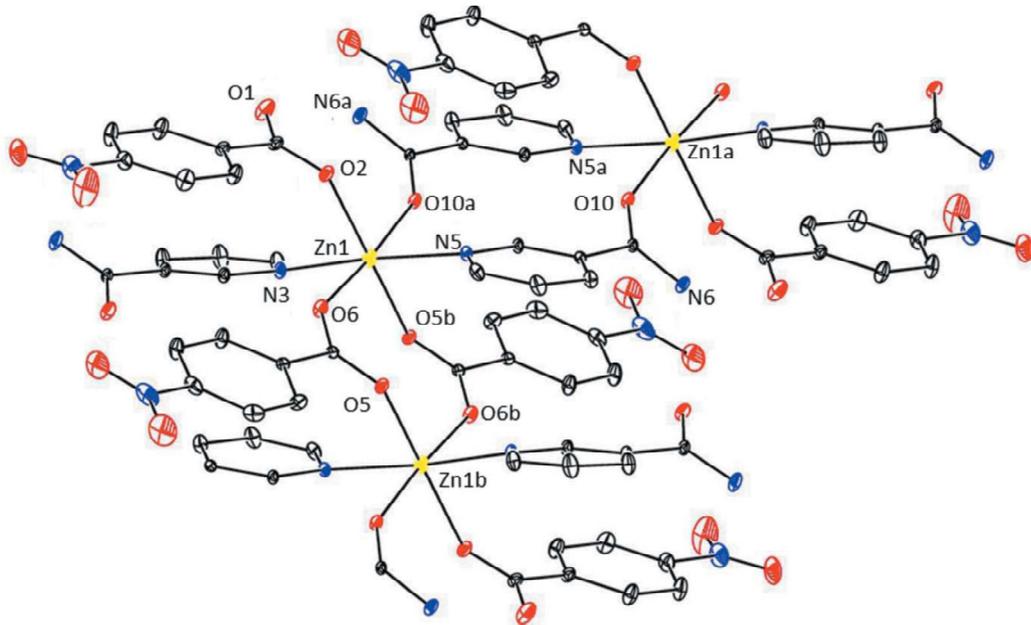
Çizelge 4.6. $Zn1$ atomuna bağlanan O ve N atomlarının bağ uzunlukları (Å)

$Zn1-O2$	2,140 (2)	$Zn1-O10^{ii}$	2,280 (2)
$Zn1-O5^i$	2,142 (2)	$Zn1-N3$	2,288 (3)
$Zn1-O6$	2,160 (2)	$Zn1-N5$	2,282 (3)

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



Şekil 4.15. Bileşiğin kristal paketlenmesinin kısmi görünümü. Hidrojen atomları gösterilmemiştir.

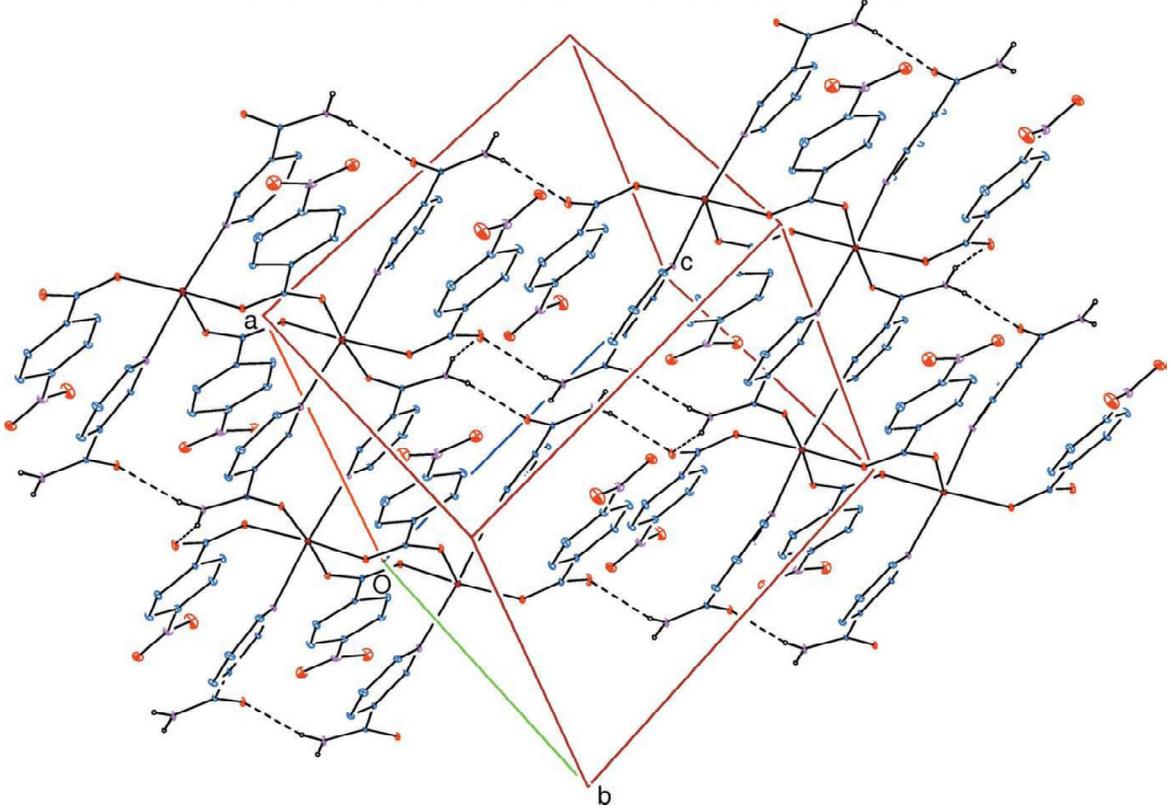


Şekil 4.16. Sekiz- ve oniki-üyeli halkaları gösteren kristal yapının kısmi paketlenme görünümü [simetri kodları : (a) $-x+1, -y, -z$; (b) $-x+2, -y, -z$]. Hidrojen atomları gösterilmemiştir.

Düzlemsel karboksilat grupları [(O1 / O2/ C1) ve (O5 / O6 / C8)] ile komşu benzen halkaları [A (C2-C7) ve B (C9-C14)] arasındaki dihedral açılar sırasıyla 13,8 (2)° ve 13,4 (2)° iken, benzen halkaları 11,5 (2)°'lik bir dihedral açıda yönlenmiştir. NA halkaları [C (N3 / C15 – C19) ve D (N5 / C21 – C25)] arasındaki dihedral açı 10,3 (1)° 'dir ve NA halkaları, A ve B benzen halkalarına göre A / C = 17,3 (1)°, A / D = 7,7 (1)°, B / C = 28,8 (1)° ve B / D = 18,9 (1)°'lik dihedral açılarda yönlenmiştir.

4.3.3.4. Supramoleküler Özellikler

Kristal yapıda, kuvvetli N–H···O_k (k = karboksilat) ve N–H···O_{na} (na = nikotinamid) hidrojen bağları (Çizelge 4.7) R(16), R₂²(20) ve R₆⁶(16) halka motiflerini [33] oluşturarak komşu zincirleri, (01 $\bar{1}$) düzlemine paralel tabakalar oluşturacak şekilde bağlar (Şekil 4.17). Oluşan tabakalar ise, zayıf molekül içi C–H_{na}···O_k ve moleküller arası C–H_{na}···O_{nb} (nb = nitrobenzoat) ve C–H_{na}···O_{na} hidrojen bağları (Çizelge 4.7) ile üç-boyutlu bir ağ oluşturacak şekilde bağlanır.



Şekil 4.17. Kristal yapının paketlenme görünümü. N–H···O hidrojen bağları kesikli çizgilerle gösterilmiştir. Hidrojen bağı yapmayan hidrojen atomları gösterilmemiştir.

Çizelge 4.7. Bileşiğe ait hidrojen bağı geometrisi (Å, °)

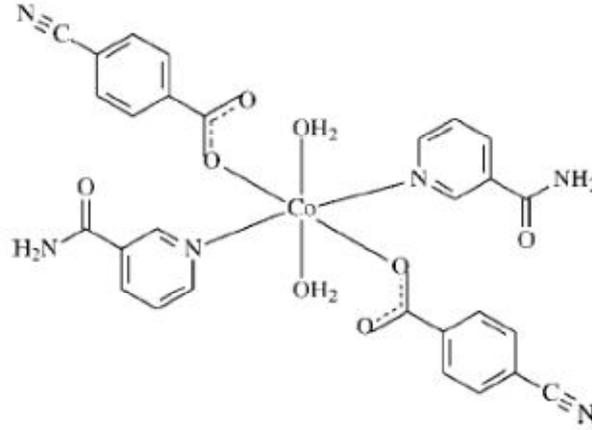
D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
N4—H4B...O1 ⁱ	0,86	2,20	2,851(4)	132
N6—H6A...O1 ⁱⁱ	0,86	1,98	2,814(4)	164
N6—H6B...O9 ⁱⁱⁱ	0,86	2,09	2,880(4)	153
C15—H15...O6	0,93	2,45	3,079(4)	125
C19—H19...O3 ^{iv}	0,93	2,57	3,238(7)	130
C21—H21...O10 ⁱⁱ	0,93	2,38	3,058(4)	130

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

4.3.4. *Trans*-diaquabis(4-siyanobenzoat- κ O)bis(nikotinamid- κ N¹)kobalt(II), [Co(C₈H₄NO₂)₂(C₆H₆N₂O)₂(H₂O)₂] Kompleksi

4.3.4.1. Kristalin Sentezlenmesi

Kompleks, H₂O (50 ml) içindeki CoSO₄·7H₂O (1,41 g, 5 mmol), H₂O (50 ml) içindeki nikotinamidin (1,22 g, 5 mmol) ve H₂O (100 ml) içindeki sodyum 4-siyanobenzoatın (1,69 g, 10 mmol) reaksiyonundan oluşmuştur. Karışım süzülüp birkaç gün boyunca oda sıcaklığında kristallenmeye bırakılmış ve pembe renkli tek kristaller elde edilmiştir. Kompleksin kimyasal diyagramı Şekil 4.18’de gösterilmiştir.



Şekil 4.18. Kompleksin kimyasal diyagramı

4.3.4.2. Yapı Arıtımı

H31 ve H32 (NH₂ için) ile H41 ve H42 (H₂O için) atomları fark Fourier haritasından yerleştirilmiş ve serbest olarak arıtılmıştır. Aromatik C-bağlı H atomları C—H = 0,93 Å olacak şekilde geometrik olarak konumlandırılıp U_{iso}(H) = 1,2U_{eq}(C) ile arıtılmıştır. En yüksek artık elektron yoğunluğu ve en derin çukur, Co1 atomundan sırasıyla 0,80 Å ve 0,83 Å uzaklıkta bulunmuştur. Elde edilen moleküler yapı Şekil 4.19’da, moleküller arası

N—H···O ve O—H···O hidrojen bağlarını içeren kısmi paketlenmenin [100] yönündeki görüntüsü ise Şekil 4.20’de gösterilmiştir.

Komplekse ait deneysel ayrıntılar Çizelge 4.8’de verilmiştir. Moleküller arası ve molekül içi hidrojen bağları Çizelge 4.9’da gösterilmiştir. Arıtım sonucu elde edilen atom koordinatları, bağ uzunlukları ve açıları, anizotropik termal parametreler ve torsiyon açıları Ek-4’deki ilgili makalede [46] görülebilir.

Çizelge 4.8. Komplekse ait deneysel veriler

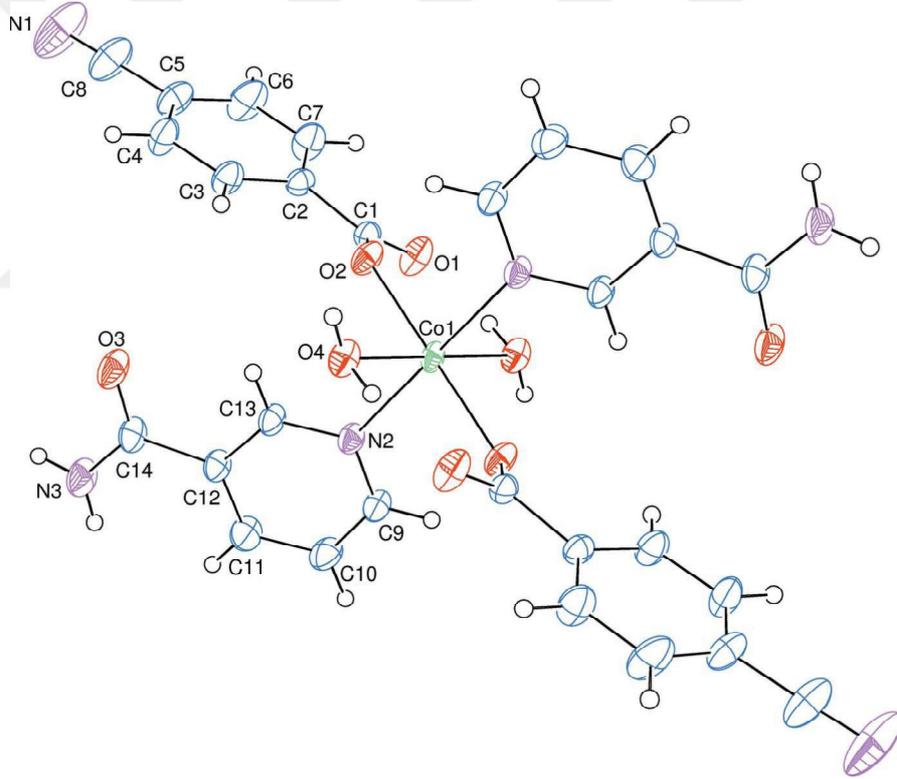
Kristal verileri	
Kimyasal formül	[Co(C ₈ H ₄ NO ₂) ₂ (C ₆ H ₆ N ₂ O) ₂ (H ₂ O) ₂]
M _r	631,46
Kristal sistemi, uzay grubu	Triklinik, P $\bar{1}$
Sıcaklık (K)	296
a, b, c (Å)	7,6474 (3), 9,9266 (4), 10,2782 (4)
α , β , γ (°)	78,680 (2), 84,200 (3), 71,556 (2)
V (Å ³)	725,13 (5)
Z	1
Radyasyon tipi	Mo K α
μ (mm ⁻¹)	0,65
Kristal boyutları (mm)	0,43 × 0,29 × 0,16
Veri toplama	
Difraktometre	Bruker SMART BREEZE CCD
Soğurma düzeltmesi	Multi-scan (SADABS [40])
T _{min} , T _{max}	0,797, 0,901
Ölçülen, bağımsız, gözlenen	16533, 3639, 3419
[I > 2 σ (I)] yansımalar	
R _{int}	0,036
(sin θ / λ) _{max} (Å ⁻¹)	0,672
Arıtım	
R[F ² > 2 σ (F ²)], wR(F ²), S	0,044, 0,119, 1,07
Yansıma sayısı	3639
Parametre sayısı	212
H atomu arıtımı	H atomları sınırlandırılıp arıtılmıştır.
$\Delta \rho_{max}$, $\Delta \rho_{min}$ (e Å ⁻³)	0,94, -0,49

4.3.4.3. Molekül ve Kristal Yapıların Tartışılması

Mononükleer kompleksteki Co^{II} atomu terslenme merkezindedir ve iki adet 4-siyanobenzoat (CNB) anyonu, iki adet nikotinamid (NA) ligandı ve iki adet su molekülü ile koordine olmuştur (Şekil 4.19). Tüm ligandlar tek dişli olarak bağlanmaktadır.

Ekvator düzlemindeki, iki adet simetri-bağımlı karboksilat O atomu (O2 ve O2ⁱ) ve iki adet simetri-bağımlı su molekülünün O atomu (O4 ve O4ⁱ) hafifçe bozulmuş kare-düzlem düzenlemesi oluşturur. Bu oluşum iki adet simetri-bağımlı NA ligandının eksensel pozisyonlardaki N atomu (N2 ve N2ⁱ) ile hafifçe bozulmuş oktahedral koordinasyona tamamlanır [simetri kodu: (i) -x+1, -y+1, -z+1; Şekil 4.19].

Karboksilat grubundaki C1-O1 [1,254 (2) Å] ve C1-O2 [1,256 (2) Å] bağ uzunluklarının yakın olması lokalize tek ve çift bağlar yerine delokalize bağlanma düzeninin varlığını göstermektedir. Co-O bağ uzunlukları 2,0835 (12) Å (benzoat oksijen atomları) ve 2,1350 (13) Å (su oksijen atomları) ve Co-N bağ uzunluğu 2,1390 (15) Å'dur ve standart değerlere yakındır. Co1 atomu, düzlemsel karboksilat gurubunun (O1 / O2 / C1) 0,3921 (1) Å üstünde bulunmaktadır. O-Co-O ve O-Co-N bağ açılarının ortalama değerleri sırasıyla 90 (3)° ve 90 (2)° olup ideal değerlerden hafifçe sapmaktadır.



Şekil 4.19. Kompleksin molekül yapısının görünümü. Yer değiştirme elipsoidleri %50 olasılıkla çizilmiştir. Simetri bağımlı atomlar, -x+1, -y+1, -z+1 simetri kodu ile elde edilmiştir.

Düzlemsel karboksilat grubu (O1 / O2 / C1) ile komşu benzen halkası [A (C2-C7)] arasındaki dihedral açı 22,11 (15)° iken, piridin [B (N2 / C9-C13)] ve benzen halkaları 89,98 (5)°'lik bir dihedral açı yapacak şekilde yönelmiştir.

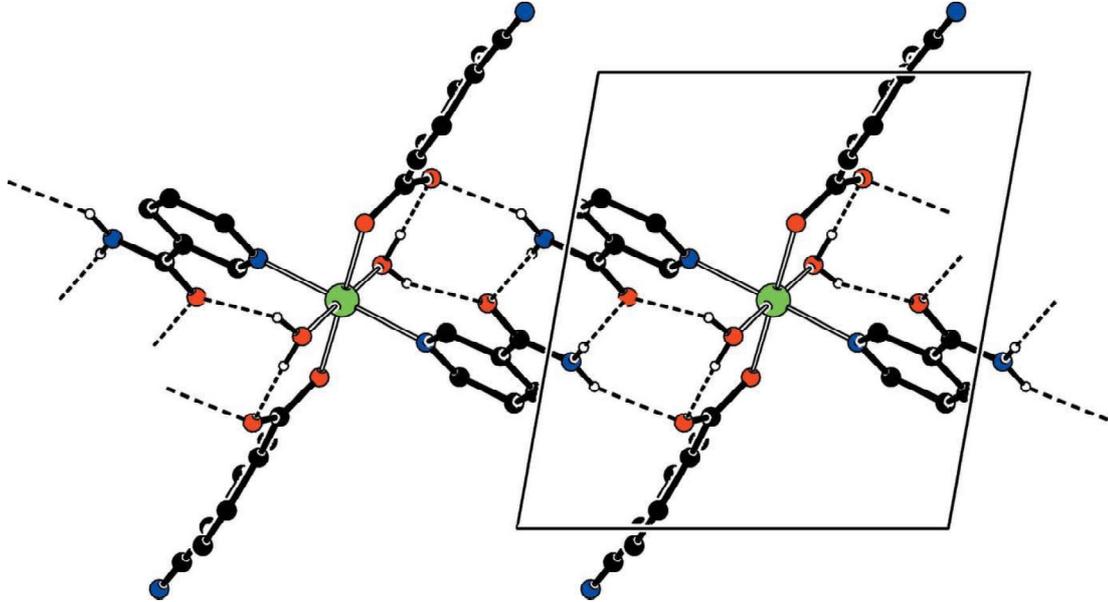
4.3.4.4. Supramoleküler Özellikler

Kristal yapıda, $N-H \cdots O_k$ (k = karboksilat), $N-H \cdots O_{na}$ (na = nikotinamid), $O-H_{su} \cdots O_k$ ve $O-H_{su} \cdots O_{na}$ hidrojen bağları (Çizelge 4.9) $R_2^2(8)$ ve $R_4^4(8)$ halka motifleri [33] ile molekülleri (100) düzlemine paralel tabakalar oluşturacak şekilde bağlar (Şekil 4.20). Oluşan tabakalar ise $C-H_{cnb} \cdots O_k$ (cnb = siyanobenzoat) ve $C-H_{na} \cdots N_{cnb}$ hidrojen bağları (Çizelge 4.9) ile üç-boyutlu bir ağ oluşturacak şekilde bağlanır. Ayrıca C6 atomuna bağlı H6 atomu ile piridin B (N2 / C9-C13) halkasının merkezi arasında zayıf bir $C-H \cdots \pi$ etkileşimi de vardır (Çizelge 4.9).

Çizelge 4.9. Komplekse ait hidrojen bağı geometrisi (Å, °)

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
N3-H31...O3 ⁱ	0,84(3)	2,09(3)	2,914(3)	166(3)
N3-H32...O1 ⁱⁱ	0,87(3)	2,13(3)	2,910(3)	148(3)
O4-H41...O1 ⁱⁱⁱ	0,85(3)	1,82(3)	2,658(2)	166(3)
O4-H42...O3 ^{iv}	0,80(3)	2,11(3)	2,877(2)	161(2)
C4-H4...O1 ^v	0,93	2,38	3,302(3)	173
C9-H9...N1 ^{vi}	0,93	2,54	3,305(5)	140
C6-H6...Cg2 ^{vii}	0,93	2,76	3,691(2)	176

Simetri kodları: (i) $-x, -y, -z+1$; (ii) $-x+1, -y, -z+1$; (iii) $-x+1, -y+1, -z+1$; (iv) $-x, -y+1, -z+1$; (v) $x-1, y, z$; (vi) $x+1, y, z+1$; (vii) $x, y, z-1$. Cg2, B(N2 / C9-C13) halkasının merkezidir.

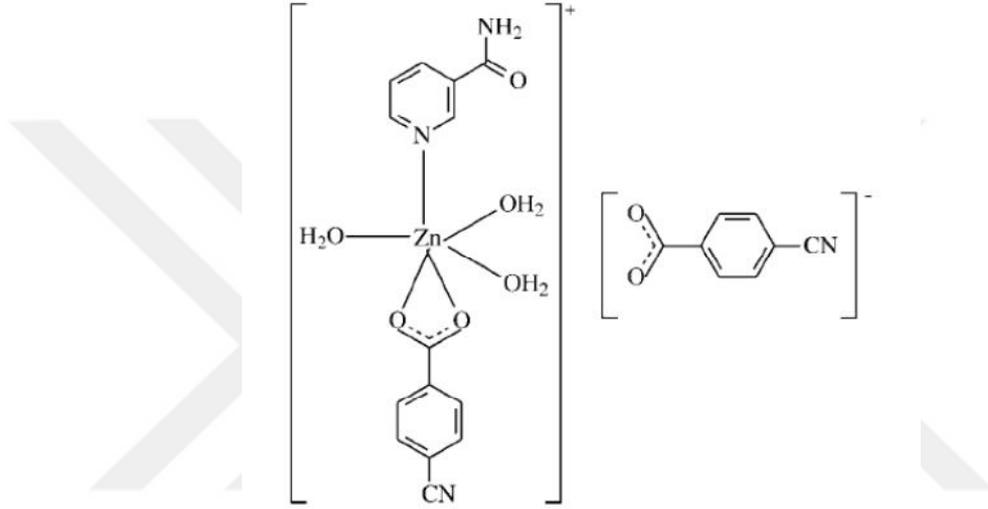


Şekil 4.20. Kompleksin [100] yönündeki kristal paketlenmesinin kısmi görünümü. Burada b eksenini yatay ve c eksenini dikeydir. Moleküller arası $N-H \cdots O$ ve $O-H \cdots O$ hidrojen bağları kesikli çizgilerle gösterilmiştir. Hidrojen bağı yapmayan hidrojen atomları gösterilmemiştir.

4.3.5. Triaqua(4-siyanobenzoat- $\kappa^2\text{O},\text{O}'$)(nikotinamid- κN^1)çinko-4-siyanobenzoat, $[\text{Zn}(\text{C}_8\text{H}_4\text{NO}_2)(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})-(\text{H}_2\text{O})_3](\text{C}_8\text{H}_4\text{NO}_2)$ Kompleksi

4.3.5.1. Kristalin Sentezlenmesi

Yapısı çözülen tuz, H_2O (30 ml) içindeki $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (1,44 g, 5 mmol), H_2O (50 ml) içindeki nikotinamidin (1,22 g, 50 mmol) ve H_2O (100 ml) içindeki sodyum 4-siyanobenzoatın (1,69 g, 10 mmol) reaksiyonundan oluşmuştur. Karışım süzülüp birkaç gün boyunca oda sıcaklığında kristallenmeye bırakılmış ve renksiz tek kristaller elde edilmiştir. Kompleksin kimyasal diyagramı Şekil 4.21’de gösterilmiştir.



Şekil 4.21. Kompleksin kimyasal diyagramı

4.3.5.2. Yapı Arıtımı

H31 ve H32 (NH_2 için) ile H41, H42, H51, H52, H61 ve H62 (H_2O için) atomları fark Fourier haritasından yerleştirilmiş ve serbest olarak arıtılmıştır. C-bağlı H atomları $\text{C}-\text{H} = 0,93 \text{ \AA}$ olacak şekilde geometrik olarak konumlandırılıp $U_{\text{iso}}(\text{H})=1,2U_{\text{eq}}(\text{C})$ ile arıtılmıştır. Yapısı çözülen tuzun moleküler diyagramı Şekil 4.22’de, $\text{R}_2^2(12)$, $\text{R}_3^3(8)$ ve $\text{R}_3^3(9)$ halka motiflerini oluşturan moleküller arası $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$, $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$, $\text{O}-\text{H} \cdots \text{N}$ ve $\text{C}-\text{H} \cdots \text{O}$ hidrojen bağlarını içeren kısmi paketlenme diyagramı ise Şekil 4.23’de gösterilmiştir.

Komplekse ait deneysel ayrıntılar çizelge 4.10’da verilmiştir. Çizelge 4.11’de $\text{Zn}-\text{O}$ ve $\text{Zn}-\text{N}$ bağ uzunlukları gösterilmiştir. Molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları ise Çizelge 4.12’de gösterilmiştir. Arıtım sonucu elde edilen atom koordinatları, bağ uzunlukları ve açıları, anizotropik termal parametreler ve torsiyon açıları Ek-5’deki ilgili makalede [47] görülebilir.

Çizelge 4.10. Komplekse ait deneysel veriler

Kristal verileri	
Kimyasal formül	[Zn(C ₈ H ₄ NO ₂)(C ₆ H ₆ N ₂ O)-(H ₂ O) ₃](C ₈ H ₄ NO ₂)
M _r	533,81
Kristal sistemi, uzay grubu	Triklinik, P $\bar{1}$
Sıcaklık (K)	296
a, b, c (Å)	6,0858 (2), 8,7031 (3), 22,2357 (6)
α , β , γ (°)	81,882 (2), 87,806 (3), 88,007 (3)
V (Å ³)	1164,55 (6)
Z	2
Radyasyon tipi	Mo K α
μ (mm ⁻¹)	1.11
Kristal büyüklüğü (mm)	0,45 × 0,36 × 0,25
Veri toplama	
Difraktometre	Bruker SMART BREEZE CCD
Soğurma düzeltmesi	Multi-scan (SADABS [40])
T _{min} , T _{max}	0,625, 0,758
Ölçülen, bağımsız, gözlenen	27167, 5839, 5450
[I > 2 σ (I)] yansımalar	
R _{int}	0,034
(sin θ / λ) _{max} (Å ⁻¹)	0,670
Arıtım	
R[F ² > 2 σ (F ²)], wR(F ²), S	0,030, 0,080, 1,05
Yansıma sayısı	5839
Parametre sayısı	348
H atomu işlemi	H atomları sınırlandırılıp arıtılmıştır.
$\Delta \rho_{max}$, $\Delta \rho_{min}$ (e Å ⁻³)	0,35, -0,33

4.3.5.3. Molekül ve Kristal Yapıların Tartışılması

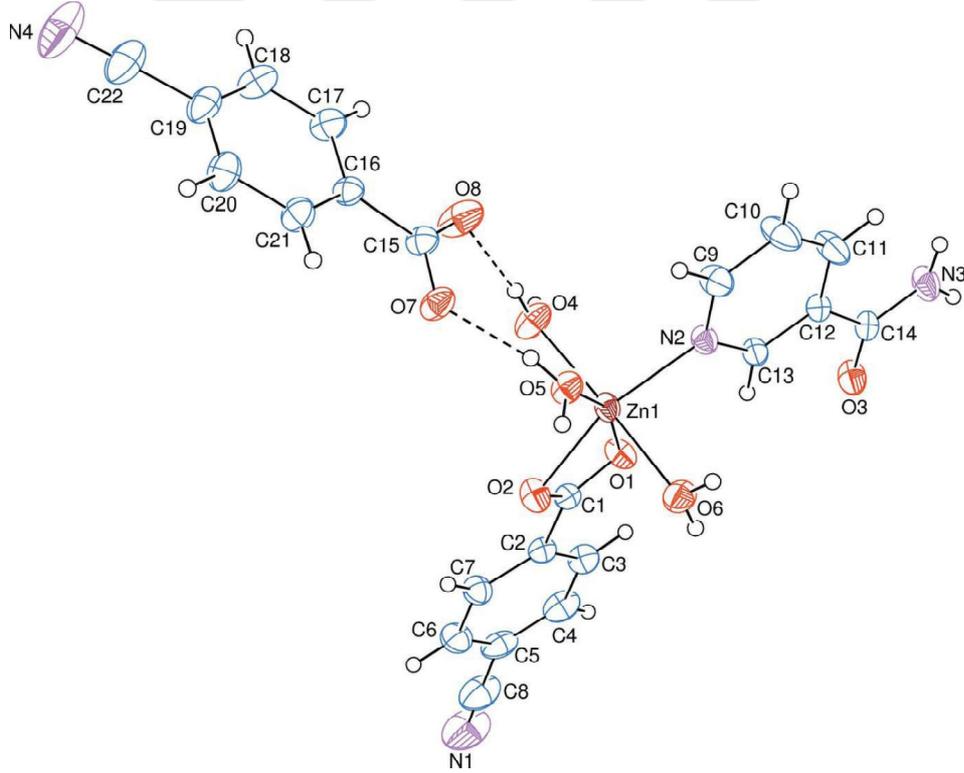
Sentezlenen tuzun kristal yapısının asimetrik birimi bir adet kompleks katyonu ve bir adet 4-siyanobenzoat (CNB) anyonundan oluşmuştur. Zn^{II} atomu bir adet 4-siyanobenzoat anyonu, bir adet nikotinamid (NA) ligandı ve üç adet su molekülü ile koordine olmuştur. CNB anyonu ve NA ligandı sırasıyla çift dişli ve tek dişli modlarda koordine olmuştur (Şekil 4.22).

Katyonda, Zn^I atomunun çevresindeki dört adet koordine olmuş atom (O1, O2, O5 ve N2) bozulmuş kare-düzlem düzenlenmesi oluştururken, Zn^{II} atomunun dikkate değer ölçüde bozulmuş olan oktahedral koordinasyon çevresi eksensel pozisyonlardaki iki adet ilave su molekülünün O atomları (O4 ve O6) ile tamamlanmıştır (Şekil 4.22).

Karboksilat gruplarındaki C1-O1 [1,2531 (18) Å], C1-O2 [1,2591 (19) Å] ve C15-O7 [1,266 (2) Å], C15-O8 [1,237 (2) Å] bağ uzunluklarının yakın olması lokalize tek ve çift bağlar yerine delokalize bağlanma düzeninin varlığını gösterir. Ortalama Zn-O bağ uzunlukları, benzoat oksijen atomları için 2,19 (11) Å ve su oksijen atomları için 2,10 (9) Å iken; Zn-N bağ uzunluğu 2,0545 (12) Å'dur (Çizelge 4.11) ve ilgili yapılardaki değerlere yakındır. Zn1 atomu, kapma açısı 59,48 (4)° olan düzlemsel (O1 / O2 / C1) karboksilat grubunun 0,0093 (2) Å yukarısındadır. Karşılık gelen O-Zn-O açıları, [Zn(C₉H₁₀NO₂)(C₆H₆N₂O)·2H₂O] bileşiğinde [48] 60,03 (6)°, [Zn(C₈H₈NO₂)(C₆H₆N₂O)]·H₂O bileşiğinde [49] 59,02 (8)° ve [Zn(C₈H₇O₃)₂(C₆H₆N₂O)] bileşiğinde [50] 57,53 (5)°, 56,19 (5)° ve 59,04 (4)°'dir.

Çizelge 4.11. Zn1 atomuna bağlanan O ve N atomlarının bağ uzunlukları (Å)

Zn1-O1	2,2724 (12)	Zn1-O5	2,0132 (11)
Zn1-O2	2,1163 (12)	Zn1-O6	2,1917 (14)
Zn1-O4	2,0917 (13)	Zn1-N2	2,0545 (12)

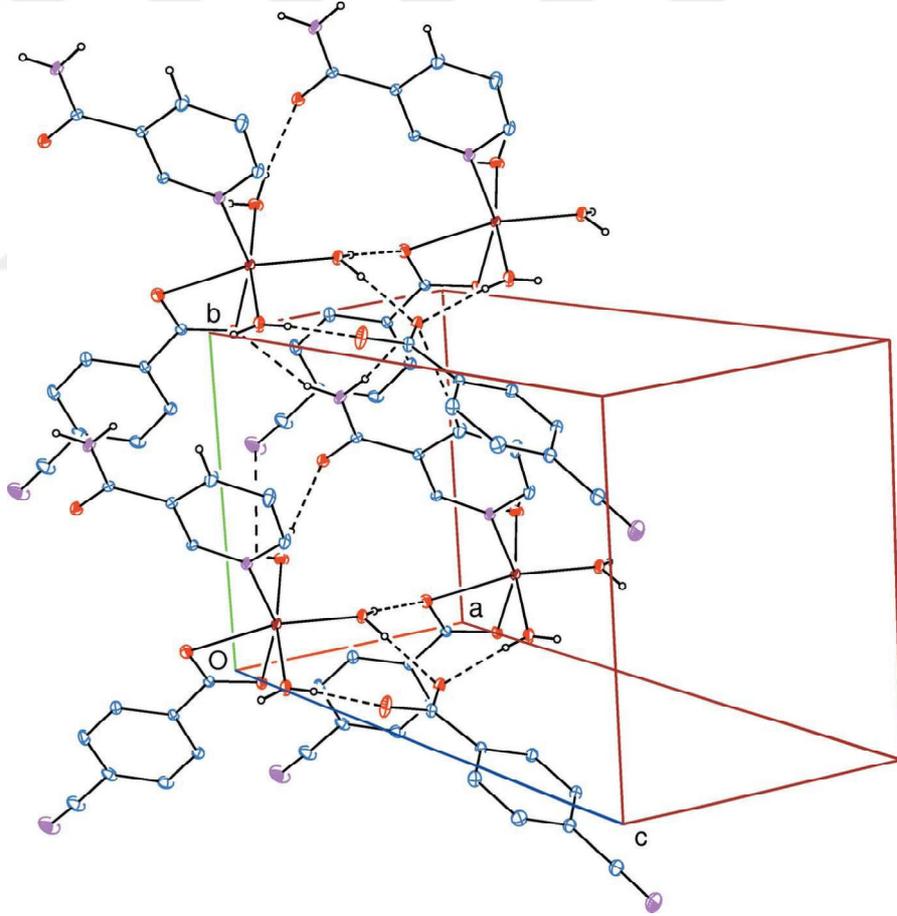


Şekil 4.22. Yapısı çözülen tuzun asimetrik birimi. Yer değiştirme elipsoidleri %50 olasılıkla çizilmiştir. Moleküller arası O-H...O hidrojen bağları kesikli çizgilerle gösterilmiştir.

Düzlemsel karboksilat grupları [(O1 / O2 / C1) ve (O7 / O8 / C15)] ile komşu benzen halkaları [A (C2-C7) ve C (C16-C21)] arasındaki dihedral açılar sırasıyla $10,25 (10)^\circ$ ve $5,89 (14)^\circ$ 'dir. Benzen halkaları ile benzen ve piridin [B (N2 / C9-C13)] halkaları, $A / C = 77,84 (6)^\circ$, $A / B = 8,97 (5)^\circ$ ve $B / C = 71,43 (5)^\circ$ 'lik dihedral açılarda yönelmiştir.

4.3.5.4. Supramoleküler Özellikler

Kristal yapıda, $N-H \cdots O_k$ ($k = \text{karboksilat}$), $O-H_{su} \cdots O_k$, $O-H_{su} \cdots O_{na}$ ($na = \text{nikotinamid}$), $O-H_{su} \cdots N_{cnb}$ ($cnb = \text{siyanobenzoat}$) ve $C-H_{na} \cdots O_k$ hidrojen bağları (Çizelge 4.12) moleküler bileşenleri, $R_2^2(12)$, $R_3^3(8)$ ve $R_3^3(9)$ halka motiflerini [33] oluşturarak, (001) düzlemine paralel tabakalar oluşturacak şekilde bağlar (Şekil 4.23). Ayrıca, benzen halkaları arasındaki $\pi-\pi$ etkileşimleri, $Cg1 \cdots Cg1^i$ ve $Cg1 \cdots Cg3^{ii}$ [simetri kodu: (i) $1-x, -y, -z$], sırasıyla $3,791 (1) \text{ \AA}$ ve $3,882 (1) \text{ \AA}$ 'luk halka merkezleri arasındaki mesafeleriyle kristal yapının daha kararlı olmasını sağlar.



Şekil 4.23. Kompleksin kristal paketlenmesinin kısmi görünümü. $R_2^2(12)$, $R_3^3(8)$ ve $R_3^3(9)$ halka motiflerini oluşturan moleküller arası $N-H \cdots O$, $O-H \cdots O$, $O-H \cdots N$ ve $C-H \cdots O$ hidrojen bağları kesikli çizgilerle gösterilmiştir. Hidrojen bağı yapmayan hidrojen atomları gösterilmemiştir.

Çizelge 4.12. Komplekse ait hidrojen bağı geometrisi (Å, °)

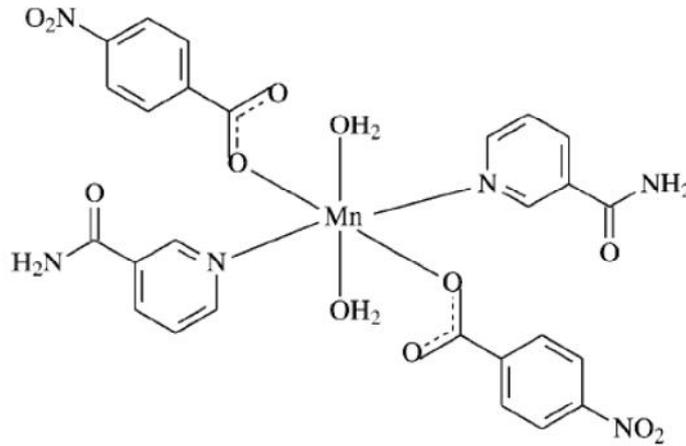
D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
N3—H31...O2 ⁱ	0,82(2)	2,13(3)	2,914(2)	162(2)
N3—H32...O7 ⁱ	0,92(3)	2,35(2)	3,261(2)	171(2)
O4—H41...O7 ⁱⁱ	0,75(2)	2,04(2)	2,7890(17)	173(3)
O4—H42...O8	0,76(3)	1,89(3)	2,6547(18)	175(3)
O5—H51...O7	0,80(2)	1,83(2)	2,6264(17)	171(3)
O5—H52...O1 ⁱⁱⁱ	0,74(2)	2,05(2)	2,7610(17)	164(2)
O6—H61...O3 ⁱⁱⁱ	0,75(3)	2,05(3)	2,7993(19)	170(3)
O6—H62...N1 ^{iv}	0,76(3)	2,17(3)	2,918(3)	170(3)
C11—H11...O7 ⁱ	0,93	2,49	3,415(2)	177

Simetri kodları: (i) $x-1, y+1, z$; (ii) $x-1, y, z$; (iii) $x+1, y, z$; (iv) $-x+1, -y, -z$. Cg1 ve Cg3 sırasıyla A ve C halkalarının merkezleridir.

4.3.6. *Trans*-diaquabis(nikotinamid- κN^1)bis(4-nitrobenzoat- κO)mangan(II), [Mn(C₇H₄NO₄)₂(C₆H₆N₂O)₂-(H₂O)₂] Kompleksi

4.3.6.1. Kristalin Sentezlenmesi

Kompleks, H₂O (25 ml) içindeki MnSO₄·H₂O (0,85 g, 25 mmol), H₂O (25 ml) içindeki nikotinamidin (1,22 g, 10 mmol) ve H₂O (150 ml) içindeki sodyum 4-nitrobenzoatın (1,90 g, 10 mmol) reaksiyonundan oluşmuştur. Karışım süzülüp bir hafta boyunca oda sıcaklığında kristallenmeye bırakılmış ve renksiz tek kristaller elde edilmiştir. Kompleksin kimyasal diyagramı Şekil 4.24’de gösterilmiştir.



Şekil 4.24. Kompleksin kimyasal diyagramı

4.3.6.2. Yapı Arıtımı

H3A ve H3B (NH₂ için) ile H61 ve H62 (H₂O için) atomları fark Fourier haritasından yerleştirilmiş O—H = 0,85 (2) Å ve N—H = 0,86 (2) Å bağ sınırlamaları ile U_{iso}(H) = 1,5U_{eq}(O, N) olacak şekilde arıtılmıştır. C-bağlı H atomları C—H = 0,93 Å olacak şekilde

geometrik olarak konumlandırılıp $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,2U_{\text{eq}}(\text{C})$ ile arıtılmıştır. Elde edilen moleküler yapı Şekil 4.25’de, moleküller arası $\text{N-H}\cdots\text{O}$ ve $\text{O-H}\cdots\text{O}$ hidrojen bağlarını içeren paketlenme diyagramı ise Şekil 4.26’da gösterilmiştir.

Komplekse ait deneysel ayrıntılar çizelge 4.13’de verilmiştir. Molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları Çizelge 4.14’de gösterilmiştir. Arıtım sonucu elde edilen atom koordinatları, bağ uzunlukları ve açıları, anizotropik termal parametreler ve torsiyon açıları Ek-6’daki ilgili makalede [51] görülebilir.

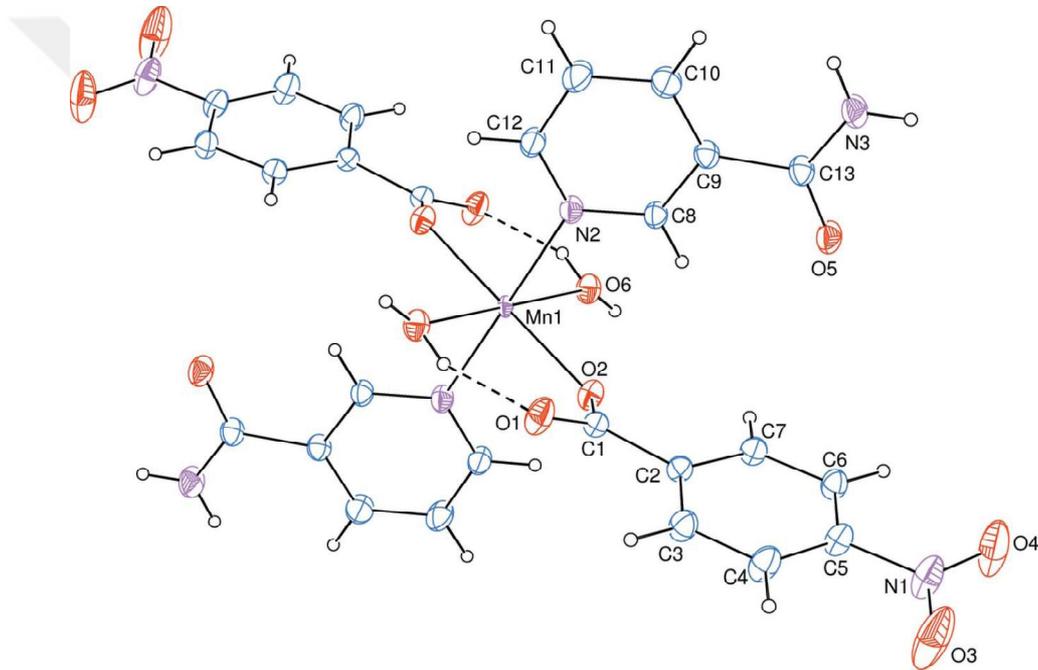
Çizelge 4.13. Komplekse ait deneysel veriler

Kristal verileri	
Kimyasal formül	$[\text{Mn}(\text{C}_7\text{H}_4\text{NO}_4)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$
M_r	667,45
Kristal sistemi, uzay grubu	Triklinik, $P\bar{1}$
Sıcaklık (K)	296
a, b, c (Å)	7,6051 (3), 10,0027 (4), 10,2152 (4)
α, β, γ (°)	78,067 (3), 88,430 (4), 71,746 (3)
V (Å ³)	721,45 (5)
Z	1
Radyasyon tipi	Mo K_α
μ (mm ⁻¹)	0,53
Kristal boyutları (mm)	0,45 × 0,35 × 0,32
Veri toplama	
Difraktometre	Bruker SMART BREEZE CCD
Soğurma düzeltmesi	Multi-scan (SADABS [40])
$T_{\text{min}}, T_{\text{max}}$	0,765, 0,815
Ölçülen, bağımsız, gözlenen	17255, 3595, 3475
$[I > 2\sigma(I)]$ yansımalar	
R_{int}	0,027
$(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}}$ (Å ⁻¹)	0,669
Arıtım	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0,058, 0,178, 1,17
Yansıma sayısı	3595
Parametre sayısı	217
Sınırlama sayısı	4
H atomu arıtımı	H atomları sınırlandırılıp arıtılmıştır.
$\Delta \rho_{\text{max}}, \Delta \rho_{\text{min}}$ (e Å ⁻³)	1,00, -0,50

4.3.6.3. Molekül ve Kristal Yapıların Tartışılması

Mononükleer kompleksin asimetric birimi, bir adet Mn^{II} atomu (site simetrisi $\bar{1}$), bir adet 4-nitrobenzoat (NB) anyonu, bir adet nikotinamid (NA) ligandı ve bir adet su molekülü içermektedir (Şekil 4.25).

Komplekste, iki adet simetri-bağımlı tek dişli NB anyonunun iki adet karboksilat O atomları (O2 ve O2ⁱⁱⁱ) ile iki adet simetri-bağımlı su molekülünün O atomları (O6 ve O6ⁱⁱⁱ) Mn^{II} atomu etrafında hafifçe bozulmuş kare-düzlem düzenlenmesi oluşturur. Bu oluşum iki adet simetri-bağımlı tek dişli NA ligandının eksenel pozisyonlardaki iki adet piridin N atomu (N2 ve N2ⁱⁱⁱ) ile hafifçe bozulmuş oktahedral koordinasyona tamamlanır [simetri kodu: (iii) $-x, -y, -z$; Şekil 4.25].



Şekil 4.25. Kompleksin molekül yapısı. Yer değiştirme elipsoidleri %40 olasılıkla çizilmiştir. Molekül içi O-H...O hidrojen bağları kesikli çizgilerle gösterilmiştir.

Karboksilat grubundaki C-O bağ uzunluklarının [C1-O1 = 1,253 (4) ve C1-O2 = 1,248 (4) Å] yakın olması lokalize tek ve çift bağlar yerine delokalize bağlanma düzeninin varlığını gösterir. Mn-O bağ uzunlukları [2,156 (2) ve 2,115 (2) Å] ve Mn-N bağ uzunluğu [2,134 (3) Å] standart değerlere yakındır. Mn1 atomu, karboksilat grubu (O1 / O2 / C1) düzleminin 0,4172 (1) Å üstünde bulunmaktadır. O-Mn-O ve O-Mn-N bağ açıları 90°'lik ideal değerden hafifçe sapmaktadır. Karboksilat grubu (O1 / O2 / C1) ile komşu benzen (C2-C7) halkası arasındaki dihedral açı 24,4 (3)° iken, benzen ve piridin (N2 / C8-C12) halkaları arasındaki dihedral açı 86,63 (11)°'dir.

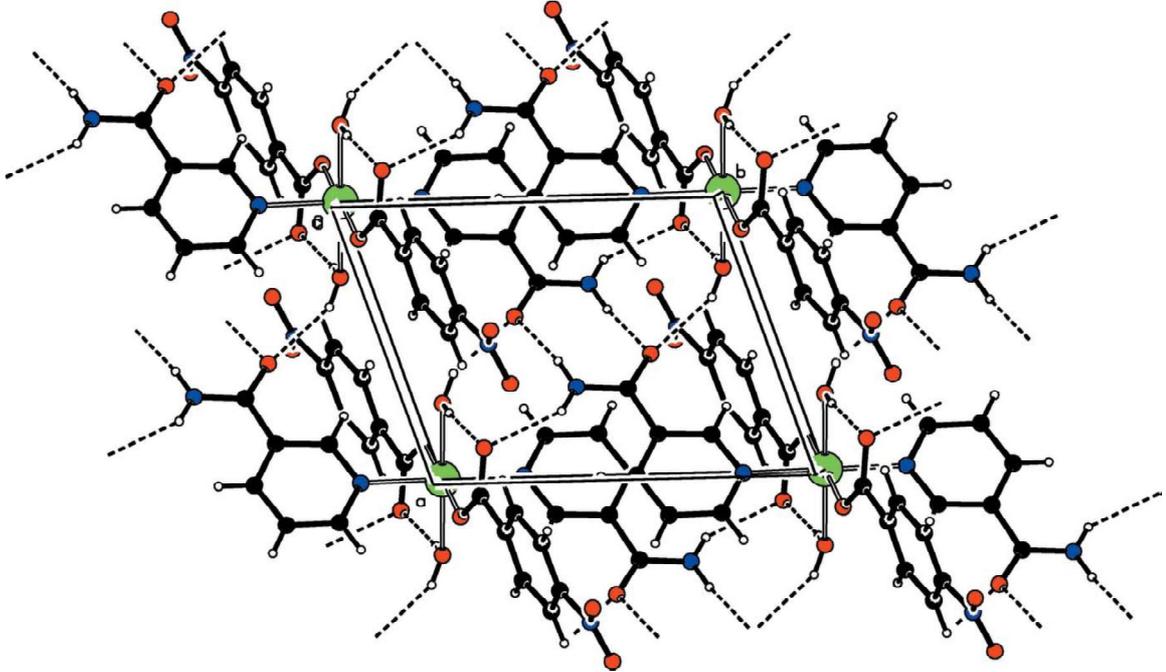
4.3.6.4. Supramoleküler Özellikler

Kristal yapıda, moleküller arası $N-H_{na}\cdots O_{na}$ ($na =$ nikotinamid), $N-H_{na}\cdots O_k$ ($k =$ karboksilat grubu) ve $O-H_{su}\cdots O_{na}$ hidrojen bağları (Çizelge 4.14) molekülleri ab düzlemine paralel bir tabaka oluşturacak şekilde bağlar (Şekil 4.26). Oluşan tabakada, $R_2^2(8)$ ve $R_4^4(8)$ halka motifleri gözlenmiştir. Söz konusu tabakalar, zayıf $C-H\cdots O$ hidrojen bağları, zayıf $C-H\cdots\pi$ etkileşimi (Çizelge 4.14) ve benzen halkaları arasındaki $\pi-\pi$ etkileşimi [$Cg1\cdots Cg1^{ix} = 3,868 (2) \text{ \AA}$; simetri kodu: (ix) 1-x,-y,1-z] ile bağlanarak üç-boyutlu bir ağ oluşmasına neden olur.

Çizelge 4.14. Komplekse ait hidrojen bağı geometrisi (\AA , $^\circ$)

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
$N3-H3A\cdots O5^{ii}$	0,90(5)	2,07(6)	2,898(6)	152(4)
$N3-H3B\cdots O1^{iii}$	0,90(4)	2,19(5)	2,923(4)	138(4)
$O6-H61\cdots O1^i$	0,90(4)	1,78(5)	2,646(5)	161(4)
$O6-H62\cdots O5^{iv}$	0,89(3)	2,10(4)	2,897(3)	148(4)
$C3-H3\cdots O4^v$	0,93	2,59	3,456(6)	156
$C6-H6\cdots O1^{vi}$	0,93	2,40	3,319(4)	170
$C12-H12\cdots O3^{vii}$	0,93	2,54	3,416(7)	157
$C4-H4\cdots Cg1^{viii}$	0,93	2,91	3,827(4)	172

Simetri kodları: (i) -x, -y, -z; (ii) -x+1, -y+1, -z; (iii) -x, -y+1, -z; (iv) -x+1, -y, -z; (v) x-1, y, z; (vi) x+1, y, z; (vii) x-1, y, z-1; (viii) x, y, z+1. Cg1, (C2-C7) benzen halkasının merkezidir.

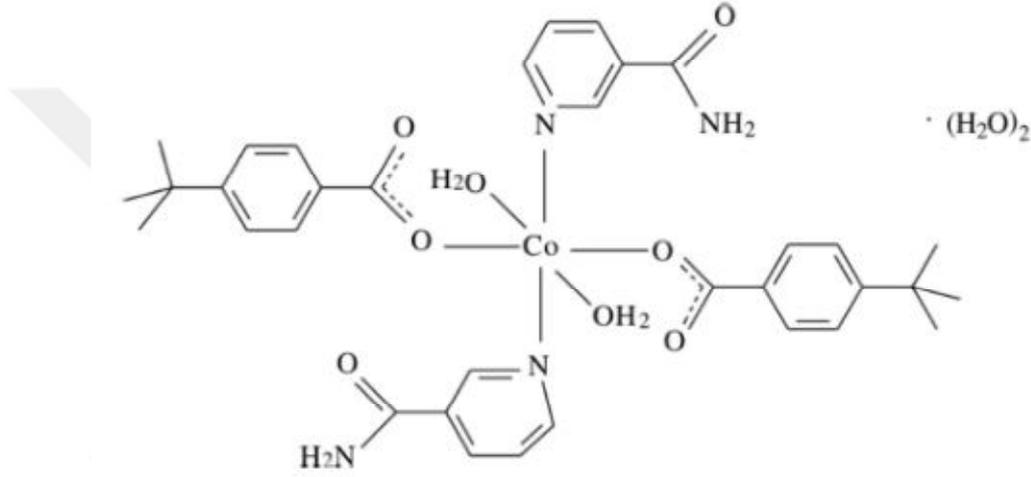


Şekil 4.26. Kompleksin kristal paketlenmesinin ab düzlemindeki kısmi görünümü. Moleküller arası $N-H\cdots O$ ve $O-H\cdots O$ hidrojen bağları kesikli çizgilerle gösterilmiştir.

4.3.7. Diaquabis(4-*tert*-bütılbenzoat- κ O)bis(nikotinamid- κ N¹)kobalt(II)dihidrat, [Co(C₁₁H₁₃O₂)₂(C₆H₆N₂O)₂·(H₂O)₂]·2H₂O Kompleksi

4.3.7.1. Kristalin Sentezlenmesi

Kompleks, H₂O (75 ml) içindeki CoSO₄·7H₂O (1,41 g, 5 mmol), H₂O (25 ml) içindeki nikotinamidin (1,22 g, 10 mmol) ve H₂O (250 ml) içindeki sodyum 4-*tert*-bütılbenzoatın (2,00 g, 10 mmol) reaksiyonundan oluşmuştur. Karışım süzülüp 5 gün boyunca oda sıcaklığında kristallenmeye bırakılmış ve pembe renkli tek kristaller elde edilmiştir. Bileşiğin kimyasal diyagramı Şekil 4.27’de gösterilmiştir.



Şekil 4.27. Kompleksin kimyasal diyagramı

4.3.7.2. Yapı Arıtımı

Arıtım sırasında *tert*-butil grup atomlarında düzensizlik olduğu gözlenmiştir ve bu düzensiz C atomları (C15A, C15B, C16A, C16B, C17A ve C17B) 0,631 (5) : 0,369 (5) sabit doluluk oranlarıyla arıtılmıştır. H21 ve H22 (NH₂ için) ile H41, H42, H51 ve H52 (H₂O için) atomları fark Fourier haritasından yerleştirilmiş ve serbest olarak arıtılmıştır. Aromatik ve metil karbon atomlarına bağlı hidrojen atomları sırasıyla C–H = 0,93 ve 0,96 Å ve U_{iso}(H) = k×U_{eq}(C) olacak şekilde geometrik olarak konumlandırılıp arıtılmıştır. Burada metil hidrojen atomları için k=1,5 ve aromatik hidrojen atomları için k=1,2’dir. Elde edilen moleküler yapı Şekil 4.28’de, R₂²(8), R₂²(10) ve R₄⁴(12) halka motiflerini [33] oluşturan moleküller arası O–H···O ve N–H···O hidrojen bağlarını içeren kısmi kristal paketlenmesi Şekil 4.29’da ve moleküller arası ve molekül içi O–H···O ve N–H···O hidrojen bağlarını içeren [100] yönündeki kısmi kristal paketlenmesi ise Şekil 4.30’da gösterilmiştir.

Komplekse ait deneysel ayrıntılar Çizelge 4.15’de verilmiştir. Molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları Çizelge 4.16’da gösterilmiştir. Arıtım sonucu elde edilen atom koordinatları, bağ uzunlukları ve açıları, anizotropik yer değiştirme parametreleri ve torsiyon açıları Ek-7’deki ilgili makalede [52] görülebilir.

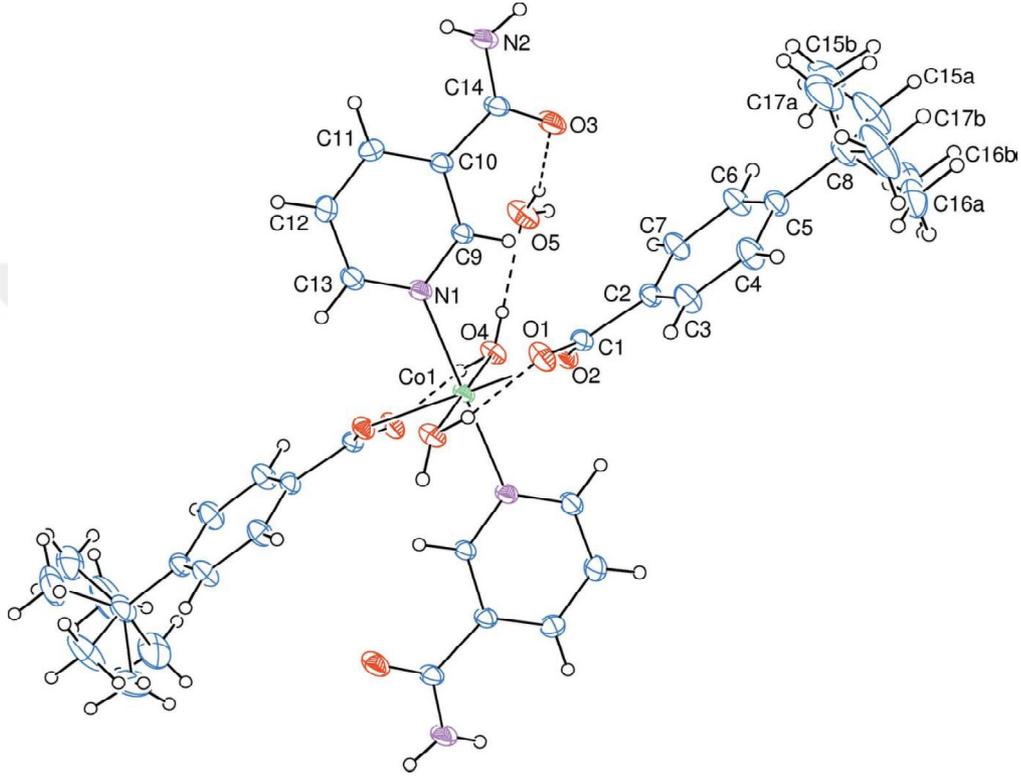
Çizelge 4.15. Komplekse ait deneysel veriler

Kristal verileri	
Kimyasal formül	$[\text{Co}(\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
M_r	729,69
Kristal sistemi, uzay grubu	Triklinik, $P\bar{1}$
Sıcaklık (K)	296
a, b, c (Å)	7,9608 (5), 10,0679 (6), 12,3007 (7)
α, β, γ (°)	72,087 (2), 74,841 (3), 78,660 (3)
V (Å ³)	898,17 (9)
Z	1
Radyasyon tipi	Mo K_α
μ (mm ⁻¹)	0,54
Kristal boyutları (mm)	0,45 × 0,34 × 0,28
Veri toplama	
Difraktometre	Bruker SMART BREEZE CCD
Soğurma düzeltmesi	Multi-scan (SADABS [40])
T_{\min}, T_{\max}	0,80, 0,86
Ölçülen, bağımsız, gözlenen	19515, 4491, 4226
$[I > 2\sigma(I)]$ yansımalar	
R_{int}	0,024
$(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}}$ (Å ⁻¹)	0,669
Arıtım	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0,036, 0,101, 1,04
Yansıma sayısı	4491
Parametre sayısı	276
Sınırlama sayısı	156
H atomu arıtımı	H atomları sınırlandırılıp arıtılmıştır.
$\Delta \rho_{\text{max}}, \Delta \rho_{\text{min}}$ (e Å ⁻³)	0,57, -0,20

4.3.7.3. Molekül ve Kristal Yapıların Tartışılması

Mononükleer kobalt kompleksinin kristal yapısının asimetrik birimi, bir adet koordine olmuş ve bir adet koordine olmamış su molekülü, bir adet 4-tert-bütilbenzoat (TBB) ligandı ve bir adet nikotinamid (NA) ligandı içermektedir, tüm ligandlar tek dişli olarak koordine olmuştur (Şekil 4.28).

Komplekste, iki adet simetri-bağımlı tek dişli TBB anyonunun iki adet karboksilat O atomları (O2 ve O2ⁱ) ile iki adet simetri-bağımlı koordine olmuş su molekülünün O atomları (O4 ve O4ⁱ) Co1 atomu (site simetrisi $\bar{1}$) etrafında hafifçe bozulmuş kare-düzlem düzenlenmesi oluşturur. Bu oluşum iki adet simetri-bağımlı tek dişli NA ligandının eksenel pozisyonlardaki iki adet piridin N atomu (N1 ve N1ⁱ) ile hafifçe bozulmuş oktahedral koordinasyon küresine tamamlanır [simetri kodu: (i) -x, -y, -z; Şekil 4.28].



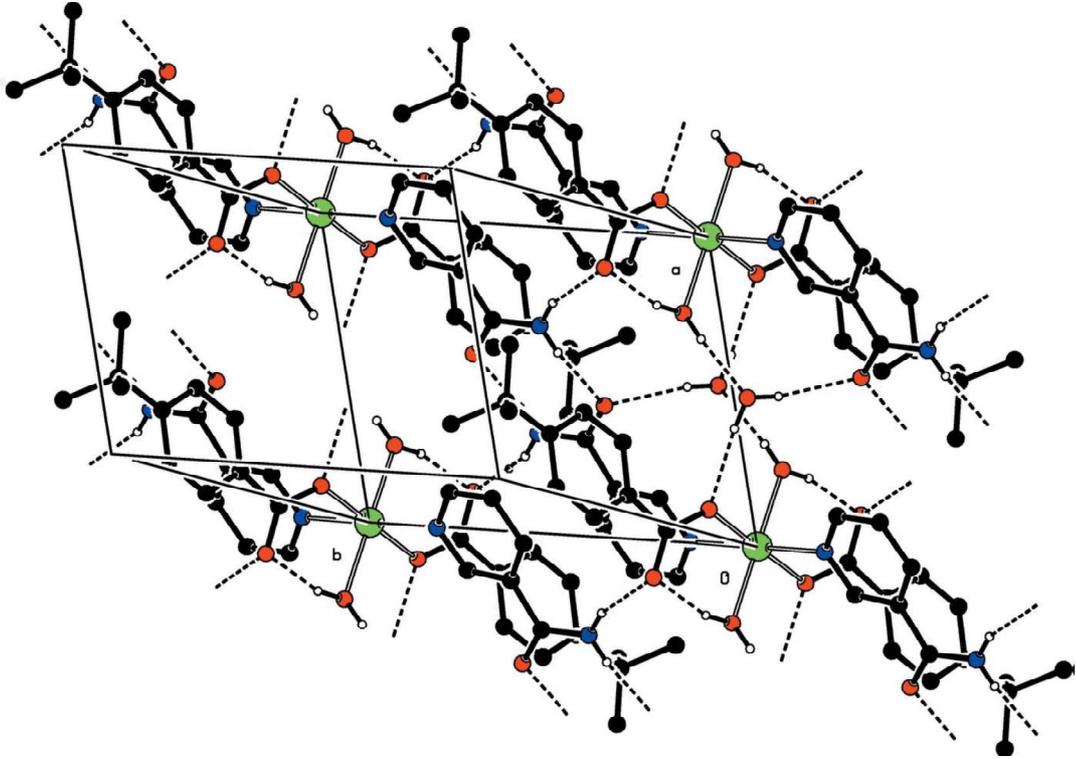
Şekil 4.28. Kompleksin molekül yapısı. Yer değiştirme elipsoidleri %40 olasılıkla çizilmiştir. Moleküller arası ve molekül içi O-H...O hidrojen bağları kesikli çizgilerle gösterilmiştir.

Karboksilat gruplarındaki C1-O1 [1,2526 (17) Å] ve C1-O2 [1,2702 (16) Å] bağ uzunluklarının yakın olması lokalize tek ve çift bağlar yerine delokalize bağlanma düzeninin varlığını gösterir. Co-O bağ uzunlukları 2,1104 (11) Å (su oksijenleri) ve 2,1252 (9) Å (benzoat oksijenleri) iken, Co-N bağ uzunluğu 2,1638 (11) Å 'dur ve standart değerlere yakındır. Co1-O2-C1-C2 torsiyon açısı [163,00 (9)°], ligandın hafifçe aşağıya doğru eğilmesine neden olur.

Düzlemsel karboksilat grubu (O1 / O2 / C1) ile komşu benzen halkası (C2-C7) arasındaki dihedral açı 29,09 (10)° iken, benzen ve piridin (N1 / C9-C13) halkaları 88,53 (4)°'lik bir dihedral açıyla yönlendirilmiştir.

4.3.7.4. Supramoleküler Özellikler

Molekül içi $O-H_{su}\cdots O_k$ ($k =$ karboksilat) hidrojen bağları (Çizelge 4.16) koordine olmuş su moleküllerini TBB anyonlarının karboksil O atomlarına bağlayarak S (6) hidrojen bağ motifini oluştururken, moleküller arası $O-H_{su}\cdots O_{su}$ ve $O-H_{su}\cdots O_{na}$ ($na =$ nikotinamid) hidrojen bağları (Çizelge 4.16) iki adet koordine olmamış su molekülünü koordine olmuş su moleküllerine ve NA anyonlarına bağlar (Şekil 4.28). Bunun yanı sıra kristalde, $O-H_{su}\cdots O_k$, $N-H_{na}\cdots O_k$ ve $N-H_{na}\cdots O_{na}$ hidrojen bağları (Çizelge 4.16) $R_2^2(8)$, $R_2^2(10)$ ve $R_4^4(12)$ halka motifleri [33] (Şekil 4.29) ile molekülleri (001) düzlemine paralel tabakalar oluşturacak şekilde bağlar (Şekil 4.30).

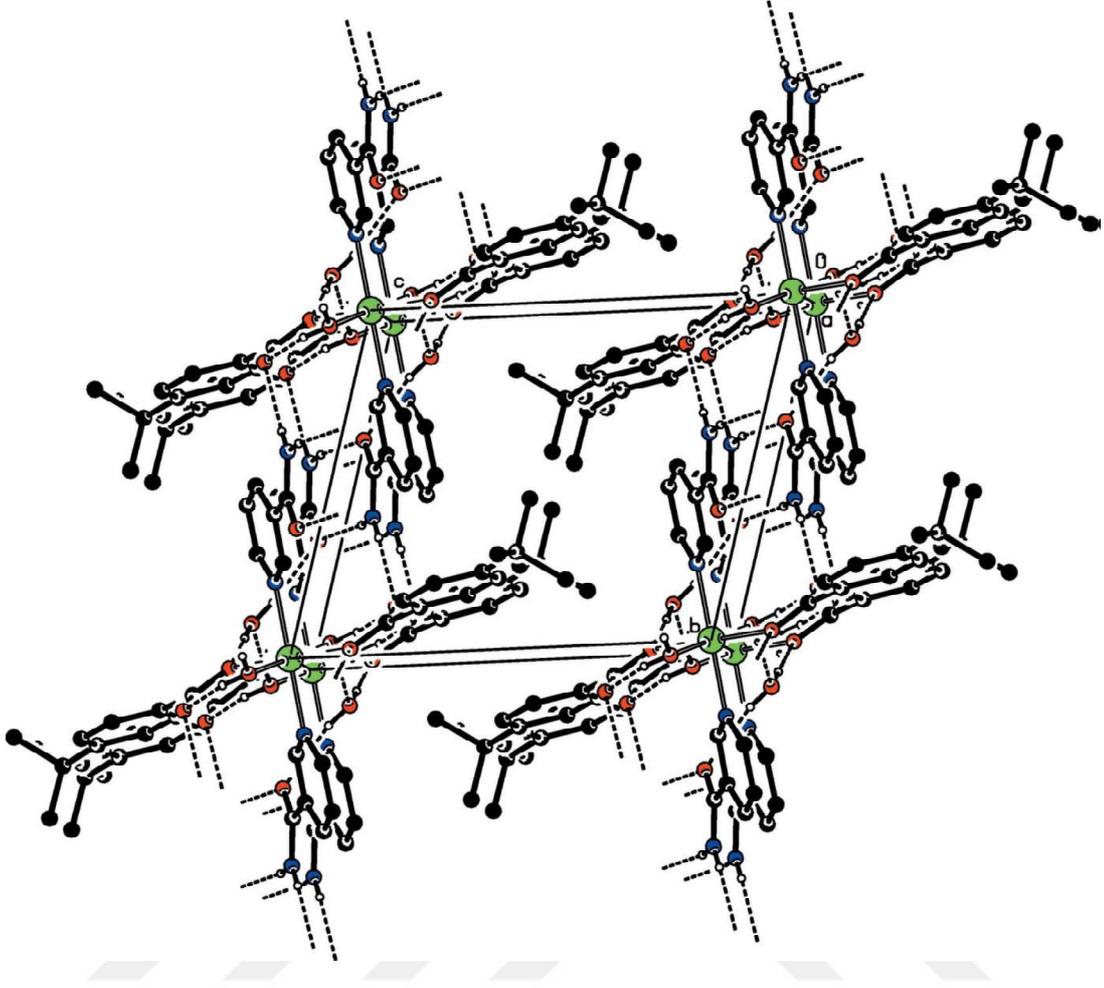


Şekil 4.29. Kompleksin kristal paketlenmesinin kısmi görünümü. Moleküller arası $O-H\cdots O$ ve $N-H\cdots O$ hidrojen bağları kesikli çizgilerle gösterilmiştir. Sadece ana düzensizlik bileşeni ve hidrojen bağı yapan H atomları gösterilmiştir.

Çizelge 4.16. Komplekse ait hidrojen bağı geometrisi (\AA , $^\circ$)

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
$N2-H21\cdots O1^{ii}$	0,82(2)	2,15(2)	2,935(2)	159(2)
$N2-H22\cdots O3^{iii}$	0,85(2)	2,07(2)	2,907(2)	166(2)
$O4-H41\cdots O1^i$	0,87(3)	1,79(3)	2,6230(17)	160(3)
$O4-H42\cdots O5$	0,84(2)	2,01(2)	2,852(2)	176,4(19)
$O5-H51\cdots O3$	0,82(3)	2,14(3)	2,942(2)	164(3)
$O5-H52\cdots O2^{iv}$	0,87(3)	2,17(3)	3,0331(19)	175(3)

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



Şekil 4.30. Kompleksin [100] yönündeki kristal paketlenmesinin kısmi görünümü. Moleküller arası ve molekül içi O–H···O ve N–H···O hidrojen bağları kesikli çizgilerle gösterilmiştir. Sadece ana düzensizlik bileşeni ve hidrojen bağı yapan H atomları gösterilmiştir.

5. SONUÇLAR

Molekül ve kristal yapıları aydınlatılan $[\text{Co}(\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (1), $[\text{Zn}(\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (2) ve $[\text{Zn}(\text{C}_7\text{H}_4\text{NO}_4)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2]_n$ (3) bileşikler kristal yapıda bir boyutlu polimerik zincirler oluşturmaktadır. 1 ve 3 bileşiklerinde metal(II) atomları oktahedral koordinasyon küresine sahip olup benzoat ligandlarına tekdişli olarak bağlanmıştır. 2 bileşiğinde ise asimetrik birimde iki adet molekül olup metal(II) atomları benzoat ligandlarına tekdişli ve çiftlişli olarak bağlanmıştır. $[\text{Co}(\text{C}_8\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (4), $[\text{Mn}(\text{C}_7\text{H}_4\text{NO}_4)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (5) ve $[\text{Co}(\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (6) bileşiklerinin asimetrik birimleri yarım molekül içerip metal(II) atomları simetri merkezlerinde bulunmaktadır ve oktahedral koordinasyon kürelerine sahiptir. Tüm ligandlar metal(II) atomlarına tekdişli olarak

bağlanmıştır. $[\text{Zn}(\text{C}_8\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})_3](\text{C}_8\text{H}_4\text{NO}_2)$ (7) bileşiğinde ise metal(II) atomu oktahedral koordinasyon küresine sahip olup benzoat ligandına çiftli olarak bağlanmıştır. Saptanan molekül içi ve/veya moleküller arası hidrojen bağları ile C-H... π ve $\pi \dots \pi$ etkileşimleri : O-H...O, C-H...O ve C-H... π (1 bileşiği için), O-H...O, C-H...O, C-H... π ve $\pi \dots \pi$ (2 bileşiği için), N-H...O ve C-H...O (3 bileşiği için), O-H...O, N-H...O, C-H...O, C-H...N ve C-H... π (4 bileşiği için), N-H...O, C-H...O, C-H... π ve $\pi \dots \pi$ (5 bileşiği için), O-H...O ve N-H...O (6 bileşiği için) ve O-H...O, N-H...O, C-H...O ve C-H...N (7 bileşiği için) şeklindedir. Kristal yapıda bulunan moleküller arası hidrojen bağları: $R(16)$, $R_2^2(20)$ ve $R_6^6(16)$ (3 bileşiği için), $R_2^2(8)$ ve $R_4^4(8)$ (4 ve 6 bileşikleri için), $R_2^2(12)$, $R_3^3(8)$ ve $R_3^3(9)$ (5 bileşiği için) ve $R_2^2(8)$, $R_2^2(10)$ ve $R_4^4(12)$ (7 bileşiği için) halka motiflerini oluşturarak, bu bileşiklerde kristal yapıların oldukça kararlı olmasına katkıda bulunmaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] Krishnamachari, K. A. V. R., Some Aspects of Copper Metabolism in Pellagra, *The American Journal of Clinical Nutrition* 27, 108–111, **1974**.
- [2] You, K.-S., Arnold, L. J. Jr, Allison, W. S. & Kaplan, N. O., Enzyme Stereospecificities for Nicotinamide Nucleotides, *Trends in Biochemical Sciences* 3, 265–268, **1978**.
- [3] Bigoli, F., Braibanti, A., Pellinghelli, M. A. & Tiripicchio, A., The Crystal and Molecular Structure of Mono-(*N,N*-diethylnicotinamide)cadmium Dithiocyanate, *Acta Crystallographica* B28, 962–966, **1972**.
- [4] Antolini, L., Battaglia, L. P., Corradi, A. B., Marcotrigiano, G., Menabue, L., Pellacani, G. C. & Saladini, M., Synthesis, Spectroscopic and Magnetic Properties of Mixed-Ligand Complexes of Copper(II) with Imidazole and Nitrogen-Protected Amino Acids. Crystal and Molecular Structure of Bis(hippurate)bis(imidazole) copper(II), *Inorganic Chemistry*, 1391–1395, **1982**.
- [5] Chen, H. J. & Chen, X. M., Crystal Structures of Two- and Three-Dimensional Polymeric Complexes Assembled by Metal Pseudohalides and 4-Aminobenzoic Acid via Hydrogen Bonds and Covalent Bonds, *Inorganica Chimica Acta* 329, 13–21, **2002**.
- [6] Amiraslanov, I. R., Mamedov, Kh. S., Movsumov, E.M., Musaev, F. N. & Nadzhafov, G. N., X-Ray Crystallographic Investigation of the Complexes of p-Aminobenzoic Acid with Metals, IV. Crystal and Molecular Structure of Di(p-aminobenzoato)tetraaquacobalt(II), *Zhurnal Strukturnoi Khimii* 20, 1075–1080, **1979**.
- [7] Hauptmann, R., Kondo, M. & Kitagawa, S., Crystal Structure of Bis(4-aminobenzoato)aquacadmium Dihydrate, $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$, *Zeitschrift für Kristallographie – New Crystal Structures* 215, 169–172, **2000**.
- [8] Shnulin, A. N., Nadzhafov, G. N., Amiraslanov, I. R., Usabaliev, B. T. & Mamedov, Kh. S., Ionic Structures of Mg(II) and Co(II) p-Hydroxybenzoate, *Koordinatsionnaya Khimiya* 7, 1409–1416, **1981**.
- [9] Nadzhafov, G. N., Shnulin, A. N. & Mamedov, Kh. S., Crystal and Molecular Structure of Di-(p-nitrobenzoato)tetraaquacobalt(II) Dihydrate, *Zhurnal Strukturnoi Khimii* 22, 124–128, **1981**.
- [10] Antsyshkina, A. S., Chiragov, F. M. & Poray-Koshits, M. A., Crystal Structure of Bis(p-methoxybenzoato)cobalt(II) Tryhydrate, *Koordinatsionnaya Khimiya* 15, 1098–1103, **1980**.
- [11] Adiwidjaja, G., Rossmannith, E. & Küppers, H., Cobalt Dihydrogen Diphtalate Hexahydrate, *Acta Crystallographica* B34, 3079–3083, **1978**.
- [12] Catterick, J., Hursthouse, M. B., New, D. B. & Thornton, P., Preparation, X-ray Crystal Structure, and Magnetic Properties of a Trinuclear Cobalt(II) Carboxylate, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 843–844, **1974**.
- [13] Budak, K., *N,N*-[Dietilnikotinamid veya Nikotinamid] ve Benzoat Ligandları İçeren Bazı Bakır Komplekslerinin Kristal Yapı Analizi, Bilim Uzmanlığı Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, **1997**.

- [14] Sheldrick, G. M., A Short History of SHELX, *Acta Crystallographica A*64, 112–122, **2008**.
- [15] Farrugia, L. J., WinGX and ORTEP for Windows: An Update, *Journal of Applied Crystallography* 45, 849–854, **2012**.
- [16] Nardelli, M., PARST95 - An Update to PARST: A System of Fortran Routines for Calculating Molecular Structure Parameters from the Results of Crystal Structure Analyses, *Journal of Applied Crystallography* 28, 659, **1995**.
- [17] Spek, A. L., Structure Validation in Chemical Crystallography, *Acta Crystallographica D*65, 148–155, **2009**.
- [18] Cullity, B. D., *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company Inc., **1956**.
- [19] Hammond, C., *The Basics of Crystallography and Diffraction*, 3th Ed., International Union of Crystallography, Oxford Science Publications, New York, **2009**.
- [20] Woolfson, M. M., *An Introduction to X-Ray Crystallography*, 2nd Ed., Cambridge University Press, Cambridge, **1997**.
- [21] Glusker, J. P., Trueblood, K. N., *Crystal Structure Analysis A Primer*, 3th Ed., Oxford University Press, New York, **2010**.
- [22] Ladd, M., Palmer, R., *Structure Determination by X-Ray Crystallography Analysis by X-Ray and Neutrons*, 5th Ed., Springer, New York, **2013**.
- [23] Stout, G. H., Jensen, L. H., *X-Ray Structure Determination A Practical Guide*, The Macmillian Company, New York, **1968**.
- [24] Lipson, H., Langford, J. I., *Trigonometric Intensity Factors*, International Tables for Crystallography Vol. C, Chapter 6.2, pp. 590-593, **1999**.
- [25] Jeffery, J. W., *Methods in X-ray Crystallography*, Academic Press, London and New York, **1971**.
- [26] Maslen, E. N., Fox, A. G., O’Keefe, M. A., Brown, P. J., Willis, B. T. M., *Intensity of Diffracted Intensities*, International Tables for Crystallography Vol. C, Chapter 6.1, pp. 548-589, **1999**.
- [27] Bruce, D. W., O’Hare, D., Walton, R. I., *Structure from Diffraction Methods*, John Wiley & Sons, Ltd, **2014**.
- [28] Giacovazzo, C., et al., *Fundamentals of Crystallography*, 2nd Edition, Oxford University Press, New York, **2002**.
- [29] Müller, P., *Crystal Structure Refinement A Crystallographer’s Guide to SHELXL*, International Union of Crystallography, Oxford Science Publications, New York, **2006**.
- [30] Clegg, W., et al., *Crystal Structure Analysis*, Oxford University Press, **2002**.
- [31] Grabowski, S. J., *Hydrogen Bonding-New Insights*, Springer, Dordrecht, **2006**.
- [32] Steiner, T., The Hydrogen Bond in The Solid State, *Angewandte Chemie International Edition*, 41, 48-76, **2002**.

- [33] Bernstein, J., Davis, Shimoni, L. & Chang, N. L., Patterns in Hydrogen Bonding: Functionality and Graph Set Analysis in Crystals, R. E., *Angewandte Chemie International Edition in English*, 34, 1555–1573, **1995**.
- [34] 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, **2012**.
- [35] *Bruker Smart X2S*, Bruker AXS Inc. Madison, Wisconsin, USA, **2010**.
- [36] Bruker Advanced X-Ray Solutions, *SMART APEX Version 5.0 User Manual*, Bruker AXS Inc. Madison, Wisconsin, USA, **2001**.
- [37] Farrugia, WinGX Suite for Small-Molecule Single-Crystal Crystallography, *Journal of Applied Crystallography* 32, 837-838, **1999**.
- [38] Hasegawa, K., Introduction to Single Crystal X-Ray Analysis VII. Refinement of Disordered Structure, *Rigaku Journal*, 31(1), **2015**.
- [39] Aşkın G. Ş., Çelik F., Dilek N., Necefoğlu H. ve Hökelek T., Crystal structure of catena-poly[[diaquabis(4-formylbenzoato- κO^1)cobalt(II)]- μ -pyrazine- $\kappa^2 N:N'$], *Acta Crystallographica* E71, 339–341, **2015**.
- [40] Bruker, APEX2, SAINT and SADABS. Bruker AXS Inc. Madison, Wisconsin, USA, **2012**.
- [41] Aşkın G. Ş., Çelik F., Dilek N., Necefoğlu H. ve Hökelek T., Crystal structure of catena-poly[[aquabis(4-formylbenzoato)- $\kappa^2 O^1, O^1$; κO^1 -zinc]- μ -pyrazine- $\kappa^2 N:N'$], *Acta Crystallographica* E71, 402–405, **2015**.
- [42] Hökelek, T., Yılmaz, F., Tercan, B., Gürgen, F. & Necefoğlu, H., Aquabis(4-formylbenzoato- $\kappa^2 O^1, O^1$) – bis(isonicotinamide- κN^1) cadmium(II) monohydrate, *Acta Crystallographica* E65, m1416–m1417, **2009**.
- [43] Sertçelik, M., Çaylak Delibaş, N., Necefoğlu, H. & Hökelek, T., Bis(1-4-formylbenzoato- $\kappa^2 O:O'$)bis[(4-formylbenzoato- $\kappa^2 O, O'$)bis(isonicotinamide- κN^1) copper(II)], *Acta Crystallographica* E69, m290–m291, **2013**.
- [44] Çelik, F., Dilek, N., Çaylak Delibaş, N., Necefoğlu, H. & Hökelek, T., Catena-Poly[[diaquabis(4-formylbenzoato- κO^1)nickel(II)]- μ -pyrazine- $\kappa^2 N:N'$], *Acta Crystallographica* E70, m37–m38, **2014**.
- [45] Aşkın G. Ş., Necefoğlu H., Tonbul A. M., Dilek N. ve Hökelek T., Crystal structure of poly[bis(μ -nicotinamide- $\kappa^2 N^1:O$)bis(μ -4-nitrobenzoato- $\kappa^2 O^1:O^1$)zinc], *Acta Crystallographica* E71, 479–482, **2015**.
- [46] Aşkın G. Ş., Necefoğlu H., Nayir G. Y., Çelik R. Ç. ve Hökelek T., Crystal structure of trans-diaquabis(4-cyanobenzoato- κO)bis-(nicotinamide- κN^1)cobalt(II), *Acta Crystallographica* E71, 561–563, **2015**.
- [47] Aşkın G. Ş., Necefoğlu H., Nayir G. Y., Çelik R. Ç. ve Hökelek T., Crystal structure of triaqua(4-cyanobenzoato- $\kappa^2 O, O'$)(nicotinamide- κN^1)zinc-4-cyanobenzoate, *Acta Crystallographica* E71, 684–686, **2015**.
- [48] Hökelek, T., Dal, H., Tercan, B., Aybirdi, Ö. & Necefoğlu, H., Diaquabis[4-(dimethylamino)benzoato]-(isonicotinamide)zinc(II), *Acta Crystallographica* E65, m651–m652, **2009a**.

- [49] Hökelek, T., Dal, H., Tercan, B., Aybirdi, Ö. & Necefoğlu, H., Bis(isonicotinamide- κN^1)bis[4-(methylamino)benzoato]zinc(II) monohydrate, *Acta Crystallographica* E65, m1365–m1366, **2009b**.
- [50] Hökelek, T., Saka, G., Tercan, B., Tenlik, E. & Necefoğlu, H., Bis(4-methoxybenzoato)- $\kappa^2 O, O'$; κO -bis(nicotinamide- κN^1)zinc(II), *Acta Crystallographica* E66, m1135–m1136, **2010**.
- [51] Aşkın G. Ş., Necefoğlu H., Tonbul A. M., Dilek N. ve Hökelek T., Crystal structure of *trans*-diaquabis(nicotinamide- κN^1)bis(4-nitrobenzoato- κO)manganese(II), *Acta Crystallographica* E72, 656–658, **2016**.
- [52] Aşkın G. Ş., Necefoğlu H., Özkaya S., Çelik R. Ç. ve Hökelek T., Crystal structure of diaquabis(4-*tert*-butylbenzoato- κO)bis(nicotinamide- κN^1)cobalt(II)dihydrate, *Acta Crystallographica* E72, 888–891, **2016**.



EKLER

Sayfa

Ek-1 Crystal structure of <i>catena</i> -poly[[diaquabis(4-formylbenzoato- κ O ¹)cobalt(II)]- μ -pyrazine- κ^2 N:N'].....	61
Ek-2 Crystal structure of <i>catena</i> -poly[[aquabis(4-formylbenzoato)- κ^2 O ¹ ,O ^{1'} ; κ O ¹ -zinc]- μ -pyrazine- κ^2 N:N'].....	69
Ek-3 Crystal structure of poly[bis(μ -nicotinamide- κ^2 N ¹ :O)bis(μ -4-nitrobenzoato- κ^2 O ¹ :O ^{1'})zinc].....	86
Ek-4 Crystal structure of <i>trans</i> -diaquabis(4-cyanobenzoato- κ O)bis(nicotinamide- κ N ¹)cobalt(II).....	98
Ek-5 Crystal structure of triaqua(4-cyanobenzoato- κ^2 O,O')(nicotinamide- κ N ¹)zinc-4-cyanobenzoate.....	107
Ek-6 Crystal structure of <i>trans</i> -diaquabis(nicotinamide- κ N ¹)bis(4-nitrobenzoato- κ O)manganese(II).....	118
Ek-7 Crystal structure of diaquabis(4- <i>tert</i> -butylbenzoato- κ O)bis(nicotinamide- κ N ¹)cobalt(II) dihydrate.....	127



ISSN 1600-5368
journals.iucr.org/e

Crystal structure of *catena*-poly[[diaquabis(4-formylbenzoato- κ O¹)cobalt(II)]- μ -pyrazine- κ^2 N:N']

Gülçin Şefiye Aşkın, Fatih Çelik, Nefise Dilek, Hacali Necefoğlu and Tuncer Hökelek

Acta Cryst. (2015). E71, 339–341



IUCr Journals
CRYSTALLOGRAPHY JOURNALS ONLINE

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.





Crystal structure of *catena*-poly[[diaquabis(4-formylbenzoato- κ O¹)cobalt(II)]- μ -pyrazine- κ^2 N:N']

Gülçin Şefiye Aşkın,^a Fatih Çelik,^b Nefise Dilek,^c Hacı Necefoğlu^b and Tuncer Hökelek^{a*}

Received 18 February 2015

Accepted 26 February 2015

^aDepartment of Physics, Hacettepe University, 06800 Beytepe, Ankara, Turkey, ^bDepartment of Chemistry, Kafkas University, 36100 Kars, Turkey, and ^cAksaray University, Department of Physics, 68100, Aksaray, Turkey.

*Correspondence e-mail: merzifon@hacettepe.edu.tr

Edited by M. Weil, Vienna University of Technology, Austria

Keywords: crystal structure; cobalt(II); transition metal complexes; benzoic acid derivatives; one-dimensional coordination polymer

CCDC reference: 1051344

Supporting information: this article has supporting information at journals.iucr.org/e

In the title polymeric compound, $[\text{Co}(\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, the Co^{II} atom is located on a twofold rotation axis and has a slightly distorted octahedral coordination sphere. In the equatorial plane, it is coordinated by two carboxylate O atoms of two symmetry-related monodentate formylbenzoate anions and by two N atoms of two bridging pyrazine ligands. The latter are bisected by the twofold rotation axis. The axial positions are occupied by two O atoms of the coordinating water molecules. In the formylbenzoate anion, the carboxylate group is twisted away from the attached benzene ring by $7.50(8)^\circ$, while the benzene and pyrazine rings are oriented at a dihedral angle of $64.90(4)^\circ$. The pyrazine ligands bridge the Co^{II} cations, forming linear chains running along the *b*-axis direction. Strong intramolecular $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ hydrogen bonds link the water molecules to the carboxylate O atoms. In the crystal, weak $\text{O}-\text{H}_{\text{water}}\cdots\text{O}_{\text{water}}$ hydrogen bonds link adjacent chains into layers parallel to the *bc* plane. The layers are linked *via* $\text{C}-\text{H}_{\text{pyrazine}}\cdots\text{O}_{\text{formyl}}$ hydrogen bonds, forming a three-dimensional network. There are also weak $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$ interactions present.

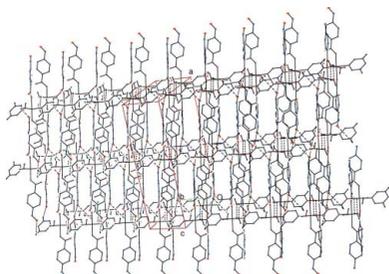
1. Chemical context

The structural functions and coordination relationships of the arylcarboxylate ion in transition metal complexes of benzoic acid derivatives change depending on the nature and position of the substituent groups on the benzene ring, the nature of the additional ligand molecule or solvent, and the medium of the synthesis (Adiwidjaja *et al.*, 1978; Antsyshkina *et al.*, 1980; Nadzhafov *et al.*, 1981; Shnulin *et al.*, 1981). Transition metal complexes with biochemically active ligands frequently show interesting physical and/or chemical properties and, as a result, they may find applications in biological systems (Antolini *et al.*, 1982). Some benzoic acid derivatives, such as 4-aminobenzoic acid, have been extensively reported in coordination chemistry, as bifunctional organic ligands, due to the varieties of their coordination modes (Chen & Chen, 2002; Amiraslanov *et al.*, 1979; Hauptmann *et al.*, 2000).

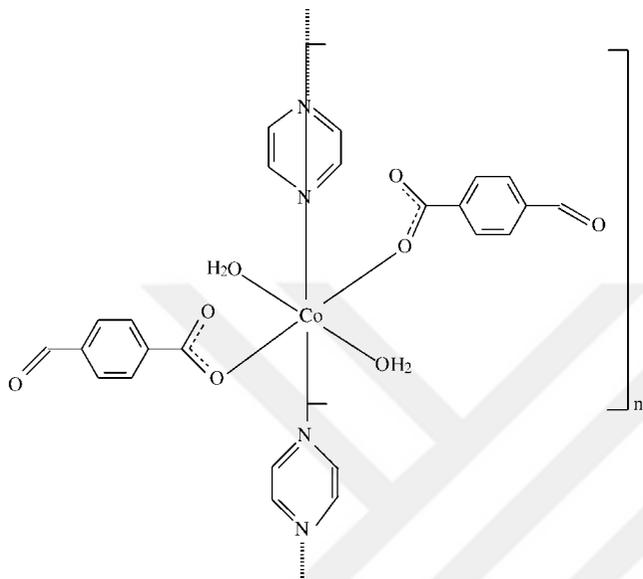
In this context, we report the synthesis and crystal structure of the title compound, $[\text{Co}(\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, which is isotopic with its Cu^{II} (Çelik *et al.*, 2014*a*) and Ni^{II} (Çelik *et al.*, 2014*b*) analogues.

2. Structural commentary

The asymmetric unit of the title compound contains a Co^{II} ion, one formylbenzoate (FB) anion, one water molecule and half of a pyrazine molecule. Atoms N1 and N2 of the pyrazine



ligand and Co1 are located on a twofold rotation axis (Fig. 1). The pyrazine ligands bridge adjacent Co^{II} ions, forming polymeric chains running along the *b*-axis direction (Fig. 2). The distance between symmetry-related Co^{II} ions [Co1...Co1ⁱⁱⁱ; symmetry code: (iii) $x, y + 1, z$] is 7.1193 (4) Å.



The equatorial plane of the Co^{II}O₄N₂ coordination sphere is composed of two carboxylate O atoms [O1 and O1ⁱ; symmetry code: (i) $2 - x, y, \frac{3}{2} - z$] of two symmetry-related monodentate formylbenzoate anions and two N atoms [N1 and N2ⁱⁱ; symmetry code: (ii) $x, -1 + y, z$] of two bridging pyrazine ligands, which are bisected by the twofold rotation axis. The axial positions are occupied by two O atoms (O4 and O4ⁱ) of the coordinating water molecules.

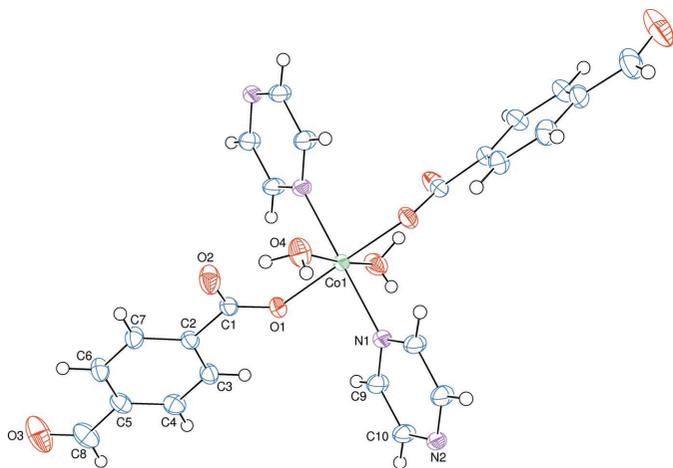


Figure 1

A view of the coordination environment around the Co^{II} atom of the title molecule, showing the atom labelling. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level. The twofold rotation axis bisects atoms Co1, N1 and N2. Non-labelled atoms are generated by the symmetry code $-x + 2, y, -z + \frac{3}{2}$.

Table 1

Hydrogen-bond geometry (Å, °).

Cg1 is the centroid of ring A (C2–C7).

<i>D</i> —H... <i>A</i>	<i>D</i> —H	H... <i>A</i>	<i>D</i> ... <i>A</i>	<i>D</i> —H... <i>A</i>
O4—H41...O2	0.89 (3)	1.72 (3)	2.5909 (16)	164 (2)
O4—H42...O4 ⁱ	0.71 (3)	2.63 (3)	2.958 (2)	111 (2)
C10—H10...O3 ⁱⁱ	0.93	2.46	3.320 (2)	154
C7—H7...Cg1 ⁱⁱⁱ	0.93	2.65	3.4216 (15)	142

Symmetry codes: (i) $-x + 2, -y, -z + 1$; (ii) $-x + \frac{3}{2}, -y + \frac{1}{2}, -z + 2$; (iii) $x, -y, z - \frac{1}{2}$.

The near equality of the C1—O1 [1.272 (2) Å] and C1—O2 [1.245 (2) Å] bonds in the carboxylate group indicates a delocalized bonding arrangement, rather than localized single and double bonds. The Co—N bond length is 2.165 (9) Å, while the Co—O bond lengths are 2.0551 (9) Å (for benzoate oxygen) and 2.1491 (11) Å (for water oxygen), close to standard values. The Co1 atom is displaced by 0.1034 (2) Å from the mean plane of the carboxylate group (O1/C1/O2). The dihedral angle between the carboxylate group and the adjacent benzene ring A (C2–C7) is 7.50 (8)°, while the benzene and pyrazine rings are oriented at a dihedral angle of 64.90 (4)°.

3. Supramolecular features

Strong intramolecular O—H...O hydrogen bonds (Table 1) link the water molecules to the non-coordinating carboxylate oxygen atoms. In the crystal, weak O—H_{water}...O_{water} hydrogen bonds (Table 1) link adjacent chains into layers parallel to the *bc* plane. The layers are linked *via* C—H_{pyrazine}...O_{formyl} hydrogen bonds, forming a three-dimensional network (Fig. 3). There are also weak C—H... π interactions present (Table 1).

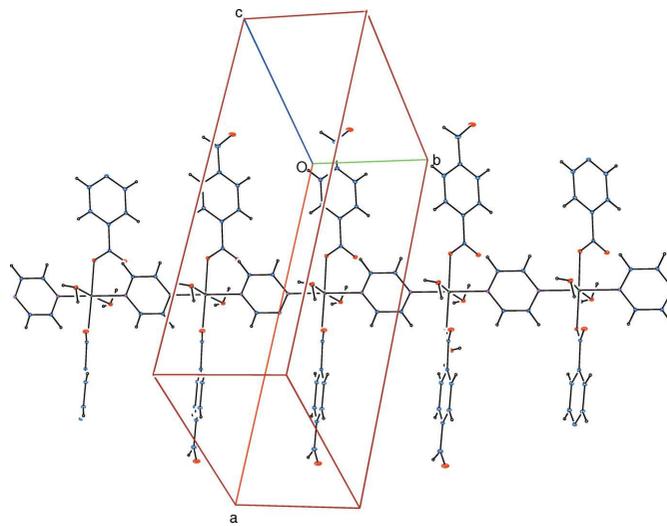


Figure 2

A partial view of the crystal packing of the title compound.

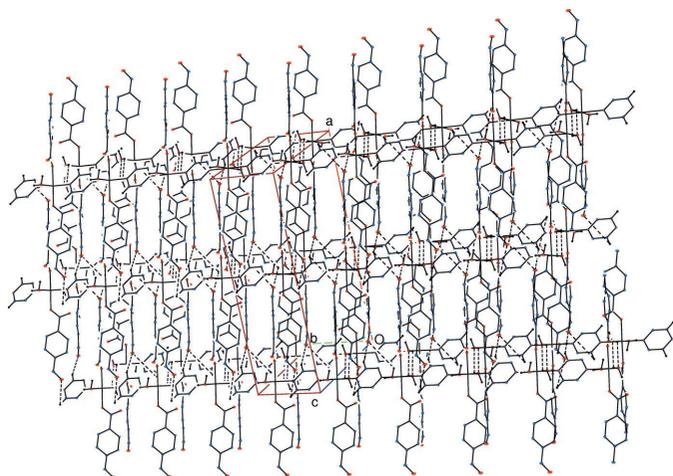


Figure 3
Part of the crystal structure. Intermolecular hydrogen bonds are shown as dashed lines. Non-bonding H atoms have been omitted for clarity.

4. Refinement

The experimental details including the crystal data, data collection and refinement are summarized in Table 2. Atoms H41 and H42 (for H₂O) were located in a difference Fourier map and were refined freely. The methine H atom was also located in a difference Fourier map and the C–H distance restrained to 0.984 (13) Å. The aromatic C-bound H atoms were positioned geometrically with C–H = 0.93 Å, and constrained to ride on their parent atoms, with $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{C})$.

5. Synthesis and crystallization

The title compound was prepared by the reaction of CoSO₄·7H₂O (1.40 g, 5 mmol) in H₂O (25 ml) and pyrazine (0.40 g, 5 mmol) in H₂O (25 ml) with sodium 4-formylbenzoate (1.72 g, 10 mmol) in H₂O (70 ml) at room temperature. The mixture was filtered and set aside to crystallize at ambient temperature for one week, giving orange single crystals.

Acknowledgements

The authors acknowledge the Aksaray University Science and Technology Application and Research Center, Aksaray, Turkey, for the use of the Bruker SMART BREEZE CCD diffractometer (purchased under grant No. 2010K120480 of the State of Planning Organization). This work was supported financially by the Kafkas University Research Fund (grant No. 2012-FEF-12).

Table 2
Experimental details.

Crystal data	
Chemical formula	[Co(C ₈ H ₅ O ₃) ₂ (C ₄ H ₄ N ₂)(H ₂ O) ₂]
M_r	473.29
Crystal system, space group	Monoclinic, C2/c
Temperature (K)	296
a, b, c (Å)	22.1623 (6), 7.1193 (2), 12.2911 (3)
β (°)	94.432 (1)
V (Å ³)	1933.49 (9)
Z	4
Radiation type	Mo $K\alpha$
μ (mm ⁻¹)	0.94
Crystal size (mm)	0.47 × 0.22 × 0.11
Data collection	
Diffractometer	Bruker SMART BREEZE CCD
Absorption correction	Multi-scan (SADABS; Bruker, 2012)
$T_{\text{min}}, T_{\text{max}}$	0.830, 0.914
No. of measured, independent and observed [$I > 2\sigma(I)$] reflections	27023, 2427, 2336
R_{int}	0.024
$(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}}$ (Å ⁻¹)	0.668
Refinement	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.025, 0.071, 1.06
No. of reflections	2427
No. of parameters	154
No. of restraints	1
H-atom treatment	H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å ⁻³)	0.35, -0.34

Computer programs: APEX2 and SAINT (Bruker, 2012), SHELXS97 and SHELXL97 (Sheldrick, 2008), ORTEP-3 for Windows and WinGX (Farrugia, 2012) and PLATON (Spek, 2009).

References

- Adiwidjaja, G., Rossmannith, E. & Küppers, H. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 3079–3083.
- Amiraslanov, I. R., Mamedov, Kh. S., Movsumov, E. M., Musaev, F. N. & Nadzhafov, G. N. (1979). *Zh. Strukt. Khim.* **20**, 1075–1080.
- Antolini, L., Battaglia, L. P., Corradi, A. B., Marcotrigiano, G., Menabue, L., Pellacani, G. C. & Saladini, M. (1982). *Inorg. Chem.* **21**, 1391–1395.
- Antsyshkina, A. S., Chiragov, F. M. & Poray-Koshits, M. A. (1980). *Koord. Khim.* **15**, 1098–1103.
- Bruker (2012). APEX2, SAINT and SADABS. Bruker AXS Inc. Madison, Wisconsin, USA.
- Çelik, F., Dilek, N., Çaylak Delibaş, N., Necefoğlu, H. & Hökelek, T. (2014a). *Acta Cryst.* **E70**, m4–m5.
- Çelik, F., Dilek, N., Çaylak Delibaş, N., Necefoğlu, H. & Hökelek, T. (2014b). *Acta Cryst.* **E70**, m65–m66.
- Chen, H. J. & Chen, X. M. (2002). *Inorg. Chim. Acta*, **329**, 13–21.
- Farrugia, L. J. (2012). *J. Appl. Cryst.* **45**, 849–854.
- Hauptmann, R., Kondo, M. & Kitagawa, S. (2000). *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.* **215**, 169–172.
- Nadzhafov, G. N., Shnulin, A. N. & Mamedov, Kh. S. (1981). *Zh. Strukt. Khim.* **22**, 124–128.
- Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst.* **A64**, 112–122.
- Shnulin, A. N., Nadzhafov, G. N., Amiraslanov, I. R., Usabaliev, B. T. & Mamedov, Kh. S. (1981). *Koord. Khim.* **7**, 1409–1416.
- Spek, A. L. (2009). *Acta Cryst.* **D65**, 148–155.

supporting information

Acta Cryst. (2015). E71, 339-341 [doi:10.1107/S205698901500403X]

Crystal structure of *catena*-poly[[diaquabis(4-formylbenzoato- κO^1)cobalt(II)]- μ -pyrazine- $\kappa^2 N:N'$]

Gülçin Şefiye Aşkın, Fatih Çelik, Nefise Dilek, Hacali Necefoğlu and Tuncer Hökelek

Computing details

Data collection: *APEX2* (Bruker, 2012); cell refinement: *SAINT* (Bruker, 2012); data reduction: *SAINT* (Bruker, 2012); 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); software used to prepare material for publication: *WinGX* (Farrugia, 2012) and *PLATON* (Spek, 2009).

catena-Poly[[diaquabis(4-formylbenzoato- κO^1)cobalt(II)]- μ -pyrazine- $\kappa^2 N:N'$]

Crystal data

[Co(C₈H₅O₃)₂(C₄H₄N₂)(H₂O)₂]

$M_r = 473.29$

Monoclinic, *C2/c*

Hall symbol: -C 2yc

$a = 22.1623$ (6) Å

$b = 7.1193$ (2) Å

$c = 12.2911$ (3) Å

$\beta = 94.432$ (1)°

$V = 1933.49$ (9) Å³

$Z = 4$

$F(000) = 972$

$D_x = 1.626$ Mg m⁻³

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

Cell parameters from 9866 reflections

$\theta = 2.4$ – 28.3 °

$\mu = 0.94$ mm⁻¹

$T = 296$ K

Block, orange

$0.47 \times 0.22 \times 0.11$ mm

Data collection

Bruker SMART BREEZE CCD
diffractometer

Radiation source: fine-focus sealed tube

Graphite monochromator

φ and ω scans

Absorption correction: multi-scan
(*SADABS*; Bruker, 2012)

$T_{\min} = 0.830$, $T_{\max} = 0.914$

27023 measured reflections

2427 independent reflections

2336 reflections with $I > 2\sigma(I)$

$R_{\text{int}} = 0.024$

$\theta_{\max} = 28.4$ °, $\theta_{\min} = 1.8$ °

$h = -29 \rightarrow 29$

$k = -9 \rightarrow 9$

$l = -16 \rightarrow 16$

Refinement

Refinement on F^2

Least-squares matrix: full

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.025$

$wR(F^2) = 0.071$

$S = 1.06$

2427 reflections

154 parameters

1 restraint

Primary atom site location: structure-invariant
direct methods

Secondary atom site location: difference Fourier
map

Hydrogen site location: inferred from
neighbouring sites

H atoms treated by a mixture of independent
and constrained refinement

$$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0409P)^2 + 1.5712P]$$

where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
 $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.001$

$$\Delta\rho_{\max} = 0.35 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$$

$$\Delta\rho_{\min} = -0.34 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$$

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 (\AA^2)

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Co1	1.0000	-0.05145 (3)	0.7500	0.01998 (9)
O1	0.91572 (4)	-0.04830 (13)	0.80894 (9)	0.0276 (2)
O2	0.86274 (5)	-0.17780 (18)	0.66579 (9)	0.0402 (3)
O3	0.60114 (6)	-0.1312 (3)	0.95577 (12)	0.0651 (4)
O4	0.96115 (5)	-0.06701 (18)	0.58454 (9)	0.0352 (2)
H41	0.9245 (12)	-0.104 (4)	0.600 (2)	0.058 (6)*
H42	0.9564 (12)	0.019 (4)	0.555 (2)	0.066 (8)*
N1	1.0000	0.2518 (2)	0.7500	0.0247 (3)
N2	1.0000	0.6436 (2)	0.7500	0.0235 (3)
C1	0.86731 (5)	-0.11157 (17)	0.75983 (11)	0.0240 (2)
C2	0.81095 (5)	-0.10250 (17)	0.82116 (10)	0.0226 (2)
C3	0.81105 (6)	-0.0089 (2)	0.92052 (11)	0.0268 (2)
H3	0.8467	0.0439	0.9518	0.032*
C4	0.75794 (6)	0.0058 (2)	0.97289 (11)	0.0301 (3)
H4	0.7580	0.0682	1.0394	0.036*
C5	0.70463 (6)	-0.0726 (2)	0.92617 (12)	0.0292 (3)
C6	0.70446 (6)	-0.1685 (2)	0.82755 (12)	0.0307 (3)
H6	0.6689	-0.2222	0.7967	0.037*
C7	0.75745 (6)	-0.18340 (19)	0.77557 (11)	0.0271 (3)
H7	0.7574	-0.2478	0.7098	0.032*
C8	0.64849 (8)	-0.0553 (3)	0.98296 (15)	0.0430 (4)
H8	0.6472 (7)	0.029 (2)	1.0463 (12)	0.021 (4)*
C9	0.97461 (6)	0.35053 (18)	0.82681 (11)	0.0287 (3)
H9	0.9563	0.2869	0.8815	0.034*
C10	0.97486 (7)	0.54530 (17)	0.82719 (12)	0.0282 (3)
H10	0.9571	0.6090	0.8825	0.034*

Atomic displacement parameters (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Co1	0.01683 (12)	0.01603 (12)	0.02763 (14)	0.000	0.00520 (8)	0.000
O1	0.0180 (4)	0.0288 (5)	0.0366 (5)	-0.0022 (3)	0.0058 (4)	-0.0040 (4)

O2	0.0284 (5)	0.0584 (7)	0.0351 (5)	-0.0116 (5)	0.0103 (4)	-0.0128 (5)
O3	0.0296 (6)	0.1092 (13)	0.0583 (8)	-0.0015 (7)	0.0149 (5)	0.0049 (9)
O4	0.0299 (5)	0.0449 (6)	0.0312 (5)	-0.0052 (5)	0.0051 (4)	0.0083 (5)
N1	0.0217 (7)	0.0178 (6)	0.0353 (8)	0.000	0.0065 (6)	0.000
N2	0.0242 (7)	0.0172 (6)	0.0301 (7)	0.000	0.0078 (6)	0.000
C1	0.0197 (5)	0.0204 (5)	0.0324 (6)	-0.0004 (4)	0.0059 (4)	0.0013 (5)
C2	0.0193 (5)	0.0218 (5)	0.0270 (6)	0.0006 (4)	0.0039 (4)	0.0022 (4)
C3	0.0224 (6)	0.0303 (6)	0.0272 (6)	0.0003 (5)	-0.0008 (5)	-0.0012 (5)
C4	0.0312 (7)	0.0337 (7)	0.0259 (6)	0.0040 (6)	0.0048 (5)	-0.0022 (5)
C5	0.0236 (6)	0.0332 (7)	0.0317 (6)	0.0046 (5)	0.0086 (5)	0.0055 (5)
C6	0.0207 (6)	0.0367 (7)	0.0351 (7)	-0.0048 (5)	0.0038 (5)	-0.0002 (6)
C7	0.0234 (6)	0.0308 (6)	0.0274 (6)	-0.0050 (5)	0.0048 (5)	-0.0036 (5)
C8	0.0316 (8)	0.0576 (11)	0.0417 (8)	0.0079 (7)	0.0152 (6)	0.0035 (7)
C9	0.0318 (6)	0.0211 (6)	0.0349 (7)	-0.0002 (5)	0.0137 (5)	0.0036 (5)
C10	0.0332 (7)	0.0210 (6)	0.0321 (7)	0.0016 (5)	0.0141 (5)	-0.0009 (5)

Geometric parameters (Å, °)

Co1—O1	2.0551 (9)	C2—C1	1.5093 (17)
Co1—O1 ⁱ	2.0551 (9)	C2—C3	1.3911 (18)
Co1—O4	2.1491 (11)	C2—C7	1.3961 (17)
Co1—O4 ⁱ	2.1491 (11)	C3—H3	0.9300
Co1—N1	2.1588 (15)	C4—C3	1.3884 (18)
Co1—N2 ⁱⁱ	2.1714 (15)	C4—H4	0.9300
O1—C1	1.2721 (16)	C5—C4	1.390 (2)
O2—C1	1.2451 (17)	C5—C6	1.391 (2)
O3—C8	1.205 (2)	C5—C8	1.478 (2)
O4—H41	0.89 (3)	C6—H6	0.9300
O4—H42	0.71 (3)	C7—C6	1.3836 (18)
N1—C9	1.3357 (15)	C7—H7	0.9300
N1—C9 ⁱ	1.3357 (15)	C8—H8	0.984 (13)
N2—Co1 ⁱⁱⁱ	2.1714 (15)	C9—H9	0.9300
N2—C10	1.3347 (15)	C10—C9	1.3866 (19)
N2—C10 ⁱ	1.3347 (15)	C10—H10	0.9300
O1—Co1—O1 ⁱ	178.75 (5)	C3—C2—C1	120.92 (11)
O1—Co1—O4	91.46 (4)	C3—C2—C7	119.58 (12)
O1 ⁱ —Co1—O4	88.60 (4)	C7—C2—C1	119.46 (11)
O1—Co1—O4 ⁱ	88.60 (4)	C2—C3—H3	120.0
O1 ⁱ —Co1—O4 ⁱ	91.46 (4)	C4—C3—C2	119.94 (12)
O1—Co1—N1	89.38 (3)	C4—C3—H3	120.0
O1 ⁱ —Co1—N1	89.38 (3)	C3—C4—C5	120.15 (13)
O1—Co1—N2 ⁱⁱ	90.62 (3)	C3—C4—H4	119.9
O1 ⁱ —Co1—N2 ⁱⁱ	90.62 (3)	C5—C4—H4	119.9
O4—Co1—O4 ⁱ	174.09 (7)	C4—C5—C6	120.13 (12)
O4—Co1—N1	92.96 (4)	C4—C5—C8	119.41 (14)
O4 ⁱ —Co1—N1	92.96 (4)	C6—C5—C8	120.46 (14)
O4—Co1—N2 ⁱⁱ	87.04 (4)	C5—C6—H6	120.2

O4 ⁱ —Co1—N2 ⁱⁱ	87.04 (4)	C7—C6—C5	119.67 (12)
N1—Co1—N2 ⁱⁱ	180.000 (1)	C7—C6—H6	120.2
C1—O1—Co1	125.81 (9)	C2—C7—H7	119.7
Co1—O4—H41	96.6 (15)	C6—C7—C2	120.52 (12)
Co1—O4—H42	118 (2)	C6—C7—H7	119.7
H41—O4—H42	105 (3)	O3—C8—C5	125.34 (17)
C9—N1—Co1	121.75 (8)	O3—C8—H8	114.5 (10)
C9 ⁱ —N1—Co1	121.75 (8)	C5—C8—H8	120.1 (10)
C9—N1—C9 ⁱ	116.49 (15)	N1—C9—C10	121.79 (12)
C10—N2—Co1 ⁱⁱⁱ	121.61 (8)	N1—C9—H9	119.1
C10 ⁱ —N2—Co1 ⁱⁱⁱ	121.61 (8)	C10—C9—H9	119.1
C10—N2—C10 ⁱ	116.79 (15)	N2—C10—C9	121.57 (12)
O1—C1—C2	116.62 (11)	N2—C10—H10	119.2
O2—C1—O1	125.42 (12)	C9—C10—H10	119.2
O2—C1—C2	117.96 (11)		
O4—Co1—O1—C1	23.45 (11)	C3—C2—C1—O1	7.53 (18)
O4 ⁱ —Co1—O1—C1	-150.64 (11)	C3—C2—C1—O2	-171.75 (13)
N1—Co1—O1—C1	116.39 (10)	C7—C2—C1—O1	-174.80 (12)
N2 ⁱⁱ —Co1—O1—C1	-63.61 (10)	C7—C2—C1—O2	5.92 (18)
O1—Co1—N1—C9	35.39 (8)	C1—C2—C3—C4	176.79 (12)
O1 ⁱ —Co1—N1—C9	-144.61 (8)	C7—C2—C3—C4	-0.9 (2)
O1—Co1—N1—C9 ⁱ	-144.61 (8)	C1—C2—C7—C6	-176.64 (12)
O1 ⁱ —Co1—N1—C9 ⁱ	35.39 (8)	C3—C2—C7—C6	1.1 (2)
O4—Co1—N1—C9	126.82 (8)	C5—C4—C3—C2	-0.1 (2)
O4 ⁱ —Co1—N1—C9	-53.18 (8)	C4—C5—C6—C7	-0.8 (2)
O4—Co1—N1—C9 ⁱ	-53.18 (8)	C6—C5—C4—C3	1.0 (2)
O4 ⁱ —Co1—N1—C9 ⁱ	126.82 (8)	C8—C5—C4—C3	-179.86 (14)
Co1—O1—C1—O2	-3.6 (2)	C8—C5—C6—C7	-179.95 (14)
Co1—O1—C1—C2	177.23 (8)	C4—C5—C8—O3	-172.93 (18)
Co1—N1—C9—C10	179.66 (10)	C6—C5—C8—O3	6.3 (3)
C9 ⁱ —N1—C9—C10	-0.34 (10)	C2—C7—C6—C5	-0.2 (2)
Co1 ⁱⁱⁱ —N2—C10—C9	179.66 (10)	N2—C10—C9—N1	0.7 (2)
C10 ⁱ —N2—C10—C9	-0.34 (10)		

Symmetry codes: (i) $-x+2, y, -z+3/2$; (ii) $x, y-1, z$; (iii) $x, y+1, z$.

Hydrogen-bond geometry (\AA , $^\circ$)

Cg1 is the centroid of ring A (C2–C7).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
O4—H41 \cdots O2	0.89 (3)	1.72 (3)	2.5909 (16)	164 (2)
O4—H42 \cdots O4 ^{iv}	0.71 (3)	2.63 (3)	2.958 (2)	111 (2)
C10—H10 \cdots O3 ^v	0.93	2.46	3.320 (2)	154
C7—H7 \cdots Cg1 ^{vi}	0.93	2.65	3.4216 (15)	142

Symmetry codes: (iv) $-x+2, -y, -z+1$; (v) $-x+3/2, -y+1/2, -z+2$; (vi) $x, -y, z-1/2$.



Crystal structure of *catena*-poly[[aquabis(4-formylbenzoato)- $\kappa^2O^1, O^{1'}$; κO^1 -zinc]- μ -pyrazine- $\kappa^2N:N'$]

Gülçin Şefiye Aşkın, Fatih Çelik, Nefise Dilek, Hacali Necefoğlu and Tuncer Hökelek

Acta Cryst. (2015). E71, 402–405



IUCr Journals

CRYSTALLOGRAPHY JOURNALS ONLINE

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.





Crystal structure of *catena*-poly[[aquabis(4-formylbenzoato)- κ^2O^1, O^1' ; κO^1 -zinc]- μ -pyrazine- $\kappa^2N:N'$]

Gülçin Şefiye Aşkın,^a Fatih Çelik,^b Nefise Dilek,^c Hacali Necefoğlu^b and Tuncer Hökelek^{a*}

Received 5 March 2015
Accepted 17 March 2015

^aDepartment of Physics, Hacettepe University, 06800 Beytepe, Ankara, Turkey, ^bDepartment of Chemistry, Kafkas University, 36100 Kars, Turkey, and ^cAksaray University, Department of Physics, 68100, Aksaray, Turkey.
*Correspondence e-mail: merzifon@hacettepe.edu.tr

Edited by M. Weil, Vienna University of Technology, Austria

Keywords: crystal structure; zinc; transition metal complexes of benzoic acid derivatives; hydrogen bonding; π - π interactions; C—H... π interactions

CCDC reference: 1054503

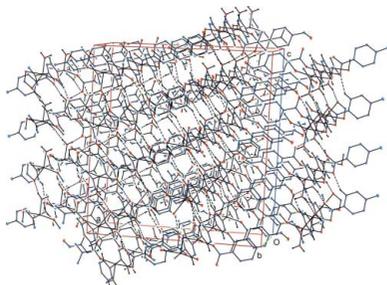
Supporting information: this article has supporting information at journals.iucr.org/e

The asymmetric unit of the title polymeric compound, $[Zn(C_8H_5O_3)_2(C_4H_4N_2)(H_2O)]_n$, contains two molecular units. Each unit comprises two 4-formylbenzoate (FB) anions, one pyrazine molecule and one coordinating water molecule; the FB anions act either as bidentate or as monodentate ligands. The O atoms of the bidentately coordinating FB anions are disordered over two positions, and they were refined with fixed occupancy ratios of 0.75:0.25 and 0.70:0.30, respectively. In the ordered monodentately coordinating FB anions, the carboxylate groups are twisted away from the attached benzene rings (*B* and *E*) by 12.1 (2) and 9.2 (2)°, respectively. In the disordered FB anions, the corresponding angles are 14.1 (1) and 4.0 (2)° for benzene rings *A* and *D*, respectively. Benzene rings *A* and *B* are oriented at a dihedral angle of 45.7 (1)°, *D* and *E* at 23.2 (1)°. Pyrazine ring *C* makes dihedral angles of 85.6 (1) and 72.7 (1)°, respectively, with benzene rings *A* and *B*, and pyrazine ring *F* makes dihedral angles of 87.0 (1) and 81.3 (1)° with benzene rings *D* and *E*, respectively. The pyrazine ligands bridge the Zn^{II} cations, forming polymeric chains running parallel to the *b*-axis direction. Medium-strength intramolecular O—H...O hydrogen bonds link the water molecules to the carboxylate O atoms. In the crystal, water–carboxylate O—H...O hydrogen bonds link adjacent chains into layers parallel to the *bc* plane. The layers are linked *via* weak pyrazine–formyl C—H...O and formyl–carboxylate C—H...O hydrogen bonds. π - π contacts between the benzene rings, with centroid-to-centroid distances of 3.7765 (16), 3.7905 (15) and 3.8231 (16) Å, may further stabilize the structure. There are also weak C—H... π interactions present.

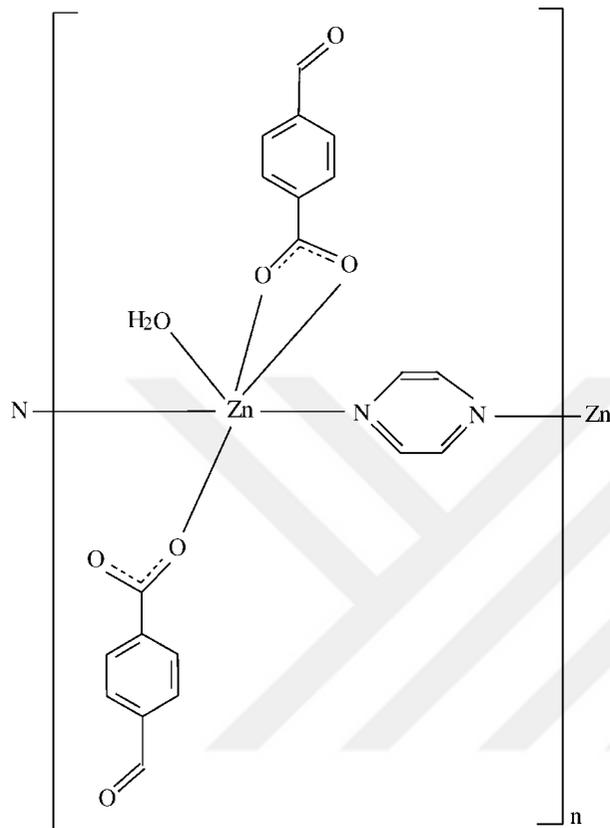
1. Chemical context

The structural functions and coordination relationships of the arylcarboxylate ion in transition metal complexes of benzoic acid derivatives change depending on the nature and position of the substituent groups on the benzene ring, the nature of the additional ligand molecule or solvent, and the medium of the synthesis (Adiwidjaja *et al.*, 1978; Antsyshkina *et al.*, 1980; Nadzhafov *et al.*, 1981; Shnulin *et al.*, 1981). Transition metal complexes with biochemically active ligands frequently show interesting physical and/or chemical properties, and as a result they may find applications in biological systems (Antolini *et al.*, 1982). Some benzoic acid derivatives, such as 4-amino-benzoic acid, have been extensively studied in coordination chemistry as bifunctional organic ligands due to their different coordination modes (Chen & Chen, 2002; Amiraslanov *et al.*, 1979; Hauptmann *et al.*, 2000).

In this context, we report the synthesis and crystal structure of the title compound, $[Zn(C_8H_5O_3)_2(C_4H_4N_2)(H_2O)]_n$, which is closely related to its Cd analogue (Çelik *et al.*, 2014). In



comparison with the latter, the title compound has a doubled c axis.



2. Structural commentary

The asymmetric unit of the title polymeric compound contains two molecular units. Each unit bears two 4-formylbenzoate (FB) anions, one pyrazine molecule and one coordinating

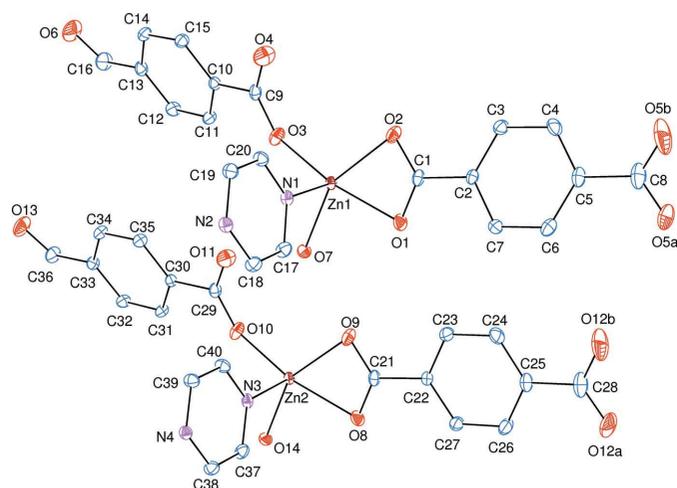


Figure 1

The asymmetric unit of the title compound, showing the atom-numbering scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level. H atoms have been omitted for clarity and only the major occupancy components of the disordered carboxylate O atoms are shown.

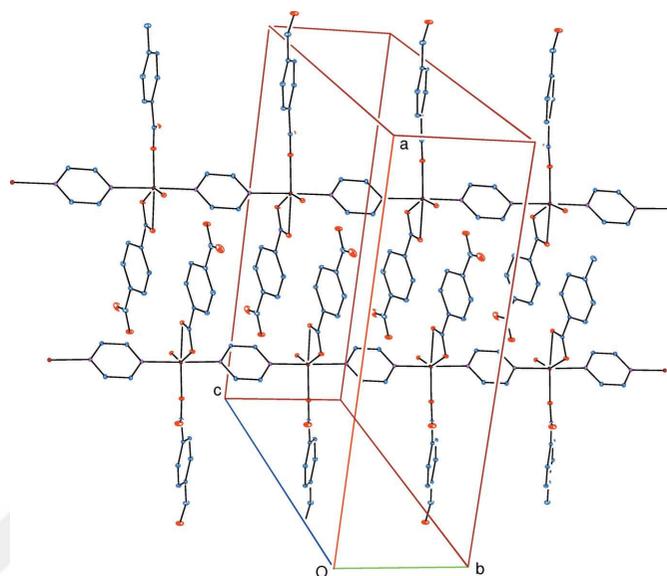


Figure 2

A partial view of the crystal packing of the title compound. H atoms have been omitted for clarity.

water molecule; the FB anions act either as bidentate or monodentate ligands (Fig. 1). The pyrazine ligands bridge adjacent Zn^{II} ions, forming polymeric chains running parallel to the b -axis direction (Fig. 2). The distances between the symmetry-related Zn^{II} ions [$\text{Zn1} \cdots \text{Zn1}^i$ and $\text{Zn2} \cdots \text{Zn2}^i$; symmetry code (i) $x, y + 1, z$] is 7.1729 (5) Å and corresponds to the length of the b axis.

The $\text{O1} - \text{Zn1} - \text{O2}$ and $\text{O8} - \text{Zn2} - \text{O9}$ angles are 58.88 (7) and 59.00 (7)°, respectively. The corresponding $\text{O} - \text{M} - \text{O}$ (where M is a transition metal) angles are 52.91 (4) and 53.96 (4)° in $[\text{Cd}(\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Hökelek *et al.*, 2009), 53.50 (14)° in $[\text{Cu}_2(\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_3)_4(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_4]$ (Sertçelik *et al.*, 2013) and 53.89 (17) and 53.88 (18)° in $[\text{Cd}(\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})]_n$ (Çelik *et al.*, 2014).

The near equality of the $\text{C1} - \text{O1}$ [1.251 (3) Å], $\text{C1} - \text{O2}$ [1.256 (3) Å], $\text{C9} - \text{O3}$ [1.257 (3) Å], $\text{C9} - \text{O4}$ [1.227 (3) Å] and $\text{C21} - \text{O8}$ [1.248 (3) Å], $\text{C21} - \text{O9}$ [1.259 (3) Å], $\text{C29} - \text{O10}$ [1.258 (3) Å], $\text{C29} - \text{O11}$ [1.230 (3) Å] bonds in the carboxylate groups indicate delocalized bonding arrangements, rather than localized single and double bonds. The average $\text{Zn} - \text{O}$ and $\text{Zn} - \text{N}$ distances are 2.11 (12) Å and 2.194 (6) Å, respectively, close to standard values. The Zn atoms lie 0.0484 (3) and 0.0571 (3) Å below [Zn1 relative to ($\text{O1}/\text{O2}/\text{C1}$) and ($\text{O3}/\text{O4}/\text{C9}$)] and 0.0623 (3) and 0.1322 (3) Å above [Zn2 relative to ($\text{O8}/\text{O9}/\text{C21}$) and ($\text{O10}/\text{O11}/\text{C29}$)] the carboxylate groups. The dihedral angles between the planar carboxylate groups [($\text{O1}/\text{O2}/\text{C1}$), ($\text{O3}/\text{O4}/\text{C9}$) and ($\text{O8}/\text{O9}/\text{C21}$), ($\text{O10}/\text{O11}/\text{C29}$)] and the adjacent benzene rings [A ($\text{C2} - \text{C7}$), B ($\text{C10} - \text{C15}$) and D ($\text{C22} - \text{C27}$), E ($\text{C30} - \text{C35}$)] are 14.1 (2), 12.1 (2), 4.0 (2) and 9.2 (2)°, respectively, while the benzene rings are oriented at dihedral angles of 45.7 (1) and 23.2 (1)°. On the other hand, the pyrazine rings [C ($\text{N1}/\text{N2}/\text{C17} - \text{C20}$) and F ($\text{N3}/\text{N4}/\text{C37} - \text{C40}$)] are oriented at dihedral angles of 85.6 (1), 72.7 (1), 87.0 (1) and 81.3 (1)° with respect to benzene rings A , B , D and E , respectively.

Table 1
Hydrogen-bond geometry (Å, °).

Cg8 and Cg10 are the centroids of rings *B* (C10–C15) and *E* (C30–C35), respectively.

<i>D</i> –H··· <i>A</i>	<i>D</i> –H	H··· <i>A</i>	<i>D</i> ··· <i>A</i>	<i>D</i> –H··· <i>A</i>
O7–H71···O9	0.90 (2)	1.82 (2)	2.694 (3)	165 (2)
O7–H72···O11	0.87 (2)	1.78 (2)	2.640 (3)	170 (2)
O14–H141···O2 ⁱ	0.83 (2)	1.90 (2)	2.705 (3)	165 (2)
O14–H142···O4 ⁱ	0.84 (2)	1.80 (3)	2.635 (3)	172 (3)
C17–H17···O12A ⁱⁱ	0.93	2.56	3.375 (5)	146
C19–H19···O6 ⁱⁱⁱ	0.93	2.47	3.222 (4)	138
C23–H23···O1	0.93	2.57	3.361 (3)	143
C38–H38···O5A ⁱⁱ	0.93	2.59	3.381 (4)	144
C39–H39···O13 ^{iv}	0.93	2.47	3.154 (4)	130
C12–H12···Cg10 ^v	0.93	2.81	3.579 (3)	140
C32–H32···Cg8 ^v	0.93	2.78	3.468 (3)	132

Symmetry codes: (i) $x, -y + \frac{3}{2}, z - \frac{1}{2}$; (ii) $-x + 1, y + \frac{1}{2}, -z + \frac{1}{2}$; (iii) $-x + 2, -y + 2, -z + 1$; (iv) $-x + 2, y + \frac{1}{2}, -z + \frac{1}{2}$; (v) $-x, y - \frac{1}{2}, -z + \frac{1}{2}$.

3. Supramolecular features

Medium-strength intramolecular O–H···O hydrogen bonds (Table 1) link the water molecules to the carboxylate oxygen atoms. In the crystal, water–carboxylate O–H···O hydrogen bonds (Table 1) link adjacent chains into layers parallel to the *bc* plane (Fig. 3). The layers are linked *via* pyrazine–formyl C–H···O and formyl–carboxylate C–H···O hydrogen bonds, forming a three-dimensional supramolecular structure (Fig. 4). π – π contacts between the benzene rings, *A*···*A*ⁱ, *B*···*B*ⁱⁱ and *D*···*D*ⁱⁱⁱ with centroid-to-centroid distances of

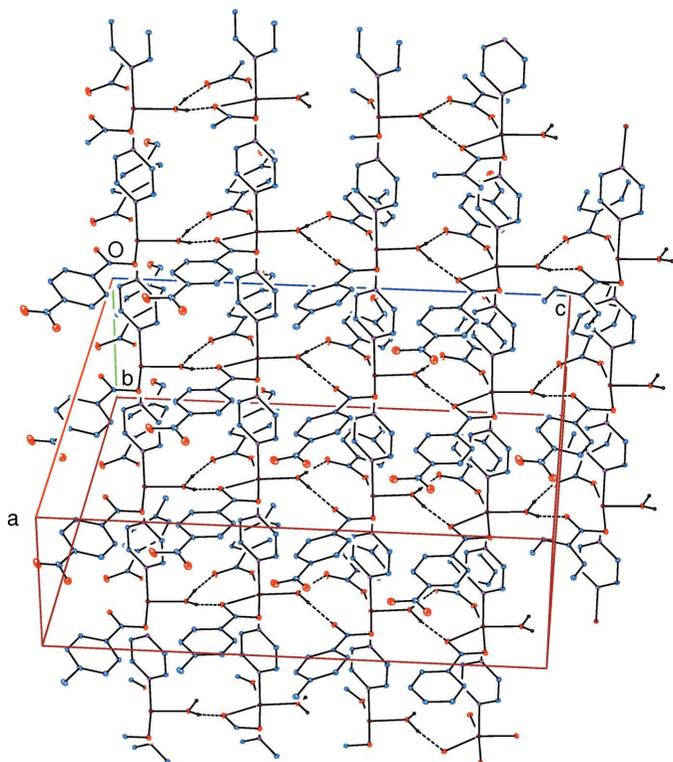


Figure 3
Part of the crystal structure. Intermolecular water–carboxylate O–H···O hydrogen bonds are shown as dashed lines. H atoms not involved in hydrogen bonds have been omitted for clarity.

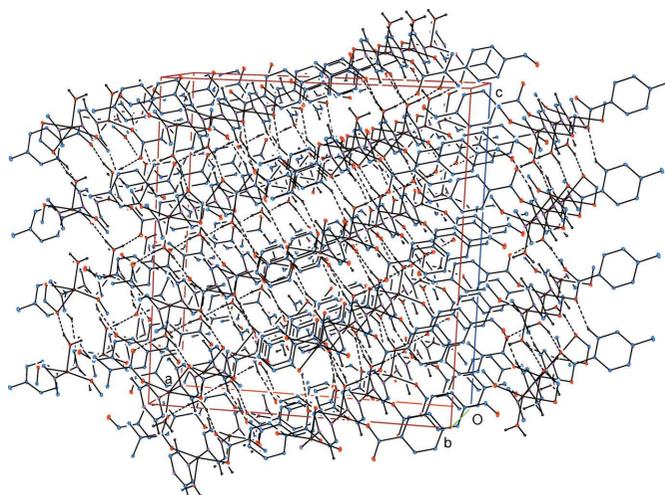


Figure 4
Part of the supramolecular structure formed by the intermolecular water–carboxylate O–H···O, pyrazine–formyl C–H···O and formyl–carboxylate C–H···O hydrogen bonds. Hydrogen bonds are shown as dashed lines. H atoms not involved in hydrogen bonds have been omitted for clarity.

3.7765 (16), 3.7905 (15) and 3.8231 (16) Å, respectively [symmetry codes: (i) $1 - x, -y, -z$; (ii) $-x, -y, -z$; (iii) $1 - x, -\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$] may further stabilize the structure. There are also weak C–H··· π interactions present (Table 1).

Table 2
Experimental details.

Crystal data	
Chemical formula	[Zn(C ₈ H ₅ O ₃) ₂ (C ₄ H ₄ N ₂)(H ₂ O)]
<i>M</i> _r	461.74
Crystal system, space group	Monoclinic, <i>P2</i> ₁ / <i>c</i>
Temperature (K)	296
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	22.4721 (7), 7.1729 (2), 23.6377 (8)
β (°)	91.764 (2)
<i>V</i> (Å ³)	3808.4 (2)
<i>Z</i>	8
Radiation type	Mo <i>K</i> α
μ (mm ^{−1})	1.34
Crystal size (mm)	0.50 × 0.29 × 0.28
Data collection	
Diffractometer	Bruker SMART BREEZE CCD
Absorption correction	Multi-scan (<i>SADABS</i> ; Bruker, 2012)
<i>T</i> _{min} , <i>T</i> _{max}	0.628, 0.676
No. of measured, independent and observed [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] reflections	87627, 9571, 7984
<i>R</i> _{int}	0.031
(<i>sin</i> θ / λ) _{max} (Å ^{−1})	0.670
Refinement	
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2 σ (<i>F</i> ²)], <i>wR</i> (<i>F</i> ²), <i>S</i>	0.041, 0.102, 1.10
No. of reflections	9571
No. of parameters	583
No. of restraints	8
H-atom treatment	H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement
$\Delta\rho_{\max}$, $\Delta\rho_{\min}$ (e Å ^{−3})	0.64, −0.65

Computer programs: *APEX2* and *SAINT* (Bruker, 2012), *SHELXS97* and *SHELXL97* (Sheldrick, 2008), *ORTEP-3* for Windows and *WinGX* (Farrugia, 2012) and *PLATON* (Spek, 2009).

4. Synthesis and crystallization

The title compound was prepared by the reaction of $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.90 g, 5 mmol) in H_2O (25 ml) and pyrazine (0.40 g, 5 mmol) in H_2O (25 ml) with sodium 4-formylbenzoate (1.72 g, 10 mmol) in H_2O (70 ml). The mixture was filtered and set aside to crystallize at ambient temperature for one week, giving colorless single crystals.

5. Refinement

The experimental details including the crystal data, data collection and refinement are summarized in Table 2. Atoms H71, H72, H141, H142 (for H_2O) and H16, H36 (for CH) were located in a difference Fourier map and the O7–H71, O7–H72, O14–H141, O14–H142, C16–H16, C36–H36 distances and H71–O7–H72 angle restrained to 0.897 (16), 0.866 (16), 0.826 (17), 0.845 (18), 0.943 (18), 0.937 (18) Å and 106 (2)°, respectively. The C-bound H atoms were positioned geometrically, with C–H = 0.93 and 0.98 Å for aromatic and methine H atoms, respectively, and constrained to ride on their parent atoms, with $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{C})$. The O atoms of the two bidentately coordinating FB anions are disordered over two positions. The O atoms (O5A, O5B and O12A, O12B) were refined with fixed occupancy ratios of 0.75:0.25 and 0.70:0.30, respectively.

Acknowledgements

The authors acknowledge the Aksaray University Science and Technology Application and Research Center, Aksaray,

Turkey, for the use of the Bruker SMART BREEZE CCD diffractometer (purchased under grant No. 2010K120480 of the State of Planning Organization). This work was supported financially by Kafkas University Research Fund (grant No. 2012-FEF-12).

References

- Adiwidjaja, G., Rossmannith, E. & Küppers, H. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 3079–3083.
- Amiraslanov, I. R., Mamedov, Kh. S., Movsumov, E. M., Musaev, F. N. & Nadzhafov, G. N. (1979). *Zh. Strukt. Khim.* **20**, 1075–1080.
- Antolini, L., Battaglia, L. P., Corradi, A. B., Marcotrigiano, G., Menabue, L., Pellacani, G. C. & Saladini, M. (1982). *Inorg. Chem.* **21**, 1391–1395.
- Antsyshkina, A. S., Chiragov, F. M. & Poray-Koshits, M. A. (1980). *Koord. Khim.* **15**, 1098–1103.
- Bruker (2012). *APEX2*, *SAINT* and *SADABS*. Bruker AXS Inc. Madison, Wisconsin, USA.
- Çelik, F., Dilek, N., Çaylak Delibaş, N., Necefoğlu, H. & Hökelek, T. (2014). *Acta Cryst.* **E70**, m37–m38.
- Chen, H. J. & Chen, X. M. (2002). *Inorg. Chim. Acta*, **329**, 13–21.
- Farrugia, L. J. (2012). *J. Appl. Cryst.* **45**, 849–854.
- Hauptmann, R., Kondo, M. & Kitagawa, S. (2000). *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.* **215**, 169–172.
- Hökelek, T., Yılmaz, F., Tercan, B., Gürgen, F. & Necefoğlu, H. (2009). *Acta Cryst.* **E65**, m1416–m1417.
- Nadzhafov, G. N., Shnulin, A. N. & Mamedov, Kh. S. (1981). *Zh. Strukt. Khim.* **22**, 124–128.
- Sertçelik, M., Çaylak Delibaş, N., Necefoğlu, H. & Hökelek, T. (2013). *Acta Cryst.* **E69**, m290–m291.
- Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst.* **A64**, 112–122.
- Shnulin, A. N., Nadzhafov, G. N., Amiraslanov, I. R., Usabaliev, B. T. & Mamedov, Kh. S. (1981). *Koord. Khim.* **7**, 1409–1416.
- Spek, A. L. (2009). *Acta Cryst.* **D65**, 148–155.

supporting information

Acta Cryst. (2015). E71, 402-405 [doi:10.1107/S2056989015005472]

Crystal structure of *catena*-poly[[aquabis(4-formylbenzoato)- κ^2O^1, O^1' ; κO^1 -zinc]- μ -pyrazine- $\kappa^2N:N'$]

Gülçin Şefiye Aşkın, Fatih Çelik, Nefise Dilek, Hacali Necefoğlu and Tuncer Hökelek

Computing details

Data collection: *APEX2* (Bruker, 2012); cell refinement: *SAINT* (Bruker, 2012); data reduction: *SAINT* (Bruker, 2012); 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); software used to prepare material for publication: *WinGX* (Farrugia, 2012) and *PLATON* (Spek, 2009).

catena-Poly[[aquabis(4-formylbenzoato)- κ^2O^1, O^1' ; κO^1 -zinc]- μ -pyrazine- $\kappa^2N:N'$]

Crystal data

[Zn(C₈H₅O₃)₂(C₄H₄N₂)(H₂O)]

$M_r = 461.74$

Monoclinic, $P2_1/c$

$a = 22.4721$ (7) Å

$b = 7.1729$ (2) Å

$c = 23.6377$ (8) Å

$\beta = 91.764$ (2)°

$V = 3808.4$ (2) Å³

$Z = 8$

$F(000) = 1888$

$D_x = 1.611$ Mg m⁻³

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

Cell parameters from 9153 reflections

$\theta = 2.7$ – 28.3 °

$\mu = 1.34$ mm⁻¹

$T = 296$ K

Block, colorless

$0.50 \times 0.29 \times 0.28$ mm

Data collection

Bruker SMART BREEZE CCD
diffractometer

Radiation source: fine-focus sealed tube

Graphite monochromator

φ and ω scans

Absorption correction: multi-scan
(*SADABS*; Bruker, 2012)

$T_{\min} = 0.628$, $T_{\max} = 0.676$

87627 measured reflections

9571 independent reflections

7984 reflections with $I > 2\sigma(I)$

$R_{\text{int}} = 0.031$

$\theta_{\max} = 28.4$ °, $\theta_{\min} = 1.7$ °

$h = -30 \rightarrow 30$

$k = -9 \rightarrow 9$

$l = -31 \rightarrow 31$

Refinement

Refinement on F^2

Least-squares matrix: full

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.041$

$wR(F^2) = 0.102$

$S = 1.10$

9571 reflections

583 parameters

8 restraints

Primary atom site location: structure-invariant
direct methods

Secondary atom site location: difference Fourier
map

Hydrogen site location: inferred from
neighbouring sites

H atoms treated by a mixture of independent
and constrained refinement

$$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0365P)^2 + 4.5517P]$$

where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
 $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.002$

$$\Delta\rho_{\max} = 0.64 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$$

$$\Delta\rho_{\min} = -0.65 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$$

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 (\AA^2)

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$	Occ. (<1)
Zn1	0.744994 (11)	0.75073 (4)	0.403123 (11)	0.02258 (7)	
Zn2	0.747592 (11)	0.65126 (4)	0.153050 (11)	0.02257 (7)	
O1	0.64782 (8)	0.7653 (3)	0.39486 (8)	0.0367 (4)	
O2	0.68812 (7)	0.7386 (3)	0.47961 (8)	0.0382 (4)	
O3	0.82950 (8)	0.7338 (3)	0.42612 (9)	0.0431 (5)	
O4	0.85759 (9)	0.8088 (4)	0.51393 (10)	0.0694 (8)	
O5A	0.36210 (12)	0.7654 (6)	0.51051 (16)	0.0724 (11)	0.75
O5B	0.3980 (6)	0.710 (2)	0.5801 (6)	0.107 (5)	0.25
O6	1.15317 (10)	0.6472 (5)	0.43755 (12)	0.0785 (9)	
O7	0.75486 (8)	0.7571 (3)	0.31819 (7)	0.0313 (4)	
H71	0.7277 (10)	0.721 (4)	0.2918 (10)	0.045 (9)*	
H72	0.7893 (8)	0.736 (4)	0.3040 (11)	0.033 (8)*	
O8	0.64987 (8)	0.6395 (3)	0.14295 (8)	0.0382 (4)	
O9	0.69021 (7)	0.6319 (3)	0.22812 (8)	0.0396 (4)	
O10	0.83197 (8)	0.6462 (3)	0.17805 (9)	0.0433 (5)	
O11	0.85687 (9)	0.7240 (4)	0.26661 (9)	0.0617 (7)	
O12A	0.36444 (14)	0.6022 (7)	0.25759 (18)	0.0804 (13)	0.70
O12B	0.4034 (4)	0.5896 (16)	0.3355 (5)	0.091 (3)	0.30
O13	1.15688 (9)	0.6937 (4)	0.18855 (11)	0.0677 (7)	
O14	0.75787 (8)	0.6458 (3)	0.06810 (8)	0.0330 (4)	
H141	0.7321 (10)	0.667 (4)	0.0432 (10)	0.031 (8)*	
H142	0.7912 (10)	0.665 (5)	0.0536 (13)	0.052 (10)*	
N1	0.74426 (8)	1.0554 (3)	0.40613 (8)	0.0266 (4)	
N2	0.74172 (8)	1.4441 (3)	0.40378 (8)	0.0272 (4)	
N3	0.74446 (8)	0.9567 (3)	0.15473 (9)	0.0273 (4)	
N4	0.74520 (8)	1.3452 (3)	0.15394 (8)	0.0261 (4)	
C1	0.64294 (10)	0.7548 (3)	0.44733 (11)	0.0287 (5)	
C2	0.58192 (10)	0.7557 (3)	0.47132 (10)	0.0262 (5)	
C3	0.57341 (11)	0.7017 (4)	0.52678 (11)	0.0337 (5)	
H3	0.6059	0.6714	0.5503	0.040*	
C4	0.51606 (12)	0.6931 (4)	0.54700 (11)	0.0373 (6)	
H4	0.5101	0.6543	0.5839	0.045*	

C5	0.46791 (11)	0.7419 (4)	0.51255 (13)	0.0376 (6)
C6	0.47625 (11)	0.8009 (4)	0.45766 (12)	0.0396 (6)
H6	0.4438	0.8366	0.4348	0.048*
C7	0.53321 (11)	0.8062 (4)	0.43705 (11)	0.0324 (5)
H7	0.5389	0.8440	0.4000	0.039*
C8	0.40702 (14)	0.7343 (5)	0.53588 (17)	0.0566 (9)
H8	0.4038	0.6009	0.5274	0.068*
C9	0.86731 (10)	0.7533 (3)	0.46598 (11)	0.0307 (5)
C10	0.93070 (10)	0.7064 (3)	0.45186 (10)	0.0257 (5)
C11	0.94340 (11)	0.6169 (4)	0.40145 (11)	0.0316 (5)
H11	0.9128	0.5835	0.3761	0.038*
C12	1.00211 (11)	0.5777 (4)	0.38922 (11)	0.0349 (6)
H12	1.0107	0.5146	0.3561	0.042*
C13	1.04793 (11)	0.6319 (4)	0.42600 (11)	0.0331 (5)
C14	1.03533 (11)	0.7237 (4)	0.47596 (11)	0.0349 (6)
H14	1.0661	0.7617	0.5005	0.042*
C15	0.97691 (11)	0.7583 (4)	0.48905 (11)	0.0319 (5)
H15	0.9684	0.8167	0.5230	0.038*
C16	1.11037 (13)	0.5922 (5)	0.41156 (15)	0.0518 (8)
H16	1.1144 (15)	0.523 (5)	0.3781 (10)	0.064 (11)*
C17	0.71703 (11)	1.1488 (3)	0.36395 (11)	0.0333 (5)
H17	0.6983	1.0825	0.3347	0.040*
C18	0.71592 (11)	1.3417 (3)	0.36259 (11)	0.0328 (5)
H18	0.6968	1.4016	0.3323	0.039*
C19	0.76825 (12)	1.3503 (3)	0.44611 (11)	0.0324 (5)
H19	0.7863	1.4165	0.4758	0.039*
C20	0.76983 (11)	1.1575 (3)	0.44727 (11)	0.0309 (5)
H20	0.7892	1.0976	0.4775	0.037*
C21	0.64505 (10)	0.6280 (3)	0.19529 (11)	0.0292 (5)
C22	0.58421 (10)	0.6087 (3)	0.21928 (10)	0.0256 (5)
C23	0.57669 (11)	0.6078 (4)	0.27715 (11)	0.0362 (6)
H23	0.6096	0.6147	0.3019	0.043*
C24	0.51980 (12)	0.5964 (4)	0.29793 (12)	0.0411 (6)
H24	0.5147	0.5928	0.3368	0.049*
C25	0.47064 (11)	0.5905 (4)	0.26150 (12)	0.0368 (6)
C26	0.47806 (11)	0.5890 (4)	0.20375 (12)	0.0419 (7)
H26	0.4451	0.5832	0.1790	0.050*
C27	0.53487 (11)	0.5963 (4)	0.18292 (11)	0.0349 (6)
H27	0.5400	0.5928	0.1440	0.042*
C28	0.40987 (14)	0.5920 (5)	0.28524 (17)	0.0579 (9)
H28	0.4083	0.4555	0.2839	0.069*
C29	0.86873 (10)	0.6787 (3)	0.21806 (11)	0.0306 (5)
C30	0.93360 (10)	0.6650 (3)	0.20327 (10)	0.0248 (5)
C31	0.94955 (10)	0.5928 (3)	0.15123 (10)	0.0297 (5)
H31	0.9204	0.5538	0.1251	0.036*
C32	1.00910 (10)	0.5795 (4)	0.13868 (10)	0.0315 (5)
H32	1.0200	0.5284	0.1043	0.038*
C33	1.05277 (10)	0.6418 (4)	0.17684 (11)	0.0297 (5)

C34	1.03676 (11)	0.7148 (4)	0.22858 (11)	0.0322 (5)
H34	1.0660	0.7570	0.2542	0.039*
C35	0.97750 (10)	0.7249 (3)	0.24191 (10)	0.0296 (5)
H35	0.9669	0.7719	0.2768	0.035*
C36	1.11601 (12)	0.6292 (5)	0.16198 (13)	0.0442 (7)
H36	1.1225 (14)	0.564 (4)	0.1284 (10)	0.055 (10)*
C37	0.71896 (11)	1.0551 (4)	0.11238 (11)	0.0335 (5)
H37	0.7006	0.9920	0.0822	0.040*
C38	0.71914 (12)	1.2480 (3)	0.11217 (11)	0.0335 (6)
H38	0.7006	1.3111	0.0821	0.040*
C39	0.77052 (12)	1.2490 (3)	0.19636 (11)	0.0328 (5)
H39	0.7890	1.3126	0.2264	0.039*
C40	0.76986 (11)	1.0558 (3)	0.19668 (11)	0.0321 (5)
H40	0.7877	0.9932	0.2272	0.039*

Atomic displacement parameters (Å²)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Zn1	0.02006 (13)	0.02144 (13)	0.02640 (14)	0.00033 (9)	0.00340 (10)	-0.00053 (10)
Zn2	0.02074 (13)	0.02083 (13)	0.02630 (14)	-0.00049 (10)	0.00335 (10)	0.00102 (10)
O1	0.0300 (9)	0.0457 (11)	0.0349 (10)	-0.0038 (8)	0.0098 (8)	-0.0034 (8)
O2	0.0223 (8)	0.0499 (12)	0.0423 (11)	0.0011 (8)	-0.0006 (7)	-0.0106 (9)
O3	0.0236 (9)	0.0478 (12)	0.0574 (13)	0.0031 (8)	-0.0049 (8)	-0.0026 (10)
O4	0.0330 (11)	0.127 (2)	0.0487 (14)	0.0129 (13)	0.0135 (10)	-0.0189 (15)
O5A	0.0228 (14)	0.105 (3)	0.090 (3)	0.0029 (16)	0.0116 (15)	0.006 (2)
O5B	0.083 (9)	0.128 (12)	0.114 (11)	-0.029 (8)	0.070 (8)	-0.022 (9)
O6	0.0254 (11)	0.123 (3)	0.088 (2)	0.0033 (13)	0.0009 (12)	-0.0048 (18)
O7	0.0287 (9)	0.0424 (11)	0.0229 (9)	-0.0004 (8)	0.0060 (7)	-0.0031 (8)
O8	0.0317 (9)	0.0470 (11)	0.0365 (10)	0.0034 (8)	0.0115 (8)	0.0083 (9)
O9	0.0229 (8)	0.0515 (12)	0.0444 (11)	-0.0041 (8)	0.0007 (8)	-0.0131 (9)
O10	0.0234 (8)	0.0470 (12)	0.0592 (13)	0.0007 (8)	-0.0036 (8)	-0.0072 (10)
O11	0.0315 (10)	0.113 (2)	0.0416 (12)	0.0092 (12)	0.0132 (9)	-0.0065 (13)
O12A	0.0252 (16)	0.127 (4)	0.090 (3)	0.0002 (19)	0.0110 (17)	-0.001 (3)
O12B	0.065 (6)	0.109 (8)	0.102 (8)	-0.022 (5)	0.055 (6)	-0.029 (6)
O13	0.0263 (10)	0.102 (2)	0.0753 (17)	-0.0053 (12)	0.0011 (11)	-0.0160 (15)
O14	0.0289 (9)	0.0440 (11)	0.0261 (9)	0.0013 (8)	0.0036 (8)	0.0062 (8)
N1	0.0242 (9)	0.0219 (9)	0.0339 (11)	0.0006 (8)	0.0043 (8)	0.0010 (8)
N2	0.0276 (9)	0.0213 (9)	0.0328 (11)	0.0025 (8)	0.0033 (8)	0.0017 (8)
N3	0.0241 (9)	0.0202 (9)	0.0378 (11)	-0.0009 (8)	0.0056 (8)	0.0024 (8)
N4	0.0279 (10)	0.0212 (9)	0.0293 (10)	0.0006 (8)	0.0015 (8)	0.0019 (8)
C1	0.0233 (11)	0.0258 (12)	0.0372 (14)	-0.0035 (9)	0.0057 (10)	-0.0090 (10)
C2	0.0207 (10)	0.0272 (12)	0.0308 (12)	-0.0009 (9)	0.0033 (9)	-0.0050 (9)
C3	0.0276 (12)	0.0425 (14)	0.0309 (13)	0.0020 (11)	-0.0002 (10)	-0.0018 (11)
C4	0.0385 (14)	0.0435 (15)	0.0305 (14)	-0.0034 (12)	0.0127 (11)	-0.0022 (11)
C5	0.0273 (12)	0.0373 (14)	0.0487 (16)	-0.0041 (10)	0.0113 (11)	-0.0088 (12)
C6	0.0244 (12)	0.0466 (16)	0.0475 (17)	0.0026 (11)	-0.0026 (11)	-0.0021 (13)
C7	0.0292 (12)	0.0385 (14)	0.0294 (13)	0.0000 (10)	0.0015 (10)	0.0041 (11)
C8	0.0388 (17)	0.057 (2)	0.076 (3)	-0.0081 (15)	0.0245 (17)	-0.0156 (18)

C9	0.0214 (11)	0.0299 (13)	0.0410 (14)	0.0004 (9)	0.0052 (10)	0.0038 (11)
C10	0.0219 (10)	0.0270 (11)	0.0284 (12)	0.0012 (9)	0.0027 (9)	0.0028 (9)
C11	0.0277 (11)	0.0367 (13)	0.0302 (13)	-0.0012 (10)	-0.0025 (10)	-0.0047 (10)
C12	0.0346 (13)	0.0396 (14)	0.0306 (13)	0.0051 (11)	0.0055 (10)	-0.0060 (11)
C13	0.0247 (11)	0.0368 (13)	0.0381 (14)	0.0026 (10)	0.0051 (10)	0.0052 (11)
C14	0.0233 (11)	0.0467 (15)	0.0345 (14)	-0.0022 (11)	-0.0042 (10)	0.0007 (12)
C15	0.0285 (12)	0.0397 (14)	0.0275 (13)	-0.0003 (10)	0.0015 (10)	-0.0044 (10)
C16	0.0300 (14)	0.070 (2)	0.056 (2)	0.0089 (14)	0.0085 (14)	0.0000 (17)
C17	0.0341 (13)	0.0259 (12)	0.0392 (14)	0.0006 (10)	-0.0065 (11)	-0.0035 (10)
C18	0.0335 (12)	0.0260 (12)	0.0386 (14)	0.0046 (10)	-0.0065 (11)	0.0022 (10)
C19	0.0391 (13)	0.0257 (12)	0.0323 (13)	-0.0029 (10)	-0.0014 (11)	-0.0017 (10)
C20	0.0346 (12)	0.0262 (12)	0.0319 (13)	0.0012 (10)	0.0002 (10)	0.0044 (10)
C21	0.0239 (11)	0.0220 (11)	0.0421 (15)	-0.0005 (9)	0.0064 (10)	-0.0019 (10)
C22	0.0229 (10)	0.0243 (11)	0.0297 (12)	-0.0017 (8)	0.0034 (9)	-0.0015 (9)
C23	0.0309 (12)	0.0489 (16)	0.0288 (13)	-0.0028 (11)	-0.0006 (10)	-0.0011 (11)
C24	0.0422 (15)	0.0528 (17)	0.0289 (14)	-0.0046 (13)	0.0115 (11)	-0.0025 (12)
C25	0.0288 (12)	0.0343 (14)	0.0481 (16)	-0.0030 (10)	0.0127 (11)	-0.0048 (12)
C26	0.0260 (12)	0.0557 (18)	0.0438 (16)	-0.0033 (12)	-0.0030 (11)	-0.0059 (13)
C27	0.0305 (12)	0.0480 (16)	0.0263 (13)	-0.0023 (11)	0.0012 (10)	-0.0029 (11)
C28	0.0391 (17)	0.054 (2)	0.082 (3)	-0.0064 (14)	0.0261 (17)	-0.0099 (18)
C29	0.0231 (11)	0.0282 (12)	0.0407 (14)	0.0024 (9)	0.0048 (10)	0.0026 (10)
C30	0.0223 (10)	0.0234 (11)	0.0287 (12)	0.0027 (8)	0.0031 (9)	0.0021 (9)
C31	0.0267 (11)	0.0333 (13)	0.0289 (12)	0.0014 (10)	-0.0036 (9)	-0.0064 (10)
C32	0.0304 (12)	0.0380 (14)	0.0263 (12)	0.0051 (10)	0.0024 (9)	-0.0068 (10)
C33	0.0244 (11)	0.0326 (13)	0.0321 (13)	0.0033 (9)	0.0042 (9)	-0.0007 (10)
C34	0.0260 (11)	0.0367 (13)	0.0337 (14)	0.0007 (10)	-0.0044 (10)	-0.0076 (11)
C35	0.0290 (12)	0.0326 (13)	0.0272 (12)	0.0046 (10)	0.0026 (9)	-0.0075 (10)
C36	0.0272 (13)	0.0592 (19)	0.0465 (17)	0.0049 (13)	0.0065 (12)	-0.0079 (15)
C37	0.0323 (12)	0.0257 (12)	0.0420 (14)	-0.0025 (10)	-0.0074 (11)	-0.0023 (11)
C38	0.0357 (13)	0.0265 (12)	0.0378 (14)	0.0007 (10)	-0.0079 (11)	0.0031 (10)
C39	0.0423 (14)	0.0256 (12)	0.0302 (13)	0.0001 (10)	-0.0038 (11)	0.0004 (10)
C40	0.0398 (13)	0.0253 (12)	0.0312 (13)	0.0029 (10)	-0.0002 (10)	0.0054 (10)

Geometric parameters (Å, °)

Zn1—O1	2.1889 (18)	C10—C9	1.511 (3)
Zn1—O2	2.2477 (19)	C10—C15	1.390 (3)
Zn1—O3	1.9628 (18)	C11—C10	1.391 (3)
Zn1—O7	2.0271 (17)	C11—C12	1.388 (3)
Zn2—O8	2.2034 (18)	C11—H11	0.9300
Zn2—O9	2.2297 (19)	C12—C13	1.383 (4)
Zn2—O10	1.9689 (18)	C12—H12	0.9300
Zn2—O14	2.0288 (18)	C13—C16	1.482 (4)
Zn1—N1	2.186 (2)	C14—C13	1.389 (4)
Zn1—N2 ⁱ	2.200 (2)	C14—H14	0.9300
Zn2—N3	2.192 (2)	C15—C14	1.380 (3)
Zn2—N4 ⁱ	2.1957 (19)	C15—H15	0.9300
Zn1—C1	2.550 (2)	C16—H16	0.943 (18)

Zn2—C21	2.545 (2)	C17—H17	0.9300
O1—C1	1.251 (3)	C18—C17	1.384 (3)
O2—C1	1.256 (3)	C18—H18	0.9300
O3—C9	1.257 (3)	C19—H19	0.9300
O4—C9	1.227 (3)	C21—C22	1.503 (3)
O5A—C8	1.179 (5)	C22—C23	1.383 (3)
O6—C16	1.192 (4)	C22—C27	1.385 (3)
O7—H71	0.897 (16)	C23—C24	1.386 (4)
O7—H72	0.866 (16)	C23—H23	0.9300
O8—C21	1.248 (3)	C24—H24	0.9300
O9—C21	1.259 (3)	C25—C24	1.380 (4)
O10—C29	1.258 (3)	C25—C28	1.492 (4)
O11—C29	1.230 (3)	C26—C25	1.380 (4)
O13—C36	1.190 (4)	C26—H26	0.9300
O14—H141	0.826 (17)	C27—C26	1.383 (3)
O14—H142	0.845 (18)	C27—H27	0.9300
N1—C17	1.334 (3)	C28—O12A	1.197 (5)
N1—C20	1.333 (3)	C28—O12B	1.202 (10)
N2—Zn1 ⁱⁱ	2.200 (2)	C28—H28	0.9800
N2—C18	1.338 (3)	C31—C32	1.383 (3)
N2—C19	1.331 (3)	C31—C30	1.392 (3)
N3—C37	1.339 (3)	C31—H31	0.9300
N3—C40	1.334 (3)	C34—C35	1.380 (3)
N4—Zn2 ⁱⁱ	2.1957 (19)	C34—C33	1.388 (3)
N4—C38	1.330 (3)	C34—H34	0.9300
N4—C39	1.331 (3)	C20—C19	1.384 (3)
C2—C1	1.500 (3)	C20—H20	0.9300
C2—C3	1.386 (3)	C30—C35	1.392 (3)
C2—C7	1.390 (3)	C30—C29	1.513 (3)
C3—C4	1.390 (3)	C32—C33	1.386 (3)
C3—H3	0.9300	C32—H32	0.9300
C4—H4	0.9300	C33—C36	1.477 (3)
C5—C4	1.379 (4)	C35—H35	0.9300
C5—C6	1.383 (4)	C36—H36	0.937 (18)
C5—C8	1.492 (4)	C37—H37	0.9300
C6—H6	0.9300	C38—C37	1.383 (3)
C7—C6	1.384 (3)	C38—H38	0.9300
C7—H7	0.9300	C39—H39	0.9300
C8—O5B	1.086 (14)	C40—C39	1.386 (3)
C8—H8	0.9800	C40—H40	0.9300
O1—Zn1—O2	58.88 (7)	C11—C10—C9	120.8 (2)
O1—Zn1—N2 ⁱ	90.85 (7)	C15—C10—C9	119.5 (2)
O1—Zn1—C1	29.37 (7)	C15—C10—C11	119.8 (2)
O2—Zn1—C1	29.52 (7)	C10—C11—H11	120.2
O3—Zn1—O1	169.01 (8)	C12—C11—C10	119.6 (2)
O3—Zn1—O2	110.13 (8)	C12—C11—H11	120.2
O3—Zn1—O7	98.12 (8)	C11—C12—H12	119.8

O3—Zn1—N1	93.49 (8)	C13—C12—C11	120.4 (2)
O3—Zn1—N2 ⁱ	88.20 (8)	C13—C12—H12	119.8
O3—Zn1—C1	139.64 (9)	C12—C13—C14	120.0 (2)
O7—Zn1—O1	92.86 (7)	C12—C13—C16	119.5 (3)
O7—Zn1—O2	151.61 (7)	C14—C13—C16	120.4 (3)
O7—Zn1—N1	90.62 (7)	C13—C14—H14	120.1
O7—Zn1—N2 ⁱ	91.96 (7)	C15—C14—C13	119.7 (2)
O7—Zn1—C1	122.20 (8)	C15—C14—H14	120.1
N1—Zn1—O1	86.95 (7)	C10—C15—H15	119.8
N1—Zn1—O2	90.42 (7)	C14—C15—C10	120.5 (2)
N1—Zn1—N2 ⁱ	176.68 (7)	C14—C15—H15	119.8
N1—Zn1—C1	88.14 (7)	O6—C16—C13	124.9 (3)
N2 ⁱ —Zn1—O2	86.32 (7)	O6—C16—H16	121 (2)
N2 ⁱ —Zn1—C1	88.73 (7)	C13—C16—H16	114 (2)
O8—Zn2—O9	59.00 (7)	N1—C17—C18	121.8 (2)
O8—Zn2—C21	29.37 (7)	N1—C17—H17	119.1
O9—Zn2—C21	29.64 (7)	C18—C17—H17	119.1
O10—Zn2—O8	168.30 (8)	N2—C18—C17	121.7 (2)
O10—Zn2—O9	109.58 (8)	N2—C18—H18	119.2
O10—Zn2—O14	99.14 (8)	C17—C18—H18	119.2
O10—Zn2—N3	92.54 (8)	N2—C19—C20	122.0 (2)
O10—Zn2—N4 ⁱ	90.13 (8)	N2—C19—H19	119.0
O10—Zn2—C21	139.14 (9)	C20—C19—H19	119.0
O14—Zn2—O8	92.03 (7)	N1—C20—C19	121.6 (2)
O14—Zn2—O9	150.78 (7)	N1—C20—H20	119.2
O14—Zn2—N3	92.41 (8)	C19—C20—H20	119.2
O14—Zn2—N4 ⁱ	89.63 (8)	O8—C21—Zn2	59.97 (12)
O14—Zn2—C21	121.28 (8)	O8—C21—O9	121.1 (2)
N3—Zn2—O8	90.45 (7)	O8—C21—C22	119.2 (2)
N3—Zn2—O9	91.62 (7)	O9—C21—Zn2	61.18 (13)
N3—Zn2—N4 ⁱ	176.35 (7)	O9—C21—C22	119.7 (2)
N3—Zn2—C21	91.63 (7)	C22—C21—Zn2	178.24 (17)
N4 ⁱ —Zn2—O8	86.45 (7)	C23—C22—C21	120.9 (2)
N4 ⁱ —Zn2—O9	85.14 (7)	C23—C22—C27	119.6 (2)
N4 ⁱ —Zn2—C21	84.72 (7)	C27—C22—C21	119.5 (2)
C1—O1—Zn1	91.51 (15)	C22—C23—C24	119.5 (2)
C1—O2—Zn1	88.67 (15)	C22—C23—H23	120.2
C9—O3—Zn1	145.76 (18)	C24—C23—H23	120.2
Zn1—O7—H71	126.2 (19)	C23—C24—H24	119.7
Zn1—O7—H72	120.4 (18)	C25—C24—C23	120.7 (2)
H71—O7—H72	106 (2)	C25—C24—H24	119.7
C21—O8—Zn2	90.66 (15)	C24—C25—C26	119.9 (2)
C21—O9—Zn2	89.18 (15)	C24—C25—C28	119.3 (3)
C29—O10—Zn2	145.70 (18)	C26—C25—C28	120.8 (3)
Zn2—O14—H141	127 (2)	C25—C26—C27	119.5 (2)
Zn2—O14—H142	122 (2)	C25—C26—H26	120.2
H141—O14—H142	107 (3)	C27—C26—H26	120.2
C17—N1—Zn1	118.79 (16)	C22—C27—H27	119.6

C20—N1—Zn1	124.69 (16)	C26—C27—C22	120.8 (2)
C20—N1—C17	116.5 (2)	C26—C27—H27	119.6
C18—N2—Zn1 ⁱⁱ	123.89 (16)	O12A—C28—O12B	114.5 (6)
C19—N2—Zn1 ⁱⁱ	119.73 (16)	O12A—C28—C25	124.7 (4)
C19—N2—C18	116.3 (2)	O12A—C28—H28	90.8
C37—N3—Zn2	121.77 (16)	O12B—C28—C25	120.7 (6)
C40—N3—Zn2	122.19 (16)	O12B—C28—H28	90.8
C40—N3—C37	116.0 (2)	C25—C28—H28	90.8
C38—N4—Zn2 ⁱⁱ	121.85 (16)	O10—C29—C30	115.4 (2)
C38—N4—C39	117.1 (2)	O11—C29—O10	126.5 (2)
C39—N4—Zn2 ⁱⁱ	121.05 (16)	O11—C29—C30	118.1 (2)
O1—C1—Zn1	59.12 (12)	C31—C30—C29	120.3 (2)
O1—C1—O2	120.9 (2)	C31—C30—C35	119.9 (2)
O1—C1—C2	118.9 (2)	C35—C30—C29	119.8 (2)
O2—C1—Zn1	61.81 (13)	C30—C31—H31	120.3
O2—C1—C2	120.1 (2)	C32—C31—C30	119.5 (2)
C2—C1—Zn1	177.97 (18)	C32—C31—H31	120.3
C3—C2—C1	120.7 (2)	C31—C32—C33	120.6 (2)
C3—C2—C7	119.7 (2)	C31—C32—H32	119.7
C7—C2—C1	119.6 (2)	C33—C32—H32	119.7
C2—C3—C4	119.6 (2)	C32—C33—C34	119.8 (2)
C2—C3—H3	120.2	C32—C33—C36	119.5 (2)
C4—C3—H3	120.2	C34—C33—C36	120.7 (2)
C3—C4—H4	119.8	C33—C34—H34	120.0
C5—C4—C3	120.3 (3)	C35—C34—C33	119.9 (2)
C5—C4—H4	119.8	C35—C34—H34	120.0
C4—C5—C6	120.3 (2)	C30—C35—H35	119.9
C4—C5—C8	119.0 (3)	C34—C35—C30	120.2 (2)
C6—C5—C8	120.7 (3)	C34—C35—H35	119.9
C5—C6—C7	119.5 (3)	O13—C36—C33	125.7 (3)
C5—C6—H6	120.3	O13—C36—H36	120 (2)
C7—C6—H6	120.3	C33—C36—H36	114 (2)
C2—C7—H7	119.7	N3—C37—C38	121.9 (2)
C6—C7—C2	120.5 (2)	N3—C37—H37	119.0
C6—C7—H7	119.7	C38—C37—H37	119.0
O5A—C8—C5	125.8 (4)	N4—C38—C37	121.5 (2)
O5A—C8—H8	91.3	N4—C38—H38	119.2
O5B—C8—O5A	109.7 (8)	C37—C38—H38	119.2
O5B—C8—C5	124.3 (8)	N4—C39—C40	121.2 (2)
O5B—C8—H8	91.3	N4—C39—H39	119.4
C5—C8—H8	91.3	C40—C39—H39	119.4
O3—C9—C10	115.5 (2)	N3—C40—C39	122.2 (2)
O4—C9—O3	126.4 (2)	N3—C40—H40	118.9
O4—C9—C10	118.2 (2)	C39—C40—H40	118.9
O2—Zn1—O1—C1	0.71 (14)	Zn1—N1—C20—C19	179.19 (18)
O3—Zn1—O1—C1	1.0 (5)	C17—N1—C20—C19	-0.1 (4)
O7—Zn1—O1—C1	177.90 (15)	Zn1 ⁱⁱ —N2—C18—C17	177.49 (19)

N1—Zn1—O1—C1	-91.63 (15)	C19—N2—C18—C17	-0.2 (4)
N2 ⁱ —Zn1—O1—C1	85.90 (15)	Zn1 ⁱⁱ —N2—C19—C20	-177.02 (19)
O1—Zn1—O2—C1	-0.71 (14)	C18—N2—C19—C20	0.8 (4)
O3—Zn1—O2—C1	179.35 (14)	Zn2—N3—C37—C38	-177.2 (2)
O7—Zn1—O2—C1	-6.6 (2)	C40—N3—C37—C38	0.2 (4)
N1—Zn1—O2—C1	85.47 (15)	Zn2—N3—C40—C39	176.65 (19)
N2 ⁱ —Zn1—O2—C1	-93.92 (15)	C37—N3—C40—C39	-0.7 (4)
O1—Zn1—O3—C9	-20.6 (6)	Zn2 ⁱⁱ —N4—C38—C37	178.53 (19)
O2—Zn1—O3—C9	-20.4 (3)	C39—N4—C38—C37	-0.8 (4)
O7—Zn1—O3—C9	162.5 (3)	Zn2 ⁱⁱ —N4—C39—C40	-179.05 (19)
N1—Zn1—O3—C9	71.3 (3)	C38—N4—C39—C40	0.3 (4)
N2 ⁱ —Zn1—O3—C9	-105.8 (3)	C3—C2—C1—O1	165.0 (2)
C1—Zn1—O3—C9	-19.9 (4)	C7—C2—C1—O1	-13.2 (3)
O1—Zn1—N1—C17	-55.30 (18)	C3—C2—C1—O2	-13.1 (4)
O1—Zn1—N1—C20	125.40 (19)	C7—C2—C1—O2	168.7 (2)
O2—Zn1—N1—C17	-114.10 (18)	C1—C2—C3—C4	-176.2 (2)
O2—Zn1—N1—C20	66.59 (19)	C7—C2—C3—C4	2.0 (4)
O3—Zn1—N1—C17	135.70 (18)	C1—C2—C7—C6	177.4 (2)
O3—Zn1—N1—C20	-43.6 (2)	C3—C2—C7—C6	-0.8 (4)
O7—Zn1—N1—C17	37.53 (18)	C2—C3—C4—C5	-1.4 (4)
O7—Zn1—N1—C20	-141.78 (19)	C6—C5—C4—C3	-0.4 (4)
C1—Zn1—N1—C17	-84.67 (18)	C8—C5—C4—C3	-178.9 (3)
C1—Zn1—N1—C20	96.02 (19)	C4—C5—C6—C7	1.6 (4)
O1—Zn1—C1—O2	178.8 (2)	C8—C5—C6—C7	-179.9 (3)
O2—Zn1—C1—O1	-178.8 (2)	C4—C5—C8—O5A	-177.0 (4)
O3—Zn1—C1—O1	-179.71 (14)	C4—C5—C8—O5B	8.1 (11)
O3—Zn1—C1—O2	-0.9 (2)	C6—C5—C8—O5A	4.4 (6)
O7—Zn1—C1—O1	-2.48 (17)	C6—C5—C8—O5B	-170.5 (10)
O7—Zn1—C1—O2	176.29 (13)	C2—C7—C6—C5	-1.0 (4)
N1—Zn1—C1—O1	87.09 (15)	C11—C10—C9—O3	-11.0 (3)
N1—Zn1—C1—O2	-94.15 (15)	C11—C10—C9—O4	170.3 (3)
N2 ⁱ —Zn1—C1—O1	-93.99 (15)	C15—C10—C9—O3	167.2 (2)
N2 ⁱ —Zn1—C1—O2	84.77 (15)	C15—C10—C9—O4	-11.5 (4)
O9—Zn2—O8—C21	-0.91 (14)	C9—C10—C15—C14	-177.4 (2)
O10—Zn2—O8—C21	12.3 (5)	C11—C10—C15—C14	0.8 (4)
O14—Zn2—O8—C21	175.05 (15)	C12—C11—C10—C9	179.2 (2)
N3—Zn2—O8—C21	-92.53 (15)	C12—C11—C10—C15	1.0 (4)
N4 ⁱ —Zn2—O8—C21	85.54 (15)	C10—C11—C12—C13	-1.9 (4)
O8—Zn2—O9—C21	0.90 (14)	C11—C12—C13—C14	1.0 (4)
O10—Zn2—O9—C21	-176.27 (14)	C11—C12—C13—C16	-178.7 (3)
O14—Zn2—O9—C21	-7.4 (2)	C12—C13—C16—O6	172.9 (3)
N3—Zn2—O9—C21	90.46 (15)	C14—C13—C16—O6	-6.8 (5)
N4 ⁱ —Zn2—O9—C21	-87.87 (15)	C15—C14—C13—C12	0.8 (4)
O8—Zn2—O10—C29	-37.1 (6)	C15—C14—C13—C16	-179.4 (3)
O9—Zn2—O10—C29	-25.1 (4)	C10—C15—C14—C13	-1.7 (4)
O14—Zn2—O10—C29	160.4 (3)	N2—C18—C17—N1	-0.5 (4)
N3—Zn2—O10—C29	67.6 (3)	N1—C20—C19—N2	-0.6 (4)
N4 ⁱ —Zn2—O10—C29	-109.9 (3)	O8—C21—C22—C23	-175.8 (2)

C21—Zn2—O10—C29	-27.9 (4)	O9—C21—C22—C23	4.4 (4)
O8—Zn2—N3—C37	-56.67 (19)	O8—C21—C22—C27	2.6 (3)
O8—Zn2—N3—C40	126.14 (18)	O9—C21—C22—C27	-177.2 (2)
O9—Zn2—N3—C37	-115.67 (18)	C21—C22—C23—C24	177.7 (2)
O9—Zn2—N3—C40	67.14 (19)	C27—C22—C23—C24	-0.7 (4)
O10—Zn2—N3—C37	134.64 (19)	C21—C22—C27—C26	-176.3 (2)
O10—Zn2—N3—C40	-42.54 (19)	C23—C22—C27—C26	2.1 (4)
O14—Zn2—N3—C37	35.38 (19)	C22—C23—C24—C25	-1.5 (4)
O14—Zn2—N3—C40	-141.80 (19)	C26—C25—C24—C23	2.4 (4)
C21—Zn2—N3—C37	-86.02 (19)	C28—C25—C24—C23	-175.7 (3)
C21—Zn2—N3—C40	96.79 (19)	C24—C25—C28—O12A	173.7 (4)
O8—Zn2—C21—O9	-178.4 (2)	C24—C25—C28—O12B	-3.4 (8)
O9—Zn2—C21—O8	178.4 (2)	C26—C25—C28—O12A	-4.3 (6)
O10—Zn2—C21—O8	-176.21 (15)	C26—C25—C28—O12B	178.6 (7)
O10—Zn2—C21—O9	5.4 (2)	C27—C26—C25—C24	-1.0 (4)
O14—Zn2—C21—O8	-5.79 (18)	C27—C26—C25—C28	177.1 (3)
O14—Zn2—C21—O9	175.79 (14)	C22—C27—C26—C25	-1.3 (4)
N3—Zn2—C21—O8	88.02 (15)	C31—C30—C29—O10	-9.5 (3)
N3—Zn2—C21—O9	-90.40 (15)	C31—C30—C29—O11	172.2 (3)
N4 ⁱ —Zn2—C21—O8	-92.14 (15)	C35—C30—C29—O10	170.5 (2)
N4 ⁱ —Zn2—C21—O9	89.44 (15)	C35—C30—C29—O11	-7.8 (4)
Zn1—O1—C1—O2	-1.3 (2)	C29—C30—C35—C34	-179.3 (2)
Zn1—O1—C1—C2	-179.36 (19)	C31—C30—C35—C34	0.7 (4)
Zn1—O2—C1—O1	1.2 (2)	C32—C31—C30—C29	-179.3 (2)
Zn1—O2—C1—C2	179.30 (19)	C32—C31—C30—C35	0.7 (4)
Zn1—O3—C9—O4	-3.0 (5)	C30—C31—C32—C33	-1.7 (4)
Zn1—O3—C9—C10	178.4 (2)	C31—C32—C33—C34	1.3 (4)
Zn2—O8—C21—O9	1.6 (2)	C31—C32—C33—C36	-178.9 (3)
Zn2—O8—C21—C22	-178.21 (19)	C32—C33—C36—O13	172.4 (3)
Zn2—O9—C21—O8	-1.6 (2)	C34—C33—C36—O13	-7.7 (5)
Zn2—O9—C21—C22	178.23 (19)	C35—C34—C33—C32	0.1 (4)
Zn2—O10—C29—O11	6.8 (5)	C35—C34—C33—C36	-179.7 (3)
Zn2—O10—C29—C30	-171.3 (2)	C33—C34—C35—C30	-1.1 (4)
Zn1—N1—C17—C18	-178.7 (2)	N4—C38—C37—N3	0.6 (4)
C20—N1—C17—C18	0.7 (4)	N3—C40—C39—N4	0.5 (4)

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

Hydrogen-bond geometry (\AA , $^\circ$)

Cg8 and Cg10 are the centroids of rings *B* (C10–C15) and *E* (C30–C35), respectively.

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
O7—H71 ⁱⁱⁱ —O9	0.90 (2)	1.82 (2)	2.694 (3)	165 (2)
O7—H72 ⁱⁱⁱ —O11	0.87 (2)	1.78 (2)	2.640 (3)	170 (2)
O14—H141 ⁱⁱⁱ —O2 ⁱⁱⁱ	0.83 (2)	1.90 (2)	2.705 (3)	165 (2)
O14—H142 ⁱⁱⁱ —O4 ⁱⁱⁱ	0.84 (2)	1.80 (3)	2.635 (3)	172 (3)
C17—H17 ^{iv} —O12A ^{iv}	0.93	2.56	3.375 (5)	146
C19—H19 ^v —O6 ^v	0.93	2.47	3.222 (4)	138

C23—H23...O1	0.93	2.57	3.361 (3)	143
C38—H38...O5A ^{iv}	0.93	2.59	3.381 (4)	144
C39—H39...O13 ^{vi}	0.93	2.47	3.154 (4)	130
C12—H12...Cg10 ^{vii}	0.93	2.81	3.579 (3)	140
C32—H32...Cg8 ^{vii}	0.93	2.78	3.468 (3)	132

Symmetry codes: (iii) $x, -y+3/2, z-1/2$; (iv) $-x+1, y+1/2, -z+1/2$; (v) $-x+2, -y+2, -z+1$; (vi) $-x+2, y+1/2, -z+1/2$; (vii) $-x, y-1/2, -z+1/2$.





Crystal structure of poly[bis(μ -nicotinamide- $\kappa^2 N^1:O$)bis(μ -4-nitrobenzoato- $\kappa^2 O^1:O^{1'}$)zinc]

Gülçin Şefiye Aşkın, Hacali Necefoğlu, Ali Murat Tonbul, Nefise Dilek and Tuncer Hökelek

Acta Cryst. (2015). E71, 479–482



IUCr Journals

CRYSTALLOGRAPHY JOURNALS ONLINE

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.





Crystal structure of poly[bis(μ -nicotinamide- $\kappa^2N^1:O$)bis(μ -4-nitrobenzoato- $\kappa^2O^1:O^1'$)zinc]

Gülçin Şefiye Aşkın,^a Hacali Necefoğlu,^b Ali Murat Tonbul,^b Nefise Dilek^c and Tuncer Hökelek^{a*}

Received 21 March 2015

Accepted 31 March 2015

^aDepartment of Physics, Hacettepe University, 06800 Beytepe, Ankara, Turkey, ^bDepartment of Chemistry, Kafkas University, 36100 Kars, Turkey, and ^cAksaray University, Department of Physics, 68100, Aksaray, Turkey.

*Correspondence e-mail: merzifon@hacettepe.edu.tr

Edited by H. Stoeckli-Evans, University of Neuchâtel, Switzerland

Keywords: crystal structure; zinc(II) complex; benzoic acid; nicotinamide derivatives; hydrogen bonding

CCDC reference: 1057121

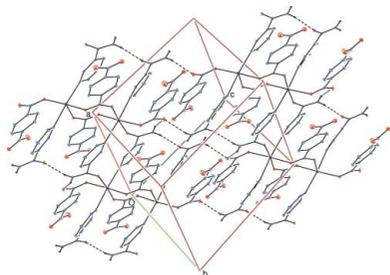
Supporting information: this article has supporting information at journals.iucr.org/e

The asymmetric unit of the title coordination polymer, $[Zn(C_7H_4NO_4)_2(C_6H_6N_2O)_2]_n$, contains two 4-nitrobenzoate (NB) anions and two nicotinamide (NA) ligands. The Zn^{II} atom has a slightly distorted octahedral coordination sphere. In the equatorial plane, it is coordinated by three carboxylate O atoms of the NB anions and one O atom of one of the two NA ligands. The axial positions are occupied by the pyridine N atoms of the two NA ligands. In the two NB anions, the carboxylate groups are twisted away from the attached benzene rings by 13.8 (2) and 13.4 (2)°, while the benzene rings are oriented at a dihedral angle of 11.5 (2)°. The dihedral angle between the NA rings is 10.3 (1)°. Only one of the two NB anions and one of the two NA ligands bridge adjacent Zn^{II} ions through eight- and twelve-membered rings, respectively, forming polymeric chains running along the *a*-axis direction. In the crystal, N—H...O hydrogen bonds link adjacent chains, enclosing $R(16)$, $R_2^2(20)$ and $R_6^6(16)$ ring motifs, forming layers parallel to (011). The layers are linked via a number of C—H...O hydrogen bonds, forming a three-dimensional network.

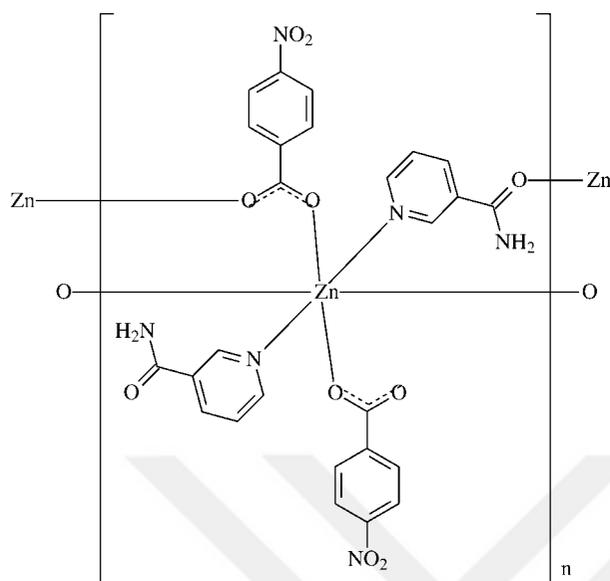
1. Chemical context

Nicotinamide (NA) is one form of niacin. A deficiency of this vitamin leads to loss of copper from the body, known as pellagra disease. Victims of pellagra show unusually high serum and urinary copper levels (Krishnamachari, 1974). The nicotinic acid derivative *N,N*-diethylnicotinamide (DENA) is an important respiratory stimulant (Bigoli *et al.*, 1972). Transition metal complexes with biochemical molecules show interesting physical and/or chemical properties, through which they may find applications in biological systems (Antolini *et al.*, 1982). Some benzoic acid derivatives, such as 4-amino-benzoic acid, have been extensively reported in coordination chemistry, as bifunctional organic ligands, due to the varieties of their coordination modes (Chen & Chen, 2002; Amir-aslanov *et al.*, 1979; Hauptmann *et al.*, 2000).

The structure–function–coordination relationships of the arylcarboxylate ion in Zn^{II} complexes of benzoic acid derivatives change depending on the nature and position of the substituent groups on the benzene ring, the nature of the additional ligand molecule or solvent, and the pH and temperature of synthesis (Shnulin *et al.*, 1981; Nadzhafov *et al.*, 1981; Antsyshkina *et al.*, 1980; Adiwidjaja *et al.*, 1978). When pyridine and its derivatives are used instead of water molecules, the structure is completely different (Catterick *et al.*, 1974).



OPEN ACCESS



2. Structural commentary

The asymmetric unit of the title polymeric compound contains two 4-nitrobenzoate (NB) anions and two nicotinamide (NA) ligands; the NB anions act as monodentate ligands (Fig. 1). Only one of the two NB anions and one of the two NA ligands bridge the adjacent Zn^{II} ions through eight- and twelve-membered rings, respectively, forming polymeric chains running along the *a*-axis direction (Fig. 2). In the eight- and twelve-membered rings, the distances between the symmetry related ions [Zn1···Zn1^a, N5···N5^a, O10···O10^a, and Zn1···Zn1^b, O5···O5^b, O6···O6^b are 7.3237 (6), 5.855 (4), 4.480 (3) Å and 4.67 (6), 3.668 (4), 4.256 (4) Å, respectively

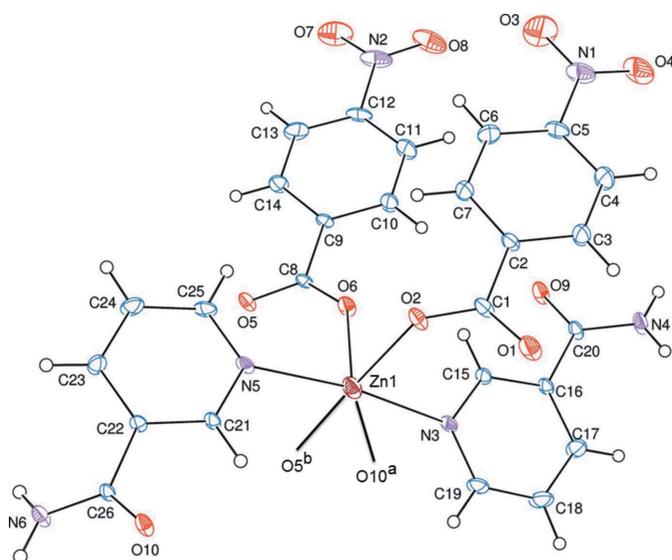


Figure 1

The asymmetric unit of the title molecule, with the atom labelling. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level [symmetry codes: (a) $-x + 1, -y, -z$; (b) $-x + 2, -y, -z$].

Table 1
Selected bond lengths (Å).

Zn1—O2	2.140 (2)	Zn1—O10 ⁱⁱ	2.280 (2)
Zn1—O5 ⁱ	2.142 (2)	Zn1—N3	2.288 (3)
Zn1—O6	2.160 (2)	Zn1—N5	2.282 (3)

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

Table 2
Hydrogen-bond geometry (Å, °).

<i>D</i> —H··· <i>A</i>	<i>D</i> —H	H··· <i>A</i>	<i>D</i> ··· <i>A</i>	<i>D</i> —H··· <i>A</i>
N4—H4B···O1 ⁱ	0.86	2.20	2.851 (4)	132
N6—H6A···O1 ⁱⁱ	0.86	1.98	2.814 (4)	164
N6—H6B···O9 ⁱⁱⁱ	0.86	2.09	2.880 (4)	153
C15—H15···O6	0.93	2.45	3.079 (4)	125
C19—H19···O3 ^{iv}	0.93	2.57	3.238 (7)	130
C21—H21···O10 ⁱⁱ	0.93	2.38	3.058 (4)	130

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

[symmetry codes (a) = $-x + 1, -y, -z$; (b) = $-x + 2, -y, -z$]; see Fig. 3.

The three carboxylate O atoms (O2, O5 and O6) of the three NB anions and one O atom (O10) of one of the two NA ligands in the equatorial plane around the Zn^{II} cation form a slightly distorted square-planar arrangement, while the slightly distorted octahedral coordination is completed by the two pyridine N atoms (N3 and N5) of the two NA ligands in the axial positions (Table 1 and Fig. 3).

The near equality of the C1—O1 [1.247 (4) Å], C1—O2 [1.261 (4) Å], C8—O5 [1.248 (4) Å] and C8—O6 [1.255 (4) Å] bonds in the carboxylate groups indicate delocalized bonding arrangements, rather than localized single and double bonds. The average Zn—O_{carboxylate} and Zn—N distances are

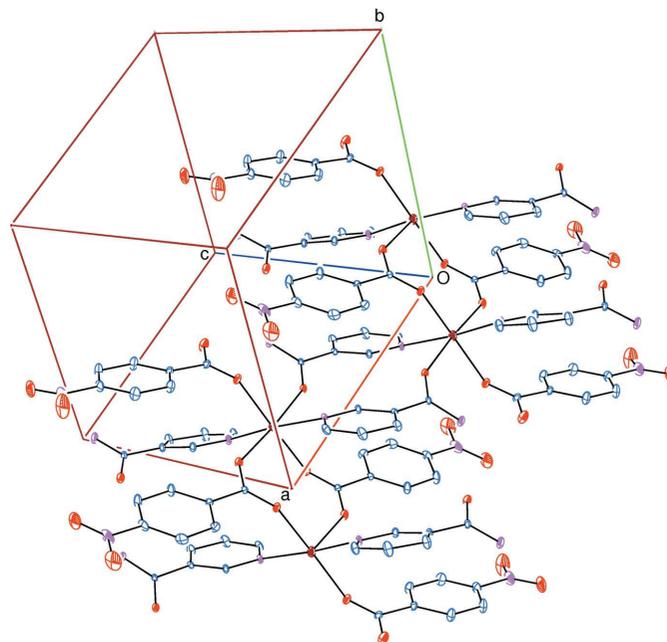


Figure 2

A partial view of the crystal packing of the title compound. H atoms have been omitted for clarity.

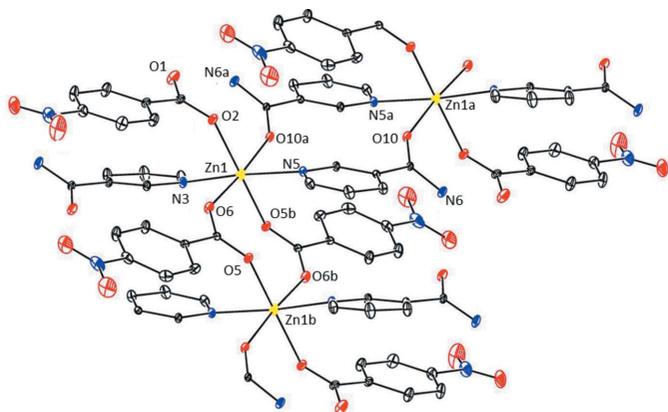


Figure 3

Part of the crystal packing of the title compound, showing the eight- and twelve-membered rings [symmetry codes (a) $-x + 1, -y, -z$; (b) $-x + 2, -y, -z$]. H atoms have been omitted for clarity.

2.147 (2) Å and 2.285 (3) Å, respectively, while Zn1—O10 distance is 2.280 (2) Å. The Zn1 atom lies 1.4330 (4) Å and 0.1897 (4) Å above the planar (O1/O2/C1) and (O5/O6/C8) carboxylate groups, respectively. The average O—Zn—O and O—Zn—N bond angles are 89.93 (10) and 89.99 (10)°, respectively.

The dihedral angles between the planar carboxylate groups [(O1/O2/C1) and (O5/O6/C8)] and the adjacent benzene rings [A (C2—C7) and B (C9—C14)] are 13.8 (2) and 13.4 (2)°, respectively, while the benzene rings are oriented at a dihedral

Table 3

Experimental details.

Crystal data	
Chemical formula	[Zn(C ₆ H ₆ N ₂ O) ₂ (C ₇ H ₄ NO ₄) ₂]
M_r	641.87
Crystal system, space group	Triclinic, $P\bar{1}$
Temperature (K)	296
a, b, c (Å)	9.5118 (3), 10.5591 (3), 14.5326 (5)
α, β, γ (°)	109.846 (4), 93.618 (3), 104.815 (4)
V (Å ³)	1309.11 (9)
Z	2
Radiation type	Mo $K\alpha$
μ (mm ⁻¹)	1.01
Crystal size (mm)	0.50 × 0.37 × 0.33
Data collection	
Diffractometer	Bruker SMART BREEZE CCD
Absorption correction	Multi-scan (SADABS; Bruker, 2012)
T_{\min}, T_{\max}	0.635, 0.705
No. of measured, independent and observed [$I > 2\sigma(I)$] reflections	34333, 6520, 5816
R_{int}	0.023
($\sin \theta/\lambda$) _{max} (Å ⁻¹)	0.669
Refinement	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.073, 0.238, 1.09
No. of reflections	6520
No. of parameters	388
H-atom treatment	H-atom parameters constrained
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å ⁻³)	1.29, -0.60

Computer programs: APEX2 and SAINT (Bruker, 2012), SHELXS97 and SHELXL97 (Sheldrick, 2008), ORTEP-3 for Windows and WinGX (Farrugia, 2012) and PLATON (Spek, 2009).

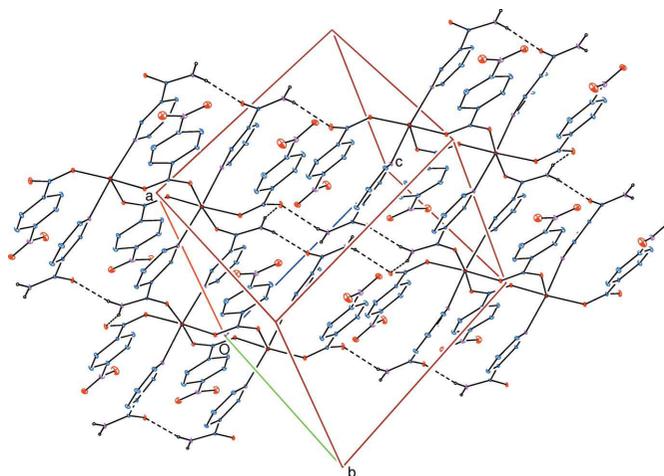


Figure 4

Part of the crystal packing of the title compound with the N—H...O hydrogen bonds shown as dashed lines (see Table 1 for details; other H atoms have been omitted for clarity).

angle of 11.5 (2)°. The dihedral angle between the nicotinamide rings [C (N3/C15—C19) and D (N5/C21—C25)] is 10.3 (1)°, and they are oriented with respect to benzene rings A and B at dihedral angles of A/C = 17.3 (1), A/D = 7.7 (1), B/C = 28.8 (1) and B/D = 18.9 (1)°.

3. Supramolecular features

In the crystal, strong N—H...O_c (c = carboxylate) and N—H...O_n (n = nicotinamide) hydrogen bonds (Table 2) link adjacent chains through $R(16)$, $R_2^2(20)$ and $R_6^6(16)$ ring motifs (Bernstein *et al.*, 1995) into layers parallel to (011) (Fig. 4). Weak intramolecular C—H...O_c and intermolecular C—H_n...O_{nb} (nb = nitrobenzoate) and C—H_n...O_n hydrogen bonds (Table 1) link the layers into a three-dimensional framework.

4. Synthesis and crystallization

The title compound was prepared by the reaction of ZnSO₄·H₂O (0.89 g, 5 mmol) in H₂O (25 ml) and nicotinamide (1.22 g, 10 mmol) in H₂O (25 ml) with sodium 4-nitrobenzoate (1.90 g, 10 mmol) in H₂O (150 ml). The mixture was filtered and set aside to crystallize at ambient temperature for one week, giving yellow block-like crystals.

5. Refinement

The experimental details including the crystal data, data collection and refinement are summarized in Table 3. H atoms were positioned geometrically and constrained to ride on their parent atoms, with C—H = 0.93 Å and N—H = 0.86 Å, and with $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{C}, \text{N})$. The highest residual electron density and the deepest hole were found 0.29 Å and 0.48 Å from atoms N6 and Zn1, respectively.

Acknowledgements

The authors acknowledge the Aksaray University, Science and Technology Application and Research Center, Aksaray, Turkey, for the use of the Bruker SMART BREEZE CCD diffractometer (purchased under grant No. 2010K120480 of the State of Planning Organization).

References

- Adiwidjaja, G., Rossmannith, E. & Küppers, H. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 3079–3083.
- Amiraslanov, I. R., Mamedov, Kh. S., Movsumov, E. M., Musaev, F. N. & Nadzhafov, G. N. (1979). *Zh. Strukt. Khim.* **20**, 1075–1080.
- Antolini, L., Battaglia, L. P., Corradi, A. B., Marcotrigiano, G., Menabue, L., Pellacani, G. C. & Saladini, M. (1982). *Inorg. Chem.* **21**, 1391–1395.
- Antsyshkina, A. S., Chiragov, F. M. & Poray-Koshits, M. A. (1980). *Koord. Khim.* **15**, 1098–1103.
- Bernstein, J., Davis, R. E., Shimoni, L. & Chang, N. L. (1995). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **34**, 1555–1573.
- Bigoli, F., Braibanti, A., Pellinghelli, M. A. & Tiripicchio, A. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 962–966.
- Bruker (2012). *APEX2, SAINT and SADABS*. Bruker AXS Inc. Madison, Wisconsin, USA.
- Catterick, J., Hursthouse, M. B., New, D. B. & Thornton, P. (1974). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* pp. 843–844.
- Chen, H. J. & Chen, X. M. (2002). *Inorg. Chim. Acta*, **329**, 13–21.
- Farrugia, L. J. (2012). *J. Appl. Cryst.* **45**, 849–854.
- Hauptmann, R., Kondo, M. & Kitagawa, S. (2000). *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.* **215**, 169–172.
- Krishnamachari, K. A. V. R. (1974). *Am. J. Clin. Nutr.* **27**, 108–111.
- Nadzhafov, G. N., Shnulin, A. N. & Mamedov, Kh. S. (1981). *Zh. Strukt. Khim.* **22**, 124–128.
- Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst.* **A64**, 112–122.
- Shnulin, A. N., Nadzhafov, G. N., Amiraslanov, I. R., Usabaliev, B. T. & Mamedov, Kh. S. (1981). *Koord. Khim.* **7**, 1409–1416.
- Spek, A. L. (2009). *Acta Cryst.* **D65**, 148–155.

supporting information

Acta Cryst. (2015). E71, 479-482 [doi:10.1107/S2056989015006490]

Crystal structure of poly[bis(μ -nicotinamide- $\kappa^2N^1:O$)bis(μ -4-nitrobenzoato- $\kappa^2O^1:O^1'$)zinc]

Gülçin Şefiye Aşkın, Hacali Necefoğlu, Ali Murat Tonbul, Nefise Dilek and Tuncer Hökelek

Computing details

Data collection: *APEX2* (Bruker, 2012); cell refinement: *SAINTE* (Bruker, 2012); data reduction: *SAINTE* (Bruker, 2012); 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); software used to prepare material for publication: *WinGX* (Farrugia, 2012) and *PLATON* (Spek, 2009).

Poly[bis(μ -nicotinamide- $\kappa^2N^1:O$)bis(μ -4-nitrobenzoato- $\kappa^2O^1:O^1'$)zinc]

Crystal data

[Zn(C₆H₆N₂O)₂(C₇H₄NO₄)₂]

$M_r = 641.87$

Triclinic, *P1*

Hall symbol: -P 1

$a = 9.5118$ (3) Å

$b = 10.5591$ (3) Å

$c = 14.5326$ (5) Å

$\alpha = 109.846$ (4)°

$\beta = 93.618$ (3)°

$\gamma = 104.815$ (4)°

$V = 1309.11$ (9) Å³

$Z = 2$

$F(000) = 656$

$D_x = 1.628$ Mg m⁻³

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

Cell parameters from 9922 reflections

$\theta = 2.5$ – 28.4 °

$\mu = 1.01$ mm⁻¹

$T = 296$ K

Block, yellow

$0.50 \times 0.37 \times 0.33$ mm

Data collection

Bruker SMART BREEZE CCD
diffractometer

Radiation source: fine-focus sealed tube

Graphite monochromator

φ and ω scans

Absorption correction: multi-scan
(*SADABS*; Bruker, 2012)

$T_{\min} = 0.635$, $T_{\max} = 0.705$

34333 measured reflections

6520 independent reflections

5816 reflections with $I > 2\sigma(I)$

$R_{\text{int}} = 0.023$

$\theta_{\max} = 28.4$ °, $\theta_{\min} = 1.5$ °

$h = -12 \rightarrow 12$

$k = -13 \rightarrow 14$

$l = -19 \rightarrow 19$

Refinement

Refinement on F^2

Least-squares matrix: full

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.073$

$wR(F^2) = 0.238$

$S = 1.09$

6520 reflections

388 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

$$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.149P)^2 + 3.1586P]$$

where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
 $(\Delta/\sigma)_{\max} < 0.001$

$$\Delta\rho_{\max} = 1.29 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$$

$$\Delta\rho_{\min} = -0.60 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$$

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 (\AA^2)

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Zn1	0.88909 (4)	0.14132 (4)	0.11465 (3)	0.02880 (19)
O1	0.8671 (3)	0.4391 (3)	0.3500 (2)	0.0410 (8)
O2	0.9117 (3)	0.3588 (3)	0.19518 (19)	0.0266 (5)
O3	1.5920 (5)	0.8555 (6)	0.3452 (4)	0.0923 (19)
O4	1.5777 (4)	0.8861 (4)	0.4965 (3)	0.0560 (10)
O5	1.1523 (3)	0.0826 (2)	-0.05180 (18)	0.0230 (5)
O6	1.1170 (3)	0.2086 (3)	0.09758 (19)	0.0266 (5)
O7	1.8536 (4)	0.5337 (5)	0.0411 (4)	0.0741 (14)
O8	1.8302 (4)	0.6372 (4)	0.1922 (4)	0.0651 (12)
O9	1.4003 (3)	0.3463 (3)	0.3975 (2)	0.0315 (6)
O10	0.3467 (2)	-0.0828 (3)	-0.14454 (17)	0.0235 (5)
N1	1.5271 (4)	0.8314 (4)	0.4092 (3)	0.0437 (9)
N2	1.7850 (4)	0.5475 (4)	0.1102 (4)	0.0464 (10)
N3	0.9685 (3)	0.1292 (3)	0.2625 (2)	0.0209 (5)
N4	1.3297 (3)	0.4235 (4)	0.5466 (2)	0.0301 (7)
H4A	1.4152	0.4830	0.5733	0.036*
H4B	1.2605	0.4171	0.5816	0.036*
N5	0.7923 (3)	0.1216 (3)	-0.0391 (2)	0.0192 (5)
N6	0.3979 (3)	-0.2171 (3)	-0.2888 (2)	0.0257 (6)
H6A	0.3090	-0.2722	-0.3076	0.031*
H6B	0.4633	-0.2315	-0.3263	0.031*
C1	0.9464 (4)	0.4401 (3)	0.2850 (3)	0.0231 (6)
C2	1.0981 (4)	0.5454 (3)	0.3168 (2)	0.0212 (6)
C3	1.1568 (4)	0.6153 (4)	0.4178 (3)	0.0337 (8)
H3	1.1008	0.5981	0.4648	0.040*
C4	1.2969 (5)	0.7097 (5)	0.4486 (3)	0.0377 (9)
H4	1.3356	0.7566	0.5157	0.045*
C5	1.3777 (4)	0.7324 (4)	0.3772 (3)	0.0295 (8)
C6	1.3225 (4)	0.6662 (5)	0.2774 (3)	0.0351 (8)
H6	1.3786	0.6851	0.2309	0.042*
C7	1.1821 (4)	0.5709 (4)	0.2470 (3)	0.0298 (8)
H7	1.1444	0.5241	0.1798	0.036*

C8	1.1944 (3)	0.1804 (3)	0.0309 (2)	0.0161 (5)
C9	1.3506 (3)	0.2755 (3)	0.0529 (2)	0.0170 (6)
C10	1.4151 (4)	0.3680 (4)	0.1489 (3)	0.0291 (7)
H10	1.3613	0.3707	0.2004	0.035*
C11	1.5580 (4)	0.4561 (5)	0.1691 (3)	0.0359 (9)
H11	1.6008	0.5176	0.2333	0.043*
C12	1.6357 (4)	0.4502 (4)	0.0910 (3)	0.0300 (8)
C13	1.5764 (4)	0.3579 (4)	-0.0052 (3)	0.0334 (8)
H13	1.6314	0.3547	-0.0562	0.040*
C14	1.4334 (4)	0.2706 (4)	-0.0237 (3)	0.0269 (7)
H14	1.3919	0.2079	-0.0879	0.032*
C15	1.1025 (3)	0.2154 (3)	0.3102 (2)	0.0198 (6)
H15	1.1637	0.2597	0.2758	0.024*
C16	1.1542 (3)	0.2416 (3)	0.4080 (2)	0.0188 (6)
C17	1.0644 (4)	0.1754 (4)	0.4601 (3)	0.0308 (8)
H17	1.0946	0.1935	0.5266	0.037*
C18	0.9282 (4)	0.0815 (5)	0.4100 (3)	0.0363 (9)
H18	0.8671	0.0319	0.4417	0.044*
C19	0.8841 (4)	0.0623 (4)	0.3123 (3)	0.0275 (7)
H19	0.7920	0.0002	0.2799	0.033*
C20	1.3046 (3)	0.3414 (3)	0.4512 (2)	0.0203 (6)
C21	0.6540 (3)	0.0355 (3)	-0.0750 (2)	0.0176 (6)
H21	0.5976	0.0097	-0.0307	0.021*
C22	0.5908 (3)	-0.0170 (3)	-0.1739 (2)	0.0154 (5)
C23	0.6756 (4)	0.0196 (4)	-0.2406 (3)	0.0247 (7)
H23	0.6386	-0.0170	-0.3081	0.030*
C24	0.8167 (4)	0.1120 (4)	-0.2041 (3)	0.0299 (8)
H24	0.8746	0.1411	-0.2466	0.036*
C25	0.8706 (3)	0.1609 (4)	-0.1032 (3)	0.0241 (7)
H25	0.9651	0.2234	-0.0794	0.029*
C26	0.4345 (3)	-0.1097 (3)	-0.2019 (2)	0.0156 (5)

Atomic displacement parameters (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Zn1	0.0193 (3)	0.0303 (3)	0.0256 (3)	0.00170 (18)	0.00168 (17)	0.00104 (19)
O1	0.0224 (13)	0.0400 (16)	0.0361 (16)	-0.0070 (11)	0.0135 (11)	-0.0058 (12)
O2	0.0249 (12)	0.0188 (11)	0.0245 (12)	0.0026 (9)	-0.0005 (9)	-0.0028 (9)
O3	0.045 (2)	0.110 (4)	0.081 (3)	-0.040 (3)	0.011 (2)	0.031 (3)
O4	0.0332 (17)	0.050 (2)	0.062 (2)	-0.0093 (15)	-0.0172 (16)	0.0128 (18)
O5	0.0187 (11)	0.0177 (11)	0.0223 (11)	0.0009 (9)	-0.0003 (9)	-0.0014 (9)
O6	0.0118 (11)	0.0315 (13)	0.0234 (12)	-0.0019 (9)	0.0054 (9)	-0.0002 (10)
O7	0.0295 (18)	0.081 (3)	0.101 (4)	-0.0137 (18)	0.022 (2)	0.040 (3)
O8	0.0286 (17)	0.046 (2)	0.096 (3)	-0.0137 (15)	-0.0084 (19)	0.018 (2)
O9	0.0135 (11)	0.0370 (14)	0.0249 (12)	-0.0004 (10)	0.0065 (9)	-0.0068 (10)
O10	0.0099 (10)	0.0289 (12)	0.0188 (11)	0.0011 (9)	0.0031 (8)	-0.0038 (9)
N1	0.0233 (16)	0.0369 (19)	0.059 (2)	-0.0085 (14)	-0.0031 (16)	0.0177 (18)
N2	0.0146 (15)	0.040 (2)	0.085 (3)	-0.0043 (14)	0.0024 (17)	0.033 (2)

N3	0.0121 (12)	0.0215 (13)	0.0204 (13)	-0.0026 (10)	-0.0018 (9)	0.0036 (10)
N4	0.0171 (13)	0.0356 (17)	0.0186 (14)	-0.0027 (12)	0.0024 (10)	-0.0055 (12)
N5	0.0084 (11)	0.0199 (12)	0.0218 (13)	-0.0016 (9)	-0.0011 (9)	0.0034 (10)
N6	0.0143 (12)	0.0277 (15)	0.0193 (13)	-0.0015 (10)	0.0047 (10)	-0.0054 (11)
C1	0.0163 (14)	0.0167 (14)	0.0266 (16)	0.0015 (11)	0.0037 (12)	-0.0015 (12)
C2	0.0168 (14)	0.0168 (14)	0.0223 (15)	0.0006 (11)	0.0027 (11)	0.0012 (11)
C3	0.0270 (18)	0.038 (2)	0.0215 (16)	-0.0058 (15)	0.0042 (13)	0.0036 (15)
C4	0.030 (2)	0.041 (2)	0.0248 (18)	-0.0070 (17)	-0.0043 (15)	0.0061 (16)
C5	0.0173 (15)	0.0241 (17)	0.039 (2)	-0.0046 (13)	-0.0007 (14)	0.0107 (15)
C6	0.0282 (19)	0.037 (2)	0.034 (2)	-0.0034 (15)	0.0099 (15)	0.0140 (16)
C7	0.0275 (18)	0.0305 (18)	0.0213 (16)	-0.0030 (14)	0.0043 (13)	0.0055 (14)
C8	0.0091 (12)	0.0141 (13)	0.0211 (14)	0.0007 (10)	0.0018 (10)	0.0037 (11)
C9	0.0098 (12)	0.0141 (13)	0.0237 (15)	0.0011 (10)	0.0036 (11)	0.0044 (11)
C10	0.0178 (15)	0.0339 (19)	0.0231 (16)	-0.0056 (13)	0.0014 (12)	0.0052 (14)
C11	0.0220 (17)	0.037 (2)	0.0325 (19)	-0.0087 (15)	-0.0044 (14)	0.0066 (16)
C12	0.0115 (14)	0.0246 (17)	0.053 (2)	-0.0024 (12)	0.0013 (14)	0.0205 (16)
C13	0.0211 (17)	0.036 (2)	0.047 (2)	0.0062 (15)	0.0187 (16)	0.0191 (18)
C14	0.0214 (16)	0.0251 (16)	0.0289 (17)	0.0023 (13)	0.0110 (13)	0.0056 (13)
C15	0.0125 (13)	0.0224 (15)	0.0176 (14)	-0.0010 (11)	0.0008 (10)	0.0035 (11)
C16	0.0115 (13)	0.0202 (14)	0.0176 (14)	0.0003 (11)	-0.0003 (10)	0.0020 (11)
C17	0.0218 (16)	0.041 (2)	0.0258 (17)	-0.0033 (15)	-0.0018 (13)	0.0171 (16)
C18	0.0227 (17)	0.045 (2)	0.037 (2)	-0.0087 (16)	-0.0014 (15)	0.0245 (18)
C19	0.0145 (14)	0.0291 (17)	0.0321 (18)	-0.0062 (12)	-0.0023 (12)	0.0133 (14)
C20	0.0119 (13)	0.0220 (15)	0.0178 (14)	0.0015 (11)	-0.0009 (10)	-0.0009 (12)
C21	0.0087 (12)	0.0214 (14)	0.0163 (13)	-0.0003 (10)	0.0006 (10)	0.0028 (11)
C22	0.0083 (12)	0.0182 (13)	0.0172 (13)	0.0027 (10)	0.0024 (10)	0.0041 (11)
C23	0.0169 (15)	0.0356 (18)	0.0205 (15)	0.0023 (13)	0.0042 (12)	0.0129 (14)
C24	0.0168 (15)	0.041 (2)	0.0340 (19)	-0.0005 (14)	0.0056 (13)	0.0225 (16)
C25	0.0106 (13)	0.0252 (16)	0.0347 (18)	-0.0020 (11)	0.0005 (12)	0.0150 (14)
C26	0.0085 (12)	0.0188 (13)	0.0142 (12)	0.0013 (10)	0.0008 (9)	0.0019 (11)

Geometric parameters (Å, °)

Zn1—O2	2.140 (2)	C5—C6	1.377 (6)
Zn1—O5 ⁱ	2.142 (2)	C6—H6	0.9300
Zn1—O6	2.160 (2)	C7—C6	1.389 (5)
Zn1—O10 ⁱⁱ	2.280 (2)	C7—H7	0.9300
Zn1—N3	2.288 (3)	C8—C9	1.509 (4)
Zn1—N5	2.282 (3)	C9—C10	1.392 (5)
O1—C1	1.247 (4)	C9—C14	1.399 (4)
O2—C1	1.261 (4)	C10—C11	1.385 (5)
O4—N1	1.208 (6)	C10—H10	0.9300
O5—Zn1 ⁱ	2.142 (2)	C11—H11	0.9300
O5—C8	1.248 (4)	C12—C11	1.384 (6)
O6—C8	1.255 (4)	C13—C12	1.384 (6)
O9—C20	1.239 (4)	C13—C14	1.384 (5)
O10—Zn1 ⁱⁱ	2.280 (2)	C13—H13	0.9300
N1—O3	1.210 (6)	C14—H14	0.9300

N2—O7	1.220 (7)	C15—C16	1.383 (4)
N2—O8	1.210 (7)	C15—H15	0.9300
N2—C12	1.469 (4)	C16—C17	1.388 (5)
N3—C15	1.342 (4)	C16—C20	1.489 (4)
N3—C19	1.341 (4)	C17—H17	0.9300
N4—H4A	0.8600	C18—C17	1.388 (5)
N4—H4B	0.8600	C18—H18	0.9300
N5—C21	1.345 (4)	C19—C18	1.384 (5)
N5—C25	1.337 (4)	C19—H19	0.9300
N6—C26	1.332 (4)	C20—N4	1.329 (4)
N6—H6A	0.8600	C21—H21	0.9300
N6—H6B	0.8600	C22—C21	1.384 (4)
C1—C2	1.510 (4)	C22—C23	1.391 (4)
C2—C3	1.401 (5)	C23—C24	1.387 (5)
C2—C7	1.384 (5)	C23—H23	0.9300
C3—C4	1.383 (5)	C24—H24	0.9300
C3—H3	0.9300	C25—C24	1.391 (5)
C4—H4	0.9300	C25—H25	0.9300
C5—N1	1.468 (5)	C26—O10	1.233 (4)
C5—C4	1.379 (6)	C26—C22	1.497 (4)
O2—Zn1—O5 ⁱ	170.95 (10)	O5—C8—O6	125.6 (3)
O2—Zn1—O6	86.90 (10)	O5—C8—C9	117.8 (3)
O2—Zn1—O10 ⁱⁱ	89.70 (10)	O6—C8—C9	116.6 (3)
O2—Zn1—N3	87.21 (10)	C10—C9—C8	121.1 (3)
O2—Zn1—N5	99.61 (10)	C10—C9—C14	119.0 (3)
O5 ⁱ —Zn1—O6	99.77 (10)	C14—C9—C8	119.9 (3)
O5 ⁱ —Zn1—O10 ⁱⁱ	83.34 (9)	C9—C10—H10	119.4
O5 ⁱ —Zn1—N3	86.87 (10)	C11—C10—C9	121.1 (3)
O5 ⁱ —Zn1—N5	85.89 (10)	C11—C10—H10	119.4
O6—Zn1—O10 ⁱⁱ	175.66 (8)	C10—C11—H11	120.9
O6—Zn1—N3	88.43 (10)	C12—C11—C10	118.3 (4)
O6—Zn1—N5	95.75 (10)	C12—C11—H11	120.9
O10 ⁱⁱ —Zn1—N3	88.71 (9)	C11—C12—N2	119.1 (4)
O10 ⁱⁱ —Zn1—N5	87.48 (9)	C13—C12—N2	118.6 (4)
N5—Zn1—N3	172.16 (10)	C13—C12—C11	122.3 (3)
C1—O2—Zn1	135.7 (2)	C12—C13—H13	120.7
C8—O5—Zn1 ⁱ	138.9 (2)	C14—C13—C12	118.5 (3)
C8—O6—Zn1	137.8 (2)	C14—C13—H13	120.7
C26—O10—Zn1 ⁱⁱ	147.3 (2)	C9—C14—H14	119.6
O3—N1—C5	117.1 (4)	C13—C14—C9	120.8 (3)
O4—N1—O3	123.5 (4)	C13—C14—H14	119.6
O4—N1—C5	119.3 (4)	N3—C15—C16	123.3 (3)
O7—N2—C12	117.3 (4)	N3—C15—H15	118.3
O8—N2—O7	124.5 (4)	C16—C15—H15	118.3
O8—N2—C12	118.2 (4)	C15—C16—C17	119.0 (3)
C15—N3—Zn1	116.4 (2)	C15—C16—C20	117.1 (3)
C19—N3—Zn1	125.3 (2)	C17—C16—C20	123.9 (3)

C19—N3—C15	117.4 (3)	C16—C17—H17	121.0
C20—N4—H4A	120.0	C18—C17—C16	118.0 (3)
C20—N4—H4B	120.0	C18—C17—H17	121.0
H4A—N4—H4B	120.0	C17—C18—H18	120.3
C21—N5—Zn1	115.9 (2)	C19—C18—C17	119.3 (3)
C25—N5—Zn1	124.9 (2)	C19—C18—H18	120.3
C25—N5—C21	117.3 (3)	N3—C19—C18	122.9 (3)
C26—N6—H6A	120.0	N3—C19—H19	118.5
C26—N6—H6B	120.0	C18—C19—H19	118.5
H6A—N6—H6B	120.0	O9—C20—N4	122.6 (3)
O1—C1—O2	125.5 (3)	O9—C20—C16	119.4 (3)
O1—C1—C2	117.3 (3)	N4—C20—C16	118.0 (3)
O2—C1—C2	117.1 (3)	N5—C21—C22	123.9 (3)
C3—C2—C1	119.9 (3)	N5—C21—H21	118.0
C7—C2—C1	120.6 (3)	C22—C21—H21	118.0
C7—C2—C3	119.4 (3)	C21—C22—C23	118.2 (3)
C2—C3—H3	119.5	C21—C22—C26	117.5 (3)
C4—C3—C2	120.9 (3)	C23—C22—C26	124.3 (3)
C4—C3—H3	119.5	C22—C23—H23	120.8
C3—C4—H4	120.9	C24—C23—C22	118.4 (3)
C5—C4—C3	118.2 (4)	C24—C23—H23	120.8
C5—C4—H4	120.9	C23—C24—C25	119.4 (3)
C6—C5—C4	122.2 (3)	C23—C24—H24	120.3
C6—C5—N1	119.2 (4)	C25—C24—H24	120.3
C4—C5—N1	118.7 (4)	N5—C25—C24	122.7 (3)
C5—C6—C7	119.3 (3)	N5—C25—H25	118.7
C5—C6—H6	120.4	C24—C25—H25	118.7
C7—C6—H6	120.4	O10—C26—N6	123.5 (3)
C2—C7—C6	120.0 (3)	O10—C26—C22	119.1 (3)
C2—C7—H7	120.0	N6—C26—C22	117.4 (3)
C6—C7—H7	120.0		
O6—Zn1—O2—C1	-91.7 (3)	C1—C2—C7—C6	-178.9 (4)
O10 ⁱⁱ —Zn1—O2—C1	85.6 (3)	C3—C2—C7—C6	-0.7 (6)
N3—Zn1—O2—C1	-3.1 (3)	C2—C3—C4—C5	-0.4 (7)
N5—Zn1—O2—C1	173.0 (3)	C4—C5—N1—O3	-175.7 (5)
O2—Zn1—O6—C8	-138.6 (4)	C4—C5—N1—O4	2.9 (6)
O5 ⁱ —Zn1—O6—C8	47.6 (4)	C6—C5—N1—O3	3.8 (7)
N3—Zn1—O6—C8	134.1 (4)	C6—C5—N1—O4	-177.6 (4)
N5—Zn1—O6—C8	-39.2 (4)	N1—C5—C4—C3	-179.4 (4)
O2—Zn1—N3—C15	-59.4 (2)	C6—C5—C4—C3	1.0 (7)
O2—Zn1—N3—C19	108.8 (3)	N1—C5—C6—C7	179.0 (4)
O5 ⁱ —Zn1—N3—C15	127.5 (2)	C4—C5—C6—C7	-1.5 (7)
O5 ⁱ —Zn1—N3—C19	-64.4 (3)	C2—C7—C6—C5	1.3 (6)
O6—Zn1—N3—C15	27.6 (2)	O5—C8—C9—C10	-167.0 (3)
O6—Zn1—N3—C19	-164.2 (3)	O5—C8—C9—C14	12.4 (4)
O10 ⁱⁱ —Zn1—N3—C15	-149.2 (2)	O6—C8—C9—C10	14.2 (5)
O10 ⁱⁱ —Zn1—N3—C19	19.0 (3)	O6—C8—C9—C14	-166.4 (3)

O2—Zn1—N5—C21	-115.0 (2)	C8—C9—C10—C11	-179.5 (4)
O2—Zn1—N5—C25	81.2 (3)	C14—C9—C10—C11	1.1 (6)
O5 ⁱ —Zn1—N5—C21	57.8 (2)	C8—C9—C14—C13	179.4 (3)
O5 ⁱ —Zn1—N5—C25	-106.0 (3)	C10—C9—C14—C13	-1.2 (5)
O6—Zn1—N5—C21	157.2 (2)	C9—C10—C11—C12	0.1 (6)
O6—Zn1—N5—C25	-6.6 (3)	N2—C12—C11—C10	177.2 (4)
O10 ⁱⁱ —Zn1—N5—C21	-25.7 (2)	C13—C12—C11—C10	-1.3 (6)
O10 ⁱⁱ —Zn1—N5—C25	170.5 (3)	C14—C13—C12—N2	-177.2 (4)
Zn1—O2—C1—O1	-73.4 (5)	C14—C13—C12—C11	1.2 (6)
Zn1—O2—C1—C2	105.2 (4)	C12—C13—C14—C9	0.1 (6)
Zn1 ⁱ —O5—C8—O6	-77.3 (4)	N3—C15—C16—C17	0.4 (5)
Zn1 ⁱ —O5—C8—C9	104.0 (3)	N3—C15—C16—C20	-179.1 (3)
Zn1—O6—C8—O5	-7.5 (6)	C15—C16—C17—C18	2.4 (6)
Zn1—O6—C8—C9	171.2 (2)	C20—C16—C17—C18	-178.1 (4)
O7—N2—C12—C11	175.7 (5)	C15—C16—C20—O9	-33.3 (5)
O7—N2—C12—C13	-5.9 (6)	C15—C16—C20—N4	145.8 (3)
O8—N2—C12—C11	-5.8 (6)	C17—C16—C20—O9	147.2 (4)
O8—N2—C12—C13	172.6 (4)	C17—C16—C20—N4	-33.7 (5)
Zn1—N3—C15—C16	166.7 (3)	C19—C18—C17—C16	-3.0 (7)
C19—N3—C15—C16	-2.4 (5)	N3—C19—C18—C17	1.0 (7)
C15—N3—C19—C18	1.7 (6)	C23—C22—C21—N5	0.9 (5)
Zn1—N3—C19—C18	-166.4 (3)	C26—C22—C21—N5	-178.9 (3)
Zn1—N5—C21—C22	-163.3 (2)	C21—C22—C23—C24	-3.0 (5)
C25—N5—C21—C22	1.8 (5)	C26—C22—C23—C24	176.8 (3)
Zn1—N5—C25—C24	161.1 (3)	C22—C23—C24—C25	2.3 (6)
C21—N5—C25—C24	-2.6 (5)	N5—C25—C24—C23	0.5 (6)
O1—C1—C2—C3	13.6 (5)	N6—C26—O10—Zn1 ⁱⁱ	-1.0 (7)
O1—C1—C2—C7	-168.2 (4)	C22—C26—O10—Zn1 ⁱⁱ	178.5 (3)
O2—C1—C2—C3	-165.0 (4)	O10—C26—C22—C21	36.8 (4)
O2—C1—C2—C7	13.1 (5)	O10—C26—C22—C23	-142.9 (3)
C1—C2—C3—C4	178.5 (4)	N6—C26—C22—C21	-143.6 (3)
C7—C2—C3—C4	0.3 (6)	N6—C26—C22—C23	36.6 (5)

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

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

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N4—H4B \cdots O1 ⁱⁱⁱ	0.86	2.20	2.851 (4)	132
N6—H6A \cdots O1 ⁱⁱ	0.86	1.98	2.814 (4)	164
N6—H6B \cdots O9 ⁱ	0.86	2.09	2.880 (4)	153
C15—H15 \cdots O6	0.93	2.45	3.079 (4)	125
C19—H19 \cdots O3 ^{iv}	0.93	2.57	3.238 (7)	130
C21—H21 \cdots O10 ⁱⁱ	0.93	2.38	3.058 (4)	130

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



Crystal structure of *trans*-diaquabis(4-cyanobenzoato- κ O)bis-(nicotinamide- κ N¹)cobalt(II)

Gülçin Şefiye Aşkın, Hacali Necefoğlu, Gamze Yılmaz Nayir, Raziye Çatak Çelik and Tuncer Hökelek

Acta Cryst. (2015). E71, 561–563



IUCr Journals

CRYSTALLOGRAPHY JOURNALS ONLINE

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.





Crystal structure of *trans*-diaquabis(4-cyano-benzoato- κ O)bis(nicotinamide- κ N¹)cobalt(II)

Gülçin Şefiye Aşkın,^a Hacali Necefoğlu,^{b,c} Gamze Yılmaz Nayir,^b Raziye Çatak Çelik^d and Tuncer Hökelek^{a*}

Received 22 April 2015

Accepted 27 April 2015

Edited by M. Weil, Vienna University of Technology, Austria

Keywords: crystal structure; cobalt(II); transition metal complexes of benzoic acid and nicotinamide derivatives

CCDC reference: 1061935

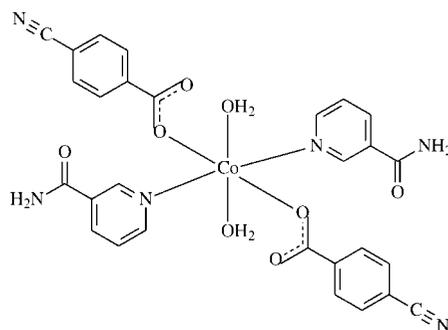
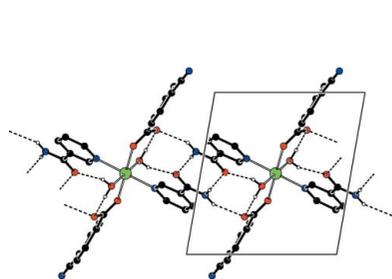
Supporting information: this article has supporting information at journals.iucr.org/e

^aDepartment of Physics, Hacettepe University, 06800 Beytepe, Ankara, Turkey, ^bDepartment of Chemistry, Kafkas University, 36100 Kars, Turkey, ^cInternational Scientific Research Centre, Baku State University, 1148 Baku, Azerbaijan, and ^dScientific and Technological Application and Research Center, Aksaray University, 68100 Aksaray, Turkey.
*Correspondence e-mail: merzifon@hacettepe.edu.tr

In the title complex, [Co(C₈H₄NO₂)₂(C₆H₆N₂O)₂(H₂O)₂], the Co^{II} atom is located on an inversion centre and is coordinated by two 4-cyanobenzoate (CNB) anions, two nicotinamide (NA) ligands and two water molecules. The four O atoms in the equatorial plane form a slightly distorted square-planar arrangement, while the slightly distorted octahedral coordination sphere is completed by the two N atoms of the NA ligands in the axial positions. The dihedral angle between the carboxylate group and the adjacent benzene ring is 22.11 (15)°, while the pyridine and benzene rings are oriented at a dihedral angle of 89.98 (5)°. In the crystal, intermolecular N—H...O and O—H...O hydrogen bonds link the molecules, enclosing *R*₂²(8) and *R*₄⁴(8) ring motifs, forming layers parallel to (100). The layers are linked *via* C—H...O and C—H...N hydrogen bonds, resulting in a three-dimensional network. A weak C—H... π interaction is also observed.

1. Chemical context

Nicotinamide (NA) is one form of niacin. A deficiency of this vitamin leads to loss of copper from the body, known as pellagra disease. Victims of pellagra show unusually high serum and urinary copper levels (Krishnamachari, 1974). The nicotinic acid derivative *N,N*-diethylnicotinamide (DENA) is an important respiratory stimulant (Bigoli *et al.*, 1972). Transition metal complexes with biochemical-relevant molecules show interesting physical and/or chemical properties, through which they may find applications in biological systems (Antolini *et al.*, 1982). Some benzoic acid derivatives, such as 4-aminobenzoic acid, have been extensively reported in coordination chemistry, as bifunctional organic ligands, due to the varieties of their coordination modes (Chen & Chen, 2002; Amiraslanov *et al.*, 1979; Hauptmann *et al.*, 2000).



The structure–function–coordination relationships of the arylcarboxylate ion in Zn^{II} complexes of benzoic acid

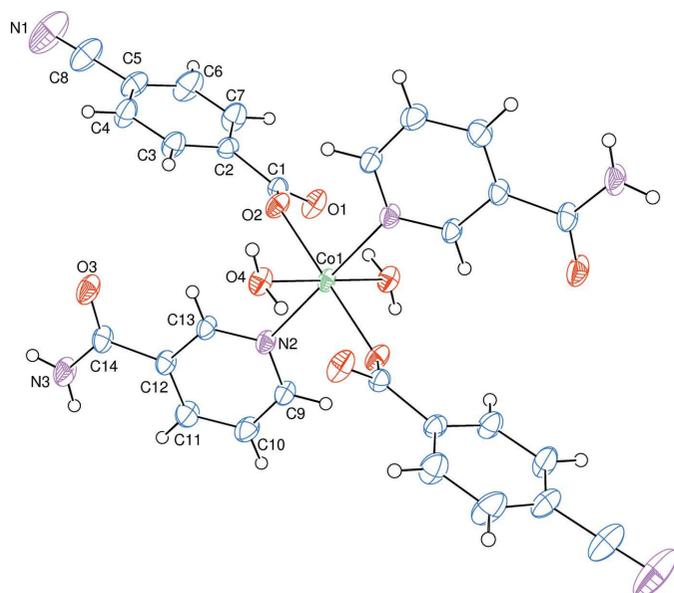


Figure 1
The molecular structure of the title compound with the atom-numbering scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level. Symmetry-related atoms are defined by symmetry code $-x + 1, -y + 1, -z + 1$.

derivatives change depending on the nature and position of the substituted groups on the benzene ring, the nature of the additional ligand molecule or solvent, and the pH and temperature of synthesis (Shnulin *et al.*, 1981; Nadzhafov *et al.*, 1981; Antsyshkina *et al.*, 1980; Adiwidjaja *et al.*, 1978). When pyridine and its derivatives are used instead of water molecules, the structure is completely different (Catterick *et al.*, 1974). In this context, we synthesized the Co^{II}-containing title compound, *trans*-diaquabis(4-cyanobenzoato- κ O)bis(nicotinamide- κ N¹)cobalt(II), $[\text{Co}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2\text{N})_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, and report herein its crystal structure.

2. Structural commentary

In the mononuclear title complex, the Co^{II} atom is located on an inversion centre and is coordinated by two 4-cyanobenzoate (CNB) anions, two nicotinamide (NA) ligands and two water molecules, with all ligands coordinating in a monodentate manner (Fig. 1).

The two symmetry-related carboxylate O atoms (O2 and O2ⁱ) and the two symmetry-related water O atoms (O4 and O4ⁱ) form a slightly distorted square-planar arrangement, while the slightly distorted octahedral coordination sphere is completed by the two symmetry-related N atoms (N2 and N2ⁱ) of the two NA ligands in the axial positions [symmetry code: (i) $-x + 1, -y + 1, -z + 1$] (Fig. 1).

The very similar C1–O1 [1.254 (2) Å] and C1–O2 [1.256 (2) Å], bond lengths of the carboxylate group indicate delocalized bonding arrangements, rather than localized single and double bonds. The Co–O bond lengths are 2.0835 (12) Å (for benzoate oxygen atoms) and 2.1350 (13) Å (for water oxygen atoms), and the Co–N bond length is 2.1390 (15) Å, close to standard values. The Co1 atom lies 0.3921 (1) Å above

Table 1
Hydrogen-bond geometry (Å, °).

Cg2 is the centroid of the C9–C13, N2 ring.

<i>D</i> –H... <i>A</i>	<i>D</i> –H	H... <i>A</i>	<i>D</i> ... <i>A</i>	<i>D</i> –H... <i>A</i>
N3–H31...O3 ⁱ	0.84 (3)	2.09 (3)	2.914 (3)	166 (3)
N3–H32...O1 ⁱⁱ	0.87 (3)	2.13 (3)	2.910 (3)	148 (3)
O4–H41...O1 ⁱⁱⁱ	0.85 (3)	1.82 (3)	2.658 (2)	166 (3)
O4–H42...O3 ^{iv}	0.80 (3)	2.11 (3)	2.877 (2)	161 (2)
C4–H4...O1 ^v	0.93	2.38	3.302 (3)	173
C9–H9...N1 ^{vi}	0.93	2.54	3.305 (5)	140
C6–H6...Cg2 ^{vii}	0.93	2.76	3.691 (2)	176

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

the planar (O1/O2/C1) carboxylate group. The O–Co–O and O–Co–N bond angles deviate only slightly from ideal values, with average values of 90 (3)° and 90 (2)°, respectively.

The dihedral angle between the planar carboxylate group (O1/O2/C1) and the adjacent benzene ring [A (C2–C7)] is 22.11 (15)°, while the benzene and pyridine [B (N2/C9–C13)] rings are oriented at a dihedral angle of 89.98 (5)°.

3. Supramolecular features

In the crystal, N–H...O_c (c = carboxylate), N–H...O_n (n = nicotinamide), O–H_w...O_c (w = water) and O–H_w...O_n hydrogen bonds (Table 1) link the molecules, enclosing $R_2^2(8)$ and $R_4^4(8)$ ring motifs (Bernstein *et al.*, 1995), forming layers parallel to (100) (Fig. 2). The layers are linked *via* C–H_{cnb}...O_c (cnb = cyanobenzoate) and C–H_n...N_{cnb} hydrogen bonds (Table 1), resulting in a three-dimensional network. A weak C–H... π interaction is also observed.

4. Synthesis and crystallization

The title compound was prepared by the reaction of CoSO₄·7H₂O (1.41 g, 5 mmol) in H₂O (50 ml) and nicotinamide (1.22 g, 50 mmol) in H₂O (50 ml) with sodium 4-cyano-

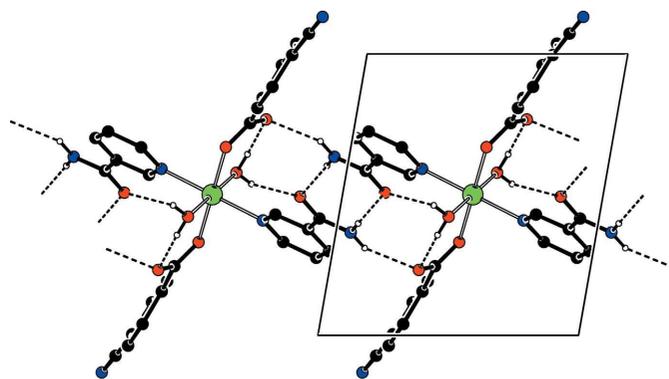


Figure 2
Part of the crystal structure viewed down [100], where the *b* axis is horizontal and the *c* axis is vertical. Intermolecular N–H...O and O–H...O hydrogen bonds are shown as dashed lines. Non-bonding H atoms have been omitted for clarity.

benzoate (1.69 g, 10 mmol) in H₂O (100 ml). The mixture was filtered and set aside to crystallize at ambient temperature for several days, giving pink-coloured single crystals.

5. Refinement

The experimental details including the crystal data, data collection and refinement are summarized in Table 2. Atoms H31 and H32 (for NH₂) and H41 and H42 (for H₂O) were located in a difference Fourier map and were refined freely. The aromatic C-bound H atoms were positioned geometrically with C–H = 0.93 Å, and constrained to ride on their parent atoms, with $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{C})$. The highest electron density and the deepest hole were found 0.80 Å and 0.83 Å, respectively, from Co1.

Acknowledgements

The authors acknowledge the Aksaray University, Science and Technology Application and Research Center, Aksaray, Turkey, for the use of the Bruker SMART BREEZE CCD diffractometer (purchased under grant No. 2010K120480 of the State Planning Organization).

References

- Adiwidjaja, G., Rossmann, E. & Küppers, H. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 3079–3083.
- Amiraslanov, I. R., Mamedov, Kh. S., Movsumov, E. M., Musaev, F. N. & Nadzhafov, G. N. (1979). *Zh. Strukt. Khim.* **20**, 1075–1080.
- Antolini, L., Battaglia, L. P., Corradi, A. B., Marcotrigiano, G., Menabue, L., Pellacani, G. C. & Saladini, M. (1982). *Inorg. Chem.* **21**, 1391–1395.
- Antsyshkina, A. S., Chiragov, F. M. & Poray-Koshits, M. A. (1980). *Koord. Khim.* **15**, 1098–1103.
- Bernstein, J., Davis, R. E., Shimon, L. & Chang, N. L. (1995). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **34**, 1555–1573.
- Bigoli, F., Braibanti, A., Pellinghelli, M. A. & Tiripicchio, A. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 962–966.
- Bruker (2012). *APEX2*, *SAINT* and *SADABS*. Bruker AXS Inc. Madison, Wisconsin, USA.
- Catterick, J., Hursthouse, M. B., New, D. B. & Thornton, P. (1974). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* pp. 843–844.
- Chen, H. J. & Chen, X. M. (2002). *Inorg. Chim. Acta*, **329**, 13–21.

Table 2
Experimental details.

Crystal data	
Chemical formula	[Co(C ₈ H ₄ NO ₂) ₂ (C ₆ H ₆ N ₂ O) ₂ ·(H ₂ O) ₂]
M_r	631.46
Crystal system, space group	Triclinic, $P\bar{1}$
Temperature (K)	296
a, b, c (Å)	7.6474 (3), 9.9266 (4), 10.2782 (4)
α, β, γ (°)	78.680 (2), 84.200 (3), 71.556 (2)
V (Å ³)	725.13 (5)
Z	1
Radiation type	Mo $K\alpha$
μ (mm ⁻¹)	0.65
Crystal size (mm)	0.43 × 0.29 × 0.16
Data collection	
Diffractometer	Bruker SMART BREEZE CCD
Absorption correction	Multi-scan (<i>SADABS</i> ; Bruker, 2012)
$T_{\text{min}}, T_{\text{max}}$	0.797, 0.901
No. of measured, independent and observed [$I > 2\sigma(I)$] reflections	16533, 3639, 3419
R_{int}	0.036
$(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}}$ (Å ⁻¹)	0.672
Refinement	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.044, 0.119, 1.07
No. of reflections	3639
No. of parameters	212
H-atom treatment	H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å ⁻³)	0.94, -0.49

Computer programs: *APEX2* and *SAINT* (Bruker, 2012), *SHELXS97* and *SHELXL97* (Sheldrick, 2008), *ORTEP-3 for Windows* (Farrugia, 2012) and *WinGX* (Farrugia, 2012) and *PLATON* (Spek, 2009).

- Farrugia, L. J. (2012). *J. Appl. Cryst.* **45**, 849–854.
- Hauptmann, R., Kondo, M. & Kitagawa, S. (2000). *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.* **215**, 169–172.
- Krishnamachari, K. A. V. R. (1974). *Am. J. Clin. Nutr.* **27**, 108–111.
- Nadzhafov, G. N., Shnulin, A. N. & Mamedov, Kh. S. (1981). *Zh. Strukt. Khim.* **22**, 124–128.
- Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst.* **A64**, 112–122.
- Shnulin, A. N., Nadzhafov, G. N., Amiraslanov, I. R., Usualiev, B. T. & Mamedov, Kh. S. (1981). *Koord. Khim.* **7**, 1409–1416.
- Spek, A. L. (2009). *Acta Cryst.* **D65**, 148–155.

supporting information

Acta Cryst. (2015). E71, 561-563 [doi:10.1107/S2056989015008270]

Crystal structure of *trans*-diaquabis(4-cyanobenzoato- κ O)bis(nicotinamide- κ N¹)cobalt(II)

Gülçin Şefiye Aşkın, Hacali Necefoğlu, Gamze Yılmaz Nayir, Raziye Çatak Çelik and Tuncer Hökelek

Computing details

Data collection: *APEX2* (Bruker, 2012); cell refinement: *S SAINT* (Bruker, 2012); data reduction: *S SAINT* (Bruker, 2012); 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); software used to prepare material for publication: *WinGX* (Farrugia, 2012) and *PLATON* (Spek, 2009).

trans-Diaquabis(4-cyanobenzoato- κ O)bis(nicotinamide- κ N¹)cobalt(II)

Crystal data

[Co(C₈H₄NO₂)₂(C₆H₆N₂O)₂(H₂O)₂]

$M_r = 631.46$

Triclinic, $P\bar{1}$

Hall symbol: -P 1

$a = 7.6474$ (3) Å

$b = 9.9266$ (4) Å

$c = 10.2782$ (4) Å

$\alpha = 78.680$ (2)°

$\beta = 84.200$ (3)°

$\gamma = 71.556$ (2)°

$V = 725.13$ (5) Å³

$Z = 1$

$F(000) = 325$

$D_x = 1.446$ Mg m⁻³

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

Cell parameters from 9898 reflections

$\theta = 2.2$ – 28.6 °

$\mu = 0.65$ mm⁻¹

$T = 296$ K

Prism, translucent light pink

$0.43 \times 0.29 \times 0.16$ mm

Data collection

Bruker SMART BREEZE CCD

diffractometer

Radiation source: fine-focus sealed tube

Graphite monochromator

φ and ω scans

Absorption correction: multi-scan

(*SADABS*; Bruker, 2012)

$T_{\min} = 0.797$, $T_{\max} = 0.901$

16533 measured reflections

3639 independent reflections

3419 reflections with $I > 2\sigma(I)$

$R_{\text{int}} = 0.036$

$\theta_{\text{max}} = 28.6$ °, $\theta_{\text{min}} = 2.0$ °

$h = -10 \rightarrow 10$

$k = -12 \rightarrow 13$

$l = -13 \rightarrow 13$

Refinement

Refinement on F^2

Least-squares matrix: full

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.044$

$wR(F^2) = 0.119$

$S = 1.07$

3639 reflections

212 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 atoms treated by a mixture of independent
and constrained refinement

$$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0721P)^2 + 0.2871P]$$

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

$$(\Delta/\sigma)_{\max} < 0.001$$

$$\Delta\rho_{\max} = 0.94 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$$

$$\Delta\rho_{\min} = -0.49 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$$

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 (\AA^2)

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Co1	0.5000	0.5000	0.5000	0.02573 (12)
O1	0.6366 (2)	0.34341 (18)	0.23257 (16)	0.0459 (4)
O2	0.38784 (18)	0.47948 (14)	0.33110 (13)	0.0347 (3)
O3	0.0668 (2)	0.16139 (15)	0.50697 (18)	0.0476 (4)
O4	0.22430 (19)	0.57799 (15)	0.57811 (16)	0.0362 (3)
H41	0.250 (4)	0.608 (3)	0.644 (3)	0.064 (9)*
H42	0.147 (4)	0.643 (3)	0.538 (2)	0.038 (6)*
N1	-0.0584 (5)	0.1958 (4)	-0.1318 (4)	0.1083 (13)
N2	0.4952 (2)	0.28815 (16)	0.59167 (15)	0.0303 (3)
N3	0.1614 (3)	-0.0568 (2)	0.6345 (2)	0.0473 (5)
H31	0.080 (4)	-0.079 (3)	0.602 (3)	0.063 (9)*
H32	0.238 (4)	-0.121 (3)	0.690 (3)	0.054 (8)*
C1	0.4662 (2)	0.40272 (19)	0.24567 (17)	0.0300 (3)
C2	0.3451 (2)	0.37166 (19)	0.15590 (17)	0.0298 (3)
C3	0.1622 (3)	0.3852 (2)	0.19215 (19)	0.0382 (4)
H3	0.1098	0.4240	0.2675	0.046*
C4	0.0562 (3)	0.3414 (3)	0.1171 (2)	0.0457 (5)
H4	-0.0661	0.3486	0.1430	0.055*
C5	0.1336 (3)	0.2869 (3)	0.0037 (2)	0.0458 (5)
C6	0.3143 (4)	0.2788 (3)	-0.0368 (2)	0.0570 (7)
H6	0.3641	0.2460	-0.1152	0.068*
C7	0.4203 (3)	0.3198 (3)	0.0398 (2)	0.0470 (5)
H7	0.5424	0.3126	0.0137	0.056*
C8	0.0255 (4)	0.2372 (4)	-0.0727 (3)	0.0680 (8)
C9	0.6293 (2)	0.1956 (2)	0.66831 (19)	0.0339 (4)
H9	0.7280	0.2252	0.6841	0.041*
C10	0.6261 (3)	0.0585 (2)	0.7244 (2)	0.0428 (5)
H10	0.7210	-0.0033	0.7772	0.051*
C11	0.4798 (3)	0.0138 (2)	0.7013 (2)	0.0419 (4)
H11	0.4756	-0.0786	0.7379	0.050*

C12	0.3394 (2)	0.10851 (18)	0.62286 (18)	0.0307 (4)
C13	0.3539 (2)	0.24444 (18)	0.57084 (18)	0.0304 (3)
H13	0.2601	0.3088	0.5185	0.037*
C14	0.1776 (3)	0.07268 (19)	0.5848 (2)	0.0352 (4)

Atomic displacement parameters (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Co1	0.02515 (17)	0.02306 (18)	0.03406 (19)	-0.01019 (12)	-0.00572 (12)	-0.00978 (12)
O1	0.0315 (7)	0.0592 (9)	0.0516 (8)	-0.0103 (6)	-0.0066 (6)	-0.0234 (7)
O2	0.0355 (6)	0.0333 (6)	0.0400 (7)	-0.0084 (5)	-0.0111 (5)	-0.0157 (5)
O3	0.0445 (8)	0.0303 (7)	0.0743 (11)	-0.0156 (6)	-0.0241 (7)	-0.0061 (7)
O4	0.0290 (6)	0.0348 (7)	0.0464 (8)	-0.0075 (5)	-0.0060 (6)	-0.0120 (6)
N1	0.104 (2)	0.126 (3)	0.121 (3)	-0.030 (2)	-0.052 (2)	-0.065 (2)
N2	0.0304 (7)	0.0275 (7)	0.0370 (7)	-0.0115 (6)	-0.0065 (6)	-0.0082 (6)
N3	0.0515 (11)	0.0305 (8)	0.0691 (13)	-0.0229 (8)	-0.0187 (9)	-0.0046 (8)
C1	0.0332 (8)	0.0290 (8)	0.0312 (8)	-0.0130 (7)	-0.0068 (6)	-0.0040 (6)
C2	0.0342 (8)	0.0291 (8)	0.0288 (8)	-0.0102 (7)	-0.0060 (6)	-0.0078 (6)
C3	0.0361 (9)	0.0491 (11)	0.0349 (9)	-0.0137 (8)	-0.0023 (7)	-0.0184 (8)
C4	0.0368 (10)	0.0620 (14)	0.0475 (11)	-0.0207 (9)	-0.0054 (8)	-0.0196 (10)
C5	0.0500 (11)	0.0505 (12)	0.0437 (11)	-0.0140 (9)	-0.0159 (9)	-0.0190 (9)
C7	0.0396 (10)	0.0679 (15)	0.0403 (10)	-0.0181 (10)	0.0037 (8)	-0.0253 (10)
C6	0.0523 (13)	0.0836 (18)	0.0428 (11)	-0.0148 (12)	-0.0034 (9)	-0.0377 (12)
C8	0.0649 (16)	0.0794 (19)	0.0706 (17)	-0.0168 (14)	-0.0256 (13)	-0.0357 (15)
C9	0.0295 (8)	0.0345 (9)	0.0404 (9)	-0.0108 (7)	-0.0076 (7)	-0.0083 (7)
C10	0.0382 (10)	0.0349 (10)	0.0529 (12)	-0.0071 (8)	-0.0171 (8)	-0.0012 (8)
C11	0.0456 (11)	0.0248 (8)	0.0561 (12)	-0.0123 (8)	-0.0133 (9)	-0.0006 (8)
C12	0.0331 (8)	0.0241 (8)	0.0395 (9)	-0.0111 (6)	-0.0046 (7)	-0.0106 (7)
C13	0.0311 (8)	0.0240 (7)	0.0399 (9)	-0.0104 (6)	-0.0091 (7)	-0.0069 (7)
C14	0.0361 (9)	0.0270 (8)	0.0490 (10)	-0.0139 (7)	-0.0043 (7)	-0.0133 (7)

Geometric parameters (\AA , $^\circ$)

Co1—O2	2.0835 (12)	C2—C7	1.391 (3)
Co1—O2 ⁱ	2.0835 (12)	C3—C4	1.387 (3)
Co1—O4	2.1350 (13)	C3—H3	0.9300
Co1—O4 ⁱ	2.1350 (13)	C4—C5	1.381 (3)
Co1—N2	2.1390 (15)	C4—H4	0.9300
Co1—N2 ⁱ	2.1390 (15)	C5—C6	1.384 (4)
O1—C1	1.254 (2)	C5—C8	1.444 (3)
O2—C1	1.256 (2)	C6—H6	0.9300
O3—C14	1.234 (2)	C7—C6	1.380 (3)
O4—H41	0.85 (3)	C7—H7	0.9300
O4—H42	0.80 (3)	C9—C10	1.378 (3)
N1—C8	1.136 (4)	C9—H9	0.9300
N2—C9	1.341 (2)	C10—H10	0.9300
N2—C13	1.335 (2)	C11—C10	1.383 (3)
N3—C14	1.326 (3)	C11—H11	0.9300

N3—H31	0.84 (3)	C12—C11	1.388 (3)
N3—H32	0.87 (3)	C12—C13	1.385 (2)
C1—C2	1.506 (2)	C12—C14	1.497 (2)
C2—C3	1.381 (3)	C13—H13	0.9300
O2—Co1—O2 ⁱ	180.0	C4—C3—H3	119.7
O2—Co1—O4	87.59 (6)	C3—C4—H4	120.3
O2 ⁱ —Co1—O4	92.41 (6)	C5—C4—C3	119.5 (2)
O2—Co1—O4 ⁱ	92.41 (6)	C5—C4—H4	120.3
O2 ⁱ —Co1—O4 ⁱ	87.59 (6)	C4—C5—C6	120.46 (19)
O4—Co1—O4 ⁱ	180.000 (1)	C4—C5—C8	119.7 (2)
O2—Co1—N2	89.99 (6)	C6—C5—C8	119.8 (2)
O2 ⁱ —Co1—N2	90.01 (5)	C5—C6—H6	120.1
O2—Co1—N2 ⁱ	90.01 (5)	C7—C6—C5	119.8 (2)
O2 ⁱ —Co1—N2 ⁱ	89.99 (6)	C7—C6—H6	120.1
O4—Co1—N2	87.40 (6)	C2—C7—H7	119.9
O4 ⁱ —Co1—N2	92.60 (6)	C6—C7—C2	120.3 (2)
O4—Co1—N2 ⁱ	92.60 (6)	C6—C7—H7	119.9
O4 ⁱ —Co1—N2 ⁱ	87.40 (6)	N1—C8—C5	178.9 (4)
N2 ⁱ —Co1—N2	180.00 (4)	N2—C9—C10	122.33 (17)
C1—O2—Co1	127.68 (11)	N2—C9—H9	118.8
Co1—O4—H41	97 (2)	C10—C9—H9	118.8
Co1—O4—H42	122.7 (18)	C9—C10—C11	119.16 (17)
H42—O4—H41	107 (3)	C9—C10—H10	120.4
C9—N2—Co1	123.03 (12)	C11—C10—H10	120.4
C13—N2—Co1	118.91 (12)	C10—C11—C12	119.24 (18)
C13—N2—C9	118.05 (16)	C10—C11—H11	120.4
C14—N3—H31	116 (2)	C12—C11—H11	120.4
C14—N3—H32	123.3 (19)	C11—C12—C14	124.94 (17)
H32—N3—H31	120 (3)	C13—C12—C11	117.65 (16)
O1—C1—O2	125.70 (17)	C13—C12—C14	117.35 (16)
O1—C1—C2	116.72 (16)	N2—C13—C12	123.58 (16)
O2—C1—C2	117.48 (15)	N2—C13—H13	118.2
C3—C2—C1	120.48 (16)	C12—C13—H13	118.2
C3—C2—C7	119.43 (17)	O3—C14—N3	122.08 (18)
C7—C2—C1	119.95 (17)	O3—C14—C12	119.90 (17)
C2—C3—C4	120.52 (18)	N3—C14—C12	118.00 (18)
C2—C3—H3	119.7		
O4—Co1—O2—C1	-159.74 (16)	O2—C1—C2—C7	163.80 (19)
O4 ⁱ —Co1—O2—C1	20.26 (16)	C1—C2—C3—C4	-172.77 (19)
N2—Co1—O2—C1	-72.35 (16)	C7—C2—C3—C4	2.9 (3)
N2 ⁱ —Co1—O2—C1	107.65 (16)	C1—C2—C7—C6	174.2 (2)
O2—Co1—N2—C9	141.91 (15)	C3—C2—C7—C6	-1.6 (4)
O2 ⁱ —Co1—N2—C9	-38.09 (15)	C2—C3—C4—C5	-1.5 (4)
O2—Co1—N2—C13	-37.22 (14)	C3—C4—C5—C6	-1.4 (4)
O2 ⁱ —Co1—N2—C13	142.78 (14)	C3—C4—C5—C8	178.2 (2)
O4—Co1—N2—C9	-130.50 (15)	C4—C5—C6—C7	2.8 (4)

O4 ⁱ —Co1—N2—C9	49.50 (15)	C8—C5—C6—C7	-176.8 (3)
O4—Co1—N2—C13	50.36 (14)	C2—C7—C6—C5	-1.3 (4)
O4 ⁱ —Co1—N2—C13	-129.64 (14)	N2—C9—C10—C11	0.0 (3)
Co1—O2—C1—O1	-13.7 (3)	C12—C11—C10—C9	-0.4 (3)
Co1—O2—C1—C2	162.49 (12)	C13—C12—C11—C10	0.2 (3)
Co1—N2—C9—C10	-178.63 (15)	C14—C12—C11—C10	177.2 (2)
C13—N2—C9—C10	0.5 (3)	C11—C12—C13—N2	0.3 (3)
Co1—N2—C13—C12	178.47 (14)	C14—C12—C13—N2	-176.86 (17)
C9—N2—C13—C12	-0.7 (3)	C11—C12—C14—O3	-174.9 (2)
O1—C1—C2—C3	156.08 (19)	C11—C12—C14—N3	3.4 (3)
O1—C1—C2—C7	-19.6 (3)	C13—C12—C14—O3	2.1 (3)
O2—C1—C2—C3	-20.5 (3)	C13—C12—C14—N3	-179.63 (19)

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

Hydrogen-bond geometry (\AA , $^\circ$)

Cg2 is the centroid of the C9—C13,N2 ring.

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N3—H31 \cdots O3 ⁱⁱ	0.84 (3)	2.09 (3)	2.914 (3)	166 (3)
N3—H32 \cdots O1 ⁱⁱⁱ	0.87 (3)	2.13 (3)	2.910 (3)	148 (3)
O4—H41 \cdots O1 ⁱ	0.85 (3)	1.82 (3)	2.658 (2)	166 (3)
O4—H42 \cdots O3 ^{iv}	0.80 (3)	2.11 (3)	2.877 (2)	161 (2)
C4—H4 \cdots O1 ^v	0.93	2.38	3.302 (3)	173
C9—H9 \cdots N1 ^{vi}	0.93	2.54	3.305 (5)	140
C6—H6 \cdots Cg2 ^{vii}	0.93	2.76	3.691 (2)	176

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



Crystal structure of triaqua(4-cyanobenzoato- κ^2O,O')(nicotinamide- κN^1)zinc 4-cyanobenzoate

Gülçin Şefiye Aşkın, Hacali Necefoğlu, Gamze Yılmaz Nayir, Raziye Çatak
Çelik and Tuncer Hökelek

Acta Cryst. (2015). E71, 684–686



IUCr Journals

CRYSTALLOGRAPHY JOURNALS ONLINE

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.





Crystal structure of triaqua(4-cyanobenzoato- κ^2O,O')(nicotinamide- κN^1)zinc 4-cyanobenzoate

Gülçin Şefiye Aşkın,^a Hacali Necefoğlu,^{b,c} Gamze Yılmaz Nayir,^b Raziye Çatak Çelik^d and Tuncer Hökelek^{a*}

Received 7 May 2015
Accepted 20 May 2015

^aDepartment of Physics, Hacettepe University, 06800 Beytepe, Ankara, Turkey, ^bDepartment of Chemistry, Kafkas University, 36100 Kars, Turkey, ^cInternational Scientific Research Centre, Baku State University, 1148 Baku, Azerbaijan, and ^dScientific and Technological Application and Research Center, Aksaray University, 68100, Aksaray, Turkey.
*Correspondence e-mail: merzifon@hacettepe.edu.tr

Edited by M. Weil, Vienna University of Technology, Austria

Keywords: crystal structure; zinc; transition metal complexes; benzoic acid nicotinamide

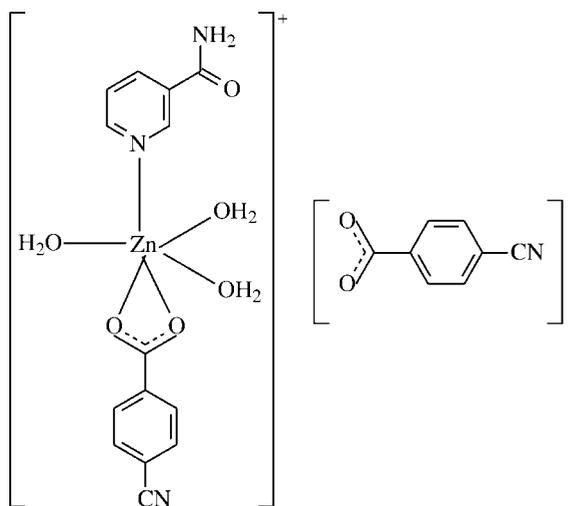
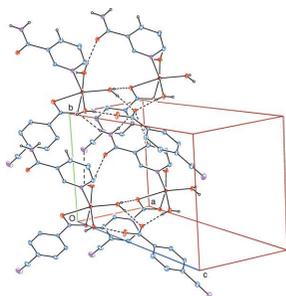
CCDC reference: 1401948

Supporting information: this article has supporting information at journals.iucr.org/e

The asymmetric unit of the title salt, $[\text{Zn}(\text{C}_8\text{H}_4\text{NO}_2)(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})_3]-(\text{C}_8\text{H}_4\text{NO}_2)$, contains one complex cation and one 4-cyanobenzoate (CNB) counter-anion. The Zn^{II} atom in the cation is coordinated by one 4-cyanobenzoate ligand, one nicotinamide (NA) ligand and three water molecules, the CNB anion thereby coordinating in a bidentate O,O' -mode through the carboxylate group. The latter, together with one water O atom and the N atom of the NA ligand, form a distorted square-planar arrangement, while the considerably distorted octahedral coordination sphere of the Zn^{II} atom is completed by the two O atoms of additional water molecules in the axial positions. The dihedral angles between the planar carboxylate groups and the adjacent benzene rings in the two anions are 10.25 (10) and 5.89 (14)°. Intermolecular $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ hydrogen bonds link two of the coordinating water molecules to two free CNB anions. In the crystal, further hydrogen-bonding interactions are present, namely $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$, $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ and $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ hydrogen bonds that link the molecular components, enclosing $R_2^2(12)$, $R_3^3(8)$ and $R_3^3(9)$ ring motifs and forming layers parallel to (001). $\pi-\pi$ contacts between benzene rings [centroid-to-centroid distances = 3.791 (1) and 3.882 (1) Å] may further stabilize the crystal structure.

1. Chemical context

As parts 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.



OPEN ACCESS

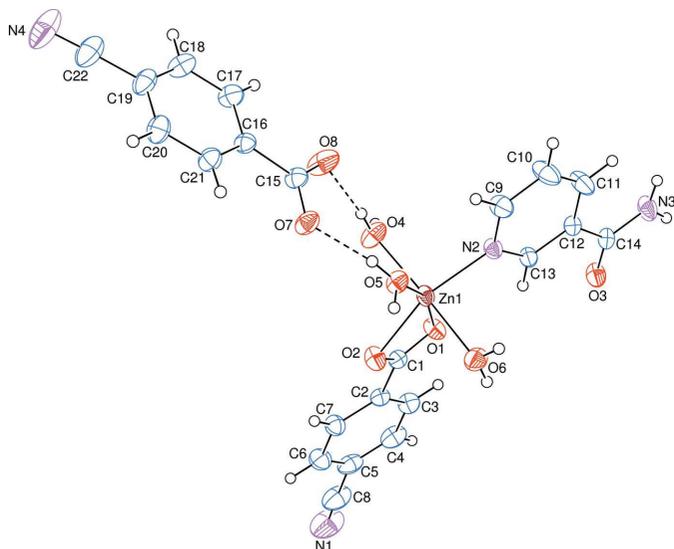


Figure 1
The molecular entities of the title salt, showing the atom-numbering scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level. Intermolecular O—H...O hydrogen bonds are shown as dashed lines.

2. Structural commentary

The asymmetric unit of the crystal structure of the title salt, $[\text{Zn}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2\text{N})(\text{C}_6\text{H}_6\text{ON}_2)(\text{H}_2\text{O})_3](\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2\text{N})$, is composed of one complex cation and one 4-cyanobenzoate (CNB) counter-anion. The Zn^{II} atom is coordinated by one 4-cyanobenzoate (CNB) anion, one nicotinamide (NA) ligand and three water molecules, the CNB anion and NA ligand coordinating in bidentate and monodentate modes, respectively (Fig. 1).

In the cation, the four coordinating atoms (O1, O2, O5 and N2) around the Zn1 atom show a distorted square-planar arrangement, while the considerably distorted octahedral coordination environment of Zn^{II} is completed by two additional water O atoms (O4 and O6) in the axial positions (Table 1, Fig. 1).

The near equality of the C1—O1 [1.2531 (18) Å], C1—O2 [1.2591 (19) Å] and C15—O7 [1.266 (2) Å], C15—O8 [1.237 (2) Å] bonds in the carboxylate groups indicate delocalized bonding arrangements, rather than localized single and double bonds. The average Zn—O bond lengths are 2.19 (11) Å for benzoate oxygen atoms and 2.10 (9) Å for water oxygen atoms; the Zn—N bond length is 2.0545 (12) Å, close to the values in related structures. The Zn1 atom lies 0.0093 (2) Å above the planar (O1/O2/C1) carboxylate group, with a bite angle of 59.48 (4)°. Corresponding O—Zn—O angles are 60.03 (6)° in $[\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ (Hökelek *et al.*, 2009a), 59.02 (8)° in $[\text{Zn}(\text{C}_8\text{H}_8\text{NO}_2)(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})]\cdot \text{H}_2\text{O}$ (Hökelek *et al.*, 2009b) and 57.53 (5), 56.19 (5) and 59.04 (4)° in $[\text{Zn}(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})]$ (Hökelek *et al.*, 2010).

The dihedral angles between the planar carboxylate groups [(O1/O2/C1) and (O7/O8/C15)] and the adjacent benzene rings [A (C2—C7) and C (C16—C21)] are 10.25 (10) and 5.89 (14)°, respectively, while the benzene rings and benzene and pyridine [B (N2/C9—13)] rings are oriented at dihedral angles of A/C = 77.84 (6), A/B = 8.97 (5) and B/C = 71.43 (5)°.

Table 1
Selected bond lengths (Å).

Zn1—O1	2.2724 (12)	Zn1—O5	2.0132 (11)
Zn1—O2	2.1163 (12)	Zn1—O6	2.1917 (14)
Zn1—O4	2.0917 (13)	Zn1—N2	2.0545 (12)

Table 2
Hydrogen-bond geometry (Å, °).

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
N3—H31...O2 ⁱ	0.82 (2)	2.13 (3)	2.914 (2)	162 (2)
N3—H32...O7 ⁱ	0.92 (3)	2.35 (2)	3.261 (2)	171 (2)
O4—H41...O7 ⁱⁱ	0.75 (2)	2.04 (2)	2.7890 (17)	173 (3)
O4—H42...O8	0.76 (3)	1.89 (3)	2.6547 (18)	175 (3)
O5—H51...O7	0.80 (2)	1.83 (2)	2.6264 (17)	171 (3)
O5—H52...O1 ⁱⁱⁱ	0.74 (2)	2.05 (2)	2.7610 (17)	164 (2)
O6—H61...O3 ⁱⁱⁱ	0.75 (3)	2.05 (3)	2.7993 (19)	170 (3)
O6—H62...N1 ^{iv}	0.76 (3)	2.17 (3)	2.918 (3)	170 (3)
C11—H11...O7 ⁱ	0.93	2.49	3.415 (2)	177

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

3. Supramolecular features

In the crystal, N—H...O_c (c = carboxylate), O—H_w...O_c (w = water), O—H_w...O_n (n = nicotinamide), O—H_w...N_n as well as C—H...O_c hydrogen bonds (Table 2) link the molecular components, enclosing $R_2^2(12)$, $R_3^3(8)$ and $R_3^3(9)$ ring motifs (Bernstein *et al.*, 1995), forming layers parallel to (001) (Fig. 2). Additional π — π contacts between the benzene rings, Cg1...Cg1ⁱ and Cg1...Cg3ⁱⁱ [symmetry codes: (i) $1 - x, -y,$

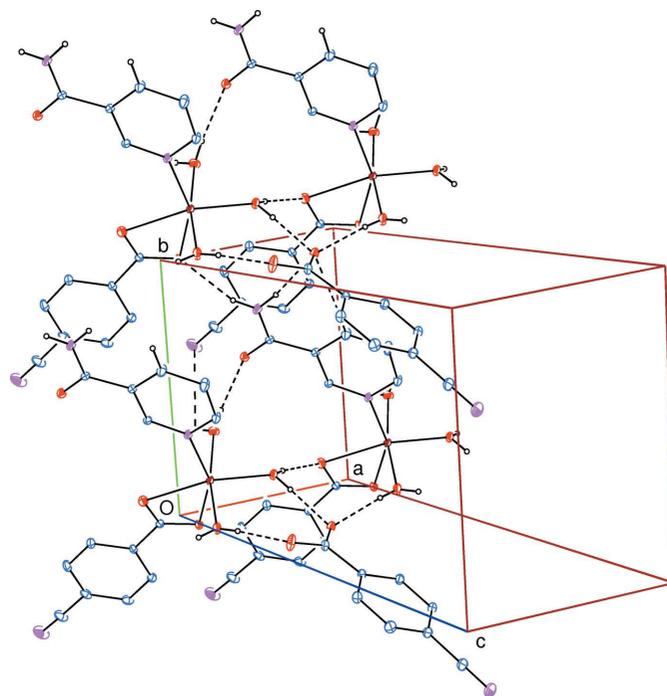


Figure 2
A partial packing diagram of the title complex. Intermolecular N—H...O, O—H...O, O—H...N and C—H...O hydrogen bonds are shown as dashed lines, enclosing $R_2^2(12)$, $R_3^3(8)$ and $R_3^3(9)$ ring motifs. Non-bonding H atoms have been omitted for clarity.

Table 3
Experimental details.

Crystal data	
Chemical formula	[Zn(C ₈ H ₄ NO ₂)(C ₆ H ₆ N ₂ O)-(H ₂ O) ₃](C ₈ H ₄ NO ₂)
<i>M_r</i>	533.81
Crystal system, space group	Triclinic, <i>P</i> $\bar{1}$
Temperature (K)	296
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	6.0858 (2), 8.7031 (3), 22.2357 (6)
α , β , γ (°)	81.882 (2), 87.806 (3), 88.007 (3)
<i>V</i> (Å ³)	1164.55 (6)
<i>Z</i>	2
Radiation type	Mo <i>K</i> α
μ (mm ⁻¹)	1.11
Crystal size (mm)	0.45 × 0.36 × 0.25
Data collection	
Diffractometer	Bruker SMART BREEZE CCD
Absorption correction	Multi-scan (<i>SADABS</i> ; Bruker, 2012)
<i>T_{min}</i> , <i>T_{max}</i>	0.625, 0.758
No. of measured, independent and observed [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] reflections	27167, 5839, 5450
<i>R_{int}</i>	0.034
(<i>sin</i> θ / λ) _{max} (Å ⁻¹)	0.670
Refinement	
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2 σ (<i>F</i> ²)], <i>wR</i> (<i>F</i> ²), <i>S</i>	0.030, 0.080, 1.05
No. of reflections	5839
No. of parameters	348
H-atom treatment	H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement
$\Delta\rho_{\max}$, $\Delta\rho_{\min}$ (e Å ⁻³)	0.35, -0.33

Computer programs: *APEX2* and *SAINT* (Bruker, 2012), *SHELXS97* and *SHELXL97* (Sheldrick, 2008), *ORTEP-3 for Windows* and *WinGX* (Farrugia, 2012) and *PLATON* (Spek, 2009).

−*z*; (ii) 1 − *x*, −*y*, 1 − *z*, where *Cg*1 and *Cg*3 are the centroids of rings *A* and *C*, respectively], may further stabilize the structure, with centroid-to-centroid distances of 3.791 (1) Å and 3.882 (1) Å, respectively.

4. Synthesis and crystallization

The title compound was prepared by the reaction of ZnSO₄·7H₂O (1.44 g, 5 mmol) in H₂O (30 ml) and nicotina-

midate (1.22 g, 50 mmol) in H₂O (50 ml) with sodium 4-cyanobenzoate (1.69 g, 10 mmol) in H₂O (100 ml). The mixture was filtered and set aside to crystallize at ambient temperature for several days, giving colourless single crystals.

5. Refinement

The experimental details including the crystal data, data collection and refinement are summarized in Table 3. Atoms H31 and H32 (as part of the NH₂ group) and H41, H42, H51, H52, H61 and H62 (as part of the water molecules) were located in a difference Fourier map and were refined freely. The aromatic C-bound H atoms were positioned geometrically with C–H = 0.93 Å, and constrained to ride on their parent atoms, with *U*_{iso}(H) = 1.2*U*_{eq}(C).

Acknowledgements

The authors acknowledge the Aksaray University, Science and Technology Application and Research Center, Aksaray, Turkey, for the use of the Bruker SMART BREEZE CCD diffractometer (purchased under grant No. 2010K120480 of the State of Planning Organization).

References

- Bernstein, J., Davis, R. E., Shimoni, L. & Chang, N.-L. (1995). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **34**, 1555–1573.
- Bigoli, F., Braibanti, A., Pellinghelli, M. A. & Tiripicchio, A. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 962–966.
- Bruker (2012). *APEX2*, *SAINT* and *SADABS*. Bruker AXS Inc. Madison, Wisconsin, USA.
- Farrugia, L. J. (2012). *J. Appl. Cryst.* **45**, 849–854.
- Hökelek, T., Dal, H., Tercan, B., Aybirdi, Ö. & Necefoğlu, H. (2009a). *Acta Cryst.* **E65**, m651–m652.
- Hökelek, T., Dal, H., Tercan, B., Aybirdi, Ö. & Necefoğlu, H. (2009b). *Acta Cryst.* **E65**, m1365–m1366.
- Hökelek, T., Saka, G., Tercan, B., Tenlik, E. & Necefoğlu, H. (2010). *Acta Cryst.* **E66**, m1135–m1136.
- Krishnamachari, K. A. V. R. (1974). *Am. J. Clin. Nutr.* **27**, 108–111.
- Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst.* **A64**, 112–122.
- Spek, A. L. (2009). *Acta Cryst.* **D65**, 148–155.

supporting information

Acta Cryst. (2015). E71, 684-686 [doi:10.1107/S2056989015009743]

Crystal structure of triaqua(4-cyanobenzoato- κ^2O,O')(nicotinamide- κN^1)zinc 4-cyanobenzoate

Gülçin Şefiye Aşkın, Hacali Necefoğlu, Gamze Yılmaz Nayir, Raziye Çatak Çelik and Tuncer Hökelek

Computing details

Data collection: *APEX2* (Bruker, 2012); cell refinement: *S SAINT* (Bruker, 2012); data reduction: *S SAINT* (Bruker, 2012); 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); software used to prepare material for publication: *WinGX* (Farrugia, 2012) and *PLATON* (Spek, 2009).

Triaqua(4-cyanobenzoato- κ^2O,O')(nicotinamide- κN^1)zinc 4-cyanobenzoate

Crystal data

[Zn(C₈H₄NO₂)(C₆H₆N₂O)(H₂O)₃](C₈H₄NO₂)

$M_r = 533.81$

Triclinic, $P\bar{1}$

Hall symbol: -P 1

$a = 6.0858$ (2) Å

$b = 8.7031$ (3) Å

$c = 22.2357$ (6) Å

$\alpha = 81.882$ (2)°

$\beta = 87.806$ (3)°

$\gamma = 88.007$ (3)°

$V = 1164.55$ (6) Å³

$Z = 2$

$F(000) = 548$

$D_x = 1.522$ Mg m⁻³

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

Cell parameters from 9885 reflections

$\theta = 2.4$ – 28.4 °

$\mu = 1.11$ mm⁻¹

$T = 296$ K

Prism, translucent light colourless

$0.45 \times 0.36 \times 0.25$ mm

Data collection

Bruker SMART BREEZE CCD

diffractometer

Radiation source: fine-focus sealed tube

Graphite monochromator

φ and ω scans

Absorption correction: multi-scan

(*SADABS*; Bruker, 2012)

$T_{\min} = 0.625$, $T_{\max} = 0.758$

27167 measured reflections

5839 independent reflections

5450 reflections with $I > 2\sigma(I)$

$R_{\text{int}} = 0.034$

$\theta_{\text{max}} = 28.4$ °, $\theta_{\text{min}} = 1.9$ °

$h = -7 \rightarrow 8$

$k = -11 \rightarrow 11$

$l = -29 \rightarrow 29$

Refinement

Refinement on F^2

Least-squares matrix: full

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.030$

$wR(F^2) = 0.080$

$S = 1.05$

5839 reflections

348 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 atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement

$$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0394P)^2 + 0.4376P]$$

where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
 $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.001$
 $\Delta\rho_{\max} = 0.35 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
 $\Delta\rho_{\min} = -0.33 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$

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 (\AA^2)

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Zn1	0.90164 (3)	0.228852 (18)	0.220630 (8)	0.02931 (6)
O1	0.58663 (19)	0.18054 (14)	0.17586 (6)	0.0398 (3)
O2	0.89148 (19)	0.04418 (14)	0.16835 (6)	0.0386 (3)
O3	0.1991 (2)	0.64093 (14)	0.17635 (6)	0.0425 (3)
O4	0.8145 (2)	0.08998 (17)	0.30208 (6)	0.0456 (3)
H41	0.698 (4)	0.078 (3)	0.3136 (11)	0.051 (7)*
H42	0.887 (4)	0.079 (3)	0.3298 (12)	0.060 (7)*
O5	1.21393 (19)	0.21434 (14)	0.24815 (6)	0.0346 (2)
H51	1.258 (4)	0.162 (3)	0.2779 (11)	0.057 (7)*
H52	1.298 (4)	0.209 (2)	0.2238 (9)	0.035 (5)*
O6	1.0470 (3)	0.36922 (16)	0.14029 (6)	0.0442 (3)
H61	1.087 (4)	0.447 (3)	0.1457 (11)	0.052 (7)*
H62	0.983 (4)	0.379 (3)	0.1113 (12)	0.060 (8)*
O7	1.38028 (19)	0.02307 (15)	0.33815 (5)	0.0413 (3)
O8	1.0769 (2)	0.0341 (2)	0.39584 (6)	0.0620 (4)
N1	0.1949 (5)	-0.3612 (3)	-0.03004 (10)	0.0940 (9)
N2	0.7668 (2)	0.42834 (14)	0.24805 (6)	0.0315 (3)
N3	0.2052 (3)	0.83017 (18)	0.23482 (8)	0.0454 (4)
H31	0.101 (4)	0.872 (3)	0.2162 (11)	0.058 (7)*
H32	0.269 (4)	0.879 (3)	0.2633 (11)	0.057 (6)*
N4	1.7600 (4)	-0.5182 (3)	0.61042 (11)	0.0876 (8)
C1	0.6926 (2)	0.07134 (17)	0.15590 (7)	0.0292 (3)
C2	0.5848 (2)	-0.02630 (17)	0.11607 (6)	0.0294 (3)
C3	0.3787 (3)	0.0185 (2)	0.09399 (8)	0.0381 (3)
H3	0.3076	0.1079	0.1044	0.046*
C4	0.2796 (3)	-0.0701 (2)	0.05652 (8)	0.0469 (4)
H4	0.1420	-0.0405	0.0413	0.056*
C5	0.3867 (3)	-0.2038 (2)	0.04169 (8)	0.0470 (4)
C6	0.5917 (4)	-0.2502 (2)	0.06388 (9)	0.0473 (4)
H6	0.6618	-0.3402	0.0538	0.057*

C7	0.6911 (3)	-0.16065 (19)	0.10140 (8)	0.0371 (3)
H7	0.8286	-0.1905	0.1167	0.045*
C8	0.2809 (5)	-0.2932 (3)	0.00172 (10)	0.0665 (7)
C9	0.8671 (3)	0.4895 (2)	0.29107 (8)	0.0417 (4)
H9	0.9926	0.4393	0.3078	0.050*
C10	0.7913 (3)	0.6238 (3)	0.31145 (10)	0.0558 (5)
H10	0.8666	0.6654	0.3407	0.067*
C11	0.6017 (3)	0.6963 (2)	0.28798 (9)	0.0491 (5)
H11	0.5467	0.7867	0.3017	0.059*
C12	0.4942 (2)	0.63340 (16)	0.24389 (7)	0.0299 (3)
C13	0.5853 (3)	0.50013 (16)	0.22481 (7)	0.0303 (3)
H13	0.5169	0.4585	0.1943	0.036*
C14	0.2868 (3)	0.70160 (16)	0.21562 (7)	0.0317 (3)
C15	1.2702 (3)	-0.0089 (2)	0.38754 (7)	0.0346 (3)
C16	1.3816 (3)	-0.11192 (18)	0.43897 (7)	0.0318 (3)
C17	1.2673 (3)	-0.1557 (2)	0.49338 (8)	0.0423 (4)
H17	1.1254	-0.1161	0.4993	0.051*
C18	1.3630 (3)	-0.2582 (2)	0.53905 (8)	0.0503 (5)
H18	1.2857	-0.2876	0.5755	0.060*
C19	1.5746 (3)	-0.3167 (2)	0.53011 (8)	0.0446 (4)
C20	1.6928 (3)	-0.2701 (2)	0.47640 (9)	0.0445 (4)
H20	1.8358	-0.3079	0.4708	0.053*
C21	1.5961 (3)	-0.1669 (2)	0.43142 (8)	0.0379 (3)
H21	1.6757	-0.1340	0.3957	0.046*
C22	1.6768 (4)	-0.4285 (3)	0.57586 (10)	0.0600 (6)

Atomic displacement parameters (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Zn1	0.02640 (10)	0.02670 (9)	0.03590 (11)	0.00369 (6)	-0.00771 (7)	-0.00734 (7)
O1	0.0353 (6)	0.0404 (6)	0.0465 (7)	0.0023 (5)	-0.0002 (5)	-0.0171 (5)
O2	0.0304 (6)	0.0382 (6)	0.0498 (7)	0.0022 (5)	-0.0125 (5)	-0.0126 (5)
O3	0.0435 (7)	0.0344 (6)	0.0514 (7)	0.0022 (5)	-0.0162 (6)	-0.0087 (5)
O4	0.0294 (7)	0.0607 (8)	0.0418 (7)	-0.0051 (6)	-0.0061 (6)	0.0118 (6)
O5	0.0247 (5)	0.0420 (6)	0.0354 (6)	0.0037 (5)	-0.0037 (5)	0.0001 (5)
O6	0.0579 (8)	0.0391 (7)	0.0365 (7)	-0.0094 (6)	-0.0098 (6)	-0.0044 (5)
O7	0.0318 (6)	0.0549 (7)	0.0333 (6)	0.0080 (5)	-0.0017 (5)	0.0055 (5)
O8	0.0332 (7)	0.1071 (13)	0.0398 (7)	0.0214 (7)	-0.0021 (5)	0.0051 (7)
N1	0.135 (2)	0.0930 (17)	0.0616 (13)	-0.0520 (16)	-0.0348 (14)	-0.0149 (12)
N2	0.0299 (6)	0.0296 (6)	0.0357 (7)	0.0044 (5)	-0.0043 (5)	-0.0070 (5)
N3	0.0446 (9)	0.0346 (7)	0.0583 (10)	0.0146 (6)	-0.0166 (8)	-0.0113 (7)
N4	0.0892 (16)	0.0843 (15)	0.0815 (15)	-0.0089 (13)	-0.0451 (13)	0.0280 (12)
C1	0.0297 (7)	0.0299 (7)	0.0277 (7)	-0.0022 (5)	-0.0016 (5)	-0.0031 (5)
C2	0.0284 (7)	0.0334 (7)	0.0267 (7)	-0.0051 (6)	-0.0011 (5)	-0.0043 (5)
C3	0.0307 (8)	0.0458 (9)	0.0380 (8)	-0.0017 (7)	-0.0046 (6)	-0.0049 (7)
C4	0.0367 (9)	0.0646 (12)	0.0392 (9)	-0.0136 (8)	-0.0115 (7)	-0.0005 (8)
C5	0.0598 (12)	0.0532 (10)	0.0296 (8)	-0.0268 (9)	-0.0066 (8)	-0.0038 (7)
C6	0.0640 (12)	0.0378 (9)	0.0433 (9)	-0.0094 (8)	-0.0034 (8)	-0.0138 (7)

C7	0.0378 (9)	0.0358 (8)	0.0389 (8)	-0.0015 (6)	-0.0039 (7)	-0.0086 (6)
C8	0.0899 (17)	0.0679 (14)	0.0446 (11)	-0.0359 (13)	-0.0173 (11)	-0.0057 (10)
C9	0.0352 (9)	0.0491 (9)	0.0435 (9)	0.0117 (7)	-0.0118 (7)	-0.0156 (7)
C10	0.0502 (11)	0.0651 (12)	0.0609 (12)	0.0198 (9)	-0.0255 (9)	-0.0379 (10)
C11	0.0477 (10)	0.0479 (10)	0.0580 (11)	0.0169 (8)	-0.0167 (9)	-0.0292 (9)
C12	0.0306 (7)	0.0262 (6)	0.0324 (7)	0.0019 (5)	-0.0020 (6)	-0.0028 (5)
C13	0.0314 (7)	0.0262 (6)	0.0338 (7)	0.0008 (5)	-0.0052 (6)	-0.0056 (5)
C14	0.0323 (8)	0.0248 (6)	0.0369 (8)	0.0010 (5)	-0.0034 (6)	-0.0007 (5)
C15	0.0281 (7)	0.0446 (8)	0.0308 (7)	0.0026 (6)	-0.0058 (6)	-0.0048 (6)
C16	0.0306 (7)	0.0363 (7)	0.0292 (7)	-0.0011 (6)	-0.0064 (6)	-0.0055 (6)
C17	0.0365 (9)	0.0542 (10)	0.0354 (8)	0.0005 (7)	-0.0010 (7)	-0.0041 (7)
C18	0.0545 (11)	0.0608 (12)	0.0331 (9)	-0.0055 (9)	-0.0020 (8)	0.0031 (8)
C19	0.0488 (10)	0.0434 (9)	0.0407 (9)	-0.0062 (8)	-0.0185 (8)	0.0028 (7)
C20	0.0351 (9)	0.0472 (9)	0.0496 (10)	0.0035 (7)	-0.0121 (7)	0.0003 (8)
C21	0.0334 (8)	0.0428 (8)	0.0362 (8)	0.0003 (7)	-0.0040 (6)	-0.0007 (7)
C22	0.0617 (13)	0.0613 (13)	0.0544 (12)	-0.0092 (10)	-0.0247 (10)	0.0090 (10)

Geometric parameters (Å, °)

Zn1—O1	2.2724 (12)	C5—C4	1.388 (3)
Zn1—O2	2.1163 (12)	C5—C6	1.385 (3)
Zn1—O4	2.0917 (13)	C5—C8	1.444 (3)
Zn1—O5	2.0132 (11)	C6—H6	0.9300
Zn1—O6	2.1917 (14)	C7—C6	1.387 (2)
Zn1—N2	2.0545 (12)	C7—H7	0.9300
Zn1—C1	2.5276 (15)	C9—C10	1.372 (2)
O1—C1	1.2531 (18)	C9—H9	0.9300
O2—C1	1.2591 (19)	C10—H10	0.9300
O3—C14	1.230 (2)	C11—C10	1.380 (3)
O4—H41	0.75 (3)	C11—H11	0.9300
O4—H42	0.77 (3)	C12—C11	1.384 (2)
O5—H51	0.80 (3)	C12—C13	1.382 (2)
O5—H52	0.74 (2)	C12—C14	1.498 (2)
O6—H61	0.75 (3)	C13—H13	0.9300
O6—H62	0.76 (3)	C14—N3	1.327 (2)
O7—C15	1.266 (2)	C15—O8	1.237 (2)
N1—C8	1.136 (3)	C15—C16	1.516 (2)
N2—C9	1.335 (2)	C16—C17	1.384 (2)
N2—C13	1.3351 (19)	C16—C21	1.387 (2)
N3—H31	0.82 (3)	C17—C18	1.385 (3)
N3—H32	0.91 (3)	C17—H17	0.9300
N4—C22	1.136 (3)	C18—H18	0.9300
C1—C2	1.494 (2)	C19—C18	1.386 (3)
C2—C3	1.388 (2)	C19—C22	1.447 (3)
C2—C7	1.390 (2)	C20—C19	1.388 (3)
C3—C4	1.380 (2)	C20—H20	0.9300
C3—H3	0.9300	C21—C20	1.381 (2)
C4—H4	0.9300	C21—H21	0.9300

O2—Zn1—O1	59.48 (4)	C5—C4—H4	120.2
O4—Zn1—O1	92.90 (5)	C4—C5—C8	118.5 (2)
O5—Zn1—O1	162.17 (5)	C6—C5—C4	121.15 (16)
O6—Zn1—O1	95.68 (5)	C6—C5—C8	120.4 (2)
N2—Zn1—O1	91.98 (5)	C5—C6—C7	119.12 (18)
O5—Zn1—O2	102.69 (5)	C5—C6—H6	120.4
O4—Zn1—O2	93.77 (6)	C7—C6—H6	120.4
N2—Zn1—O2	150.78 (5)	C2—C7—H7	120.1
O5—Zn1—O4	87.85 (6)	C6—C7—C2	119.86 (17)
N2—Zn1—O4	93.81 (6)	C6—C7—H7	120.1
O2—Zn1—O6	87.82 (5)	N1—C8—C5	178.7 (3)
O4—Zn1—O6	170.83 (6)	N2—C9—C10	122.20 (16)
O5—Zn1—O6	82.99 (6)	N2—C9—H9	118.9
N2—Zn1—O6	89.13 (5)	C10—C9—H9	118.9
O5—Zn1—N2	105.76 (5)	C9—C10—C11	119.10 (17)
O1—Zn1—C1	29.66 (4)	C9—C10—H10	120.5
O2—Zn1—C1	29.82 (5)	C11—C10—H10	120.5
O4—Zn1—C1	93.91 (5)	C10—C11—C12	119.40 (16)
O5—Zn1—C1	132.51 (5)	C10—C11—H11	120.3
O6—Zn1—C1	91.96 (5)	C12—C11—H11	120.3
N2—Zn1—C1	121.41 (5)	C11—C12—C14	123.93 (14)
C1—O1—Zn1	86.53 (9)	C13—C12—C11	117.67 (14)
C1—O2—Zn1	93.49 (9)	C13—C12—C14	118.40 (14)
Zn1—O4—H41	123.9 (18)	N2—C13—C12	123.08 (14)
Zn1—O4—H42	122.6 (19)	N2—C13—H13	118.5
H42—O4—H41	107 (3)	C12—C13—H13	118.5
Zn1—O5—H51	126.1 (17)	O3—C14—N3	122.30 (15)
Zn1—O5—H52	114.8 (16)	O3—C14—C12	121.07 (14)
H52—O5—H51	107 (2)	N3—C14—C12	116.63 (15)
Zn1—O6—H61	115.0 (18)	O7—C15—C16	117.31 (14)
Zn1—O6—H62	118 (2)	O8—C15—O7	124.46 (15)
H61—O6—H62	110 (3)	O8—C15—C16	118.19 (15)
C9—N2—Zn1	118.11 (11)	C17—C16—C15	120.11 (14)
C13—N2—Zn1	123.38 (10)	C17—C16—C21	119.38 (15)
C9—N2—C13	118.51 (13)	C21—C16—C15	120.49 (14)
C14—N3—H31	115.4 (17)	C16—C17—C18	120.40 (17)
C14—N3—H32	123.8 (15)	C16—C17—H17	119.8
H31—N3—H32	120 (2)	C18—C17—H17	119.8
O1—C1—Zn1	63.82 (8)	C17—C18—C19	119.64 (17)
O2—C1—Zn1	56.69 (8)	C17—C18—H18	120.2
C2—C1—Zn1	175.80 (11)	C19—C18—H18	120.2
O1—C1—O2	120.51 (14)	C18—C19—C20	120.37 (16)
O1—C1—C2	120.21 (14)	C18—C19—C22	121.19 (19)
O2—C1—C2	119.28 (13)	C20—C19—C22	118.43 (19)
C3—C2—C1	119.43 (14)	C19—C20—H20	120.3
C3—C2—C7	120.58 (15)	C21—C20—C19	119.37 (17)
C7—C2—C1	119.99 (14)	C21—C20—H20	120.3

C2—C3—H3	120.2	C16—C21—H21	119.6
C4—C3—C2	119.68 (17)	C20—C21—C16	120.76 (16)
C4—C3—H3	120.2	C20—C21—H21	119.6
C3—C4—C5	119.60 (17)	N4—C22—C19	178.0 (3)
C3—C4—H4	120.2		
O2—Zn1—O1—C1	-0.14 (9)	C9—N2—C13—C12	-1.1 (2)
O4—Zn1—O1—C1	-92.81 (10)	O1—C1—C2—C3	9.5 (2)
O5—Zn1—O1—C1	-0.8 (2)	O1—C1—C2—C7	-170.49 (14)
O6—Zn1—O1—C1	83.95 (10)	O2—C1—C2—C3	-169.34 (14)
N2—Zn1—O1—C1	173.27 (9)	O2—C1—C2—C7	10.6 (2)
O1—Zn1—O2—C1	0.14 (8)	C1—C2—C3—C4	179.15 (15)
O4—Zn1—O2—C1	91.28 (10)	C7—C2—C3—C4	-0.8 (2)
O5—Zn1—O2—C1	179.92 (9)	C1—C2—C7—C6	-179.31 (15)
O6—Zn1—O2—C1	-97.77 (10)	C3—C2—C7—C6	0.7 (2)
N2—Zn1—O2—C1	-13.46 (16)	C2—C3—C4—C5	0.5 (3)
O1—Zn1—N2—C9	163.71 (13)	C6—C5—C4—C3	0.1 (3)
O1—Zn1—N2—C13	-16.72 (13)	C8—C5—C4—C3	-179.13 (17)
O2—Zn1—N2—C9	175.39 (12)	C4—C5—C6—C7	-0.2 (3)
O2—Zn1—N2—C13	-5.04 (19)	C8—C5—C6—C7	178.95 (17)
O4—Zn1—N2—C9	70.67 (14)	C2—C7—C6—C5	-0.1 (3)
O4—Zn1—N2—C13	-109.76 (13)	N2—C9—C10—C11	1.8 (4)
O5—Zn1—N2—C9	-18.17 (14)	C12—C11—C10—C9	-0.9 (4)
O5—Zn1—N2—C13	161.40 (12)	C13—C12—C11—C10	-0.8 (3)
O6—Zn1—N2—C9	-100.64 (14)	C14—C12—C11—C10	179.55 (19)
O6—Zn1—N2—C13	78.93 (13)	C11—C12—C13—N2	1.9 (2)
C1—Zn1—N2—C9	167.60 (12)	C14—C12—C13—N2	-178.46 (14)
C1—Zn1—N2—C13	-12.83 (15)	C11—C12—C14—O3	179.62 (17)
O1—Zn1—C1—O2	-179.76 (15)	C11—C12—C14—N3	0.1 (3)
O2—Zn1—C1—O1	179.76 (15)	C13—C12—C14—O3	0.0 (2)
O4—Zn1—C1—O1	88.99 (10)	C13—C12—C14—N3	-179.54 (15)
O4—Zn1—C1—O2	-90.77 (10)	O7—C15—C16—C17	-177.65 (16)
O5—Zn1—C1—O1	179.65 (9)	O7—C15—C16—C21	0.4 (2)
O5—Zn1—C1—O2	-0.11 (12)	O8—C15—C16—C17	0.1 (3)
O6—Zn1—C1—O1	-98.06 (10)	O8—C15—C16—C21	178.16 (18)
O6—Zn1—C1—O2	82.18 (10)	C15—C16—C17—C18	175.64 (17)
N2—Zn1—C1—O1	-7.89 (11)	C21—C16—C17—C18	-2.4 (3)
N2—Zn1—C1—O2	172.35 (9)	C15—C16—C21—C20	-175.12 (16)
Zn1—O1—C1—O2	0.23 (14)	C17—C16—C21—C20	3.0 (3)
Zn1—O1—C1—C2	-178.65 (12)	C16—C17—C18—C19	0.1 (3)
Zn1—O2—C1—O1	-0.25 (15)	C20—C19—C18—C17	1.7 (3)
Zn1—O2—C1—C2	178.64 (11)	C22—C19—C18—C17	-177.64 (19)
Zn1—N2—C9—C10	178.82 (17)	C21—C20—C19—C18	-1.2 (3)
C13—N2—C9—C10	-0.8 (3)	C21—C20—C19—C22	178.15 (18)
Zn1—N2—C13—C12	179.33 (11)	C16—C21—C20—C19	-1.1 (3)

Hydrogen-bond geometry (Å, °)

<i>D</i> —H··· <i>A</i>	<i>D</i> —H	H··· <i>A</i>	<i>D</i> ··· <i>A</i>	<i>D</i> —H··· <i>A</i>
N3—H31···O2 ⁱ	0.82 (2)	2.13 (3)	2.914 (2)	162 (2)
N3—H32···O7 ⁱ	0.92 (3)	2.35 (2)	3.261 (2)	171 (2)
O4—H41···O7 ⁱⁱ	0.75 (2)	2.04 (2)	2.7890 (17)	173 (3)
O4—H42···O8	0.76 (3)	1.89 (3)	2.6547 (18)	175 (3)
O5—H51···O7	0.80 (2)	1.83 (2)	2.6264 (17)	171 (3)
O5—H52···O1 ⁱⁱⁱ	0.74 (2)	2.05 (2)	2.7610 (17)	164 (2)
O6—H61···O3 ⁱⁱⁱ	0.75 (3)	2.05 (3)	2.7993 (19)	170 (3)
O6—H62···N1 ^{iv}	0.76 (3)	2.17 (3)	2.918 (3)	170 (3)
C11—H11···O7 ⁱ	0.93	2.49	3.415 (2)	177

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



Crystal structure of *trans*-diaquabis(nicotinamide- κN^1)bis(4-nitrobenzoato- κO)manganese(II)

Gülçin Şefiye Aşkın, Hacali Necefoğlu, Ali Murat Tonbul, Nefise Dilek and Tuncer Hökelek

Acta Cryst. (2016). E72, 656–658



IUCr Journals

CRYSTALLOGRAPHY JOURNALS ONLINE

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.





Crystal structure of *trans*-diaquabis(nicotinamide- κN^1)bis(4-nitrobenzoato- κO)manganese(II)

Gülçin Şefiye Aşkın,^a Hacali Necefoğlu,^{b,c} Ali Murat Tonbul,^b Nefise Dilek^d and Tuncer Hökelek^{a*}

^aDepartment of Physics, Hacettepe University, 06800 Beytepe, Ankara, Turkey, ^bDepartment of Chemistry, Kafkas University, 36100 Kars, Turkey, ^cInternational Scientific Research Centre, Baku State University, 1148 Baku, Azerbaijan, and ^dDepartment of Physics, Aksaray University, 68100, Aksaray, Turkey. *Correspondence e-mail: merzifon@hacettepe.edu.tr

Received 19 March 2016

Accepted 5 April 2016

Edited by H. Ishida, Okayama University, Japan

Keywords: crystal structure; manganese(II); nicotinamide; 4-nitrobenzoic acid; transition metal complex.

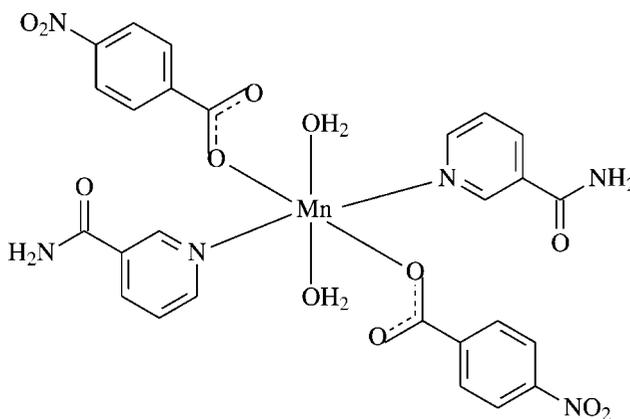
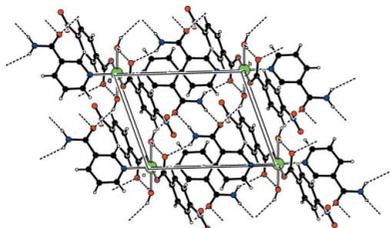
CCDC reference: 1472331

Supporting information: this article has supporting information at journals.iucr.org/e

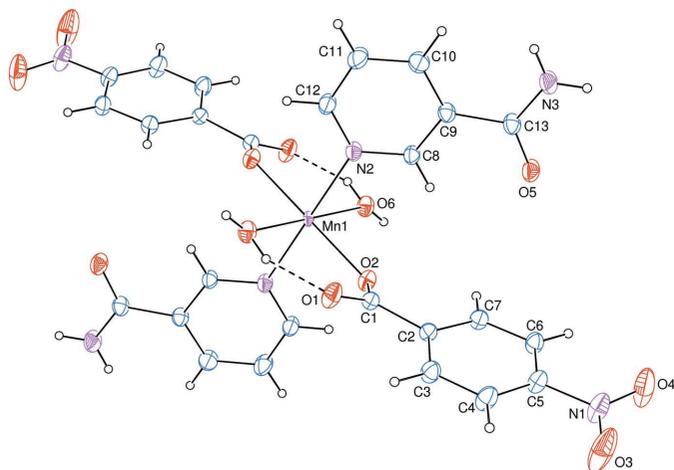
The asymmetric unit of the title compound, $[\text{Mn}(\text{C}_7\text{H}_4\text{NO}_4)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, contains one Mn^{II} atom, one 4-nitrobenzoate (NB) anion, one nicotinamide (NA) ligand and one water molecule; NA and NB each act as a monodentate ligand. The Mn^{II} atom, lying on an inversion centre, is coordinated by four O atoms and two pyridine N atoms in a distorted octahedral geometry. The water molecules are hydrogen bonded to the carboxylate O atoms. The dihedral angle between the carboxylate group and the adjacent benzene ring is $24.4(3)^\circ$, while the benzene and pyridine rings are oriented at a dihedral angle of $86.63(11)^\circ$. In the crystal, $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ and $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ hydrogen bonds link the molecules, forming a layer parallel to the *ab* plane. The layers are further linked *via* weak $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ hydrogen bonds, a $\pi-\pi$ stacking interaction [centroid-centroid distance = $3.868(2) \text{ \AA}$] and a weak $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$ interaction, resulting in a three-dimensional network.

1. Chemical context

Nicotinamide (NA) is one form of niacin. A deficiency of this vitamin leads to loss of copper from the body, known as pellagra disease. The NA ring is the reactive part of nicotinamide adenine dinucleotide (NAD) and its phosphate (NADP), which are the major electron carriers in many biological oxidation–reduction reactions (You *et al.*, 1978). The nicotinic acid derivative *N,N*-diethylnicotinamide (DENA) is an important respiratory stimulant (Bigoli *et al.*, 1972). Transition metal complexes with biochemical molecules show interesting physical and/or chemical properties with potential applications in biological systems (Antolini *et al.*, 1982).



OPEN ACCESS


Figure 1

The molecular structure of the title compound with the atom-numbering scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 40% probability level. Intramolecular O—H...O hydrogen bonds are shown as dashed lines. Unlabelled atoms are symmetry-related to labelled atoms by $(-x, -y, -z)$.

Crystal structures of metal complexes with benzoic acid derivatives have been reported extensively because of the varieties of their coordination modes. For example, Co and Cd complexes with 4-aminobenzoic acid (Chen & Chen, 2002; Amiraslanov *et al.*, 1979; Hauptmann *et al.*, 2000), Co complexes with benzoic acid (Catterick *et al.*, 1974), 4-nitrobenzoic acid (Nadzhafov *et al.*, 1981) and phthalic acid (Adiwidjaja *et al.*, 1978), and Cu with 4-hydroxybenzoic acid (Shnulin *et al.*, 1981) have been described. Mn complexes closely related to the title compound, diaquabis(4-nitrobenzoato)bis(1*H*-1,2,4-triazol-3-amine)manganese (Zhang *et al.*, 2013) and diaquabis(1*H*-imidazole)bis(4-nitrobenzoato)-manganese (Xu & Xu, 2004), have also been reported.

2. Structural commentary

The asymmetric unit of the title mononuclear complex contains one Mn^{II} atom (site symmetry $\bar{1}$), one 4-nitrobenzoate (NB) anion, one nicotinamide (NA) ligand and one water molecule, all ligands coordinating in a monodentate manner. In the complex, the two carboxylate O atoms (O2 and O2ⁱⁱⁱ) of the two symmetry-related monodentate NB anions and the two symmetry-related water O atoms (O6 and O6ⁱⁱⁱ) around the Mn^{II} atom form a slightly distorted square-planar arrangement, while the slightly distorted octahedral coordination sphere is completed by the two pyridine N atoms (N2 and N2ⁱⁱⁱ) of the two symmetry-related monodentate NA ligands in the axial positions [symmetry code: (iii) $-x, -y, -z$; Fig. 1].

The near equality of C—O bond lengths [C1—O1 = 1.253 (4) and C1—O2 = 1.248 (4) Å] in the carboxylate group indicates delocalized bonds rather than localized single and double bonds. The Mn—O bond lengths [2.156 (2) and 2.115 (2) Å] and the Mn—N bond length [2.134 (3) Å] are close to the standard values. Atom Mn1 lies 0.4172 (1) Å

Table 1

Hydrogen-bond geometry (Å, °).

Cg2 is the centroid of the N2/C8–C12 ring.

<i>D</i> —H... <i>A</i>	<i>D</i> —H	H... <i>A</i>	<i>D</i> ... <i>A</i>	<i>D</i> —H... <i>A</i>
N3—H3A...O5 ⁱ	0.90 (5)	2.07 (6)	2.898 (6)	152 (4)
N3—H3B...O1 ⁱⁱ	0.90 (4)	2.19 (5)	2.923 (4)	138 (4)
O6—H61...O1 ⁱⁱⁱ	0.90 (4)	1.78 (5)	2.646 (5)	161 (4)
O6—H62...O5 ^{iv}	0.89 (3)	2.10 (4)	2.897 (3)	148 (4)
C3—H3...O4 ^v	0.93	2.59	3.456 (6)	156
C6—H6...O1 ^{vi}	0.93	2.40	3.319 (4)	170
C12—H12...O3 ^{vii}	0.93	2.54	3.416 (7)	157
C4—H4...Cg2 ^{viii}	0.93	2.91	3.827 (4)	172

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

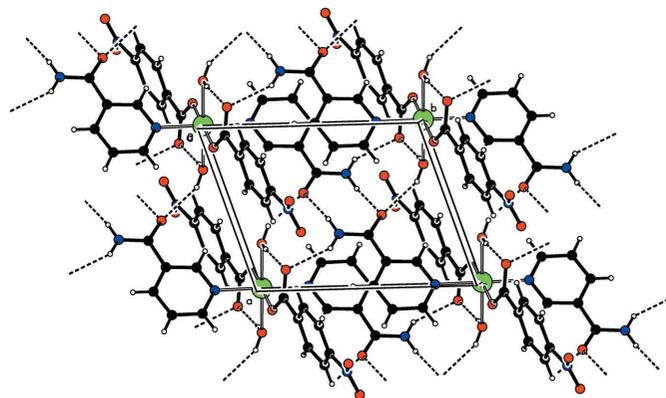
above the O1/O2/C1 plane of the carboxylate group. The O—Mn—O and O—Mn—N bond angles deviate slightly from the ideal value of 90°. The dihedral angle between the carboxylate group (O1/O2/C1) and the adjacent benzene (C2–C7) ring is 24.4 (3)°, while the benzene ring and the pyridine (N2/C8–C12) ring are oriented at a dihedral angle of 86.63 (11)°.

3. Supramolecular features

In the crystal, intermolecular N—H_{na}...O_{na} (na = nicotinamide), N—H_{na}...O_c (c = carboxylate group) and O—H_w...O_{na} (w = water) hydrogen bonds (Table 1) link the molecules, forming a layer parallel to the *ab* plane (Fig. 2). In the layer, $R_2^2(8)$ and $R_4^4(8)$ ring motifs are observed. The layers are further linked *via* weak C—H...O hydrogen bonds, a weak C—H... π interaction (Table 1) and a π – π interaction between the benzene rings [Cg1...Cg1^{ix} = 3.868 (2) Å; symmetry code: (ix) $1 - x, -y, 1 - z$, where Cg1 is the centroid of the C2–C7 ring].

4. Synthesis and crystallization

The title compound was prepared by the reaction of MnSO₄·H₂O (0.85 g, 25 mmol) in H₂O (25 ml) and nicotina-


Figure 2

A packing diagram of the title compound, viewed down the *c* axis. Intermolecular O—H...O and N—H...O hydrogen bonds are shown as dashed lines.

Table 2
Experimental details.

Crystal data	
Chemical formula	[Mn(C ₇ H ₄ NO ₄) ₂ (C ₆ H ₆ N ₂ O) ₂ ·(H ₂ O) ₂]
<i>M_r</i>	667.45
Crystal system, space group	Triclinic, <i>P</i> $\bar{1}$
Temperature (K)	296
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	7.6051 (3), 10.0027 (4), 10.2152 (4)
α , β , γ (°)	78.067 (3), 88.430 (4), 71.746 (3)
<i>V</i> (Å ³)	721.45 (5)
<i>Z</i>	1
Radiation type	Mo <i>K</i> α
μ (mm ⁻¹)	0.53
Crystal size (mm)	0.45 × 0.35 × 0.32
Data collection	
Diffractometer	Bruker SMART BREEZE CCD
Absorption correction	Multi-scan (<i>SADABS</i> ; Bruker, 2012)
<i>T_{min}</i> , <i>T_{max}</i>	0.765, 0.815
No. of measured, independent and observed [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] reflections	17255, 3595, 3475
<i>R_{int}</i>	0.027
(<i>sin</i> θ / λ) _{max} (Å ⁻¹)	0.669
Refinement	
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2 σ (<i>F</i> ²)], <i>wR</i> (<i>F</i> ²), <i>S</i>	0.058, 0.178, 1.17
No. of reflections	3595
No. of parameters	217
No. of restraints	4
H-atom treatment	H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement
$\Delta\rho_{\max}$, $\Delta\rho_{\min}$ (e Å ⁻³)	1.00, -0.50

Computer programs: *APEX2* and *SAINT* (Bruker, 2012), *SHELXS97* and *SHELXL97* (Sheldrick, 2008), *ORTEP-3 for Windows* and *WinGX* (Farrugia, 2012) and *PLATON* (Spek, 2009).

midic acid (1.22 g, 10 mmol) in H₂O (25 ml) with sodium 4-nitrobenzoate (1.90 g, 10 mmol) in H₂O (150 ml). The mixture was filtered and set aside to crystallize at ambient temperature for one week, giving colourless single crystals.

5. Refinement

The experimental details including the crystal data, data collection and refinement are summarized in Table 2. Atoms

H61 and H62 of the water molecule and atoms H3A and H3B of the NH₂ group were located in a difference Fourier map, and their coordinates were refined with distance restraints of O—H = 0.85 (2) Å and N—H = 0.86 (2) Å, and with *U*_{iso}(H) = 1.5*U*_{eq}(O,N). The C-bound H atoms were positioned geometrically with C—H = 0.93 Å and were constrained to ride on their parent atoms with *U*_{iso}(H) = 1.2*U*_{eq}(C).

Acknowledgements

The authors acknowledge the Aksaray University, Science and Technology Application and Research Center, Aksaray, Turkey, for the use of the Bruker SMART BREEZE CCD diffractometer (purchased under grant No. 2010K120480 of the State of Planning Organization).

References

- Adiwidjaja, G., Rossmannith, E. & Küppers, H. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 3079–3083.
- Amiraslanov, I. R., Mamedov, Kh. S., Movsumov, E. M., Musaev, F. N. & Nadzhafov, G. N. (1979). *Zh. Strukt. Khim.* **20**, 1075–1080.
- Antolini, L., Battaglia, L. P., Corradi, A. B., Marcotrigiano, G., Menabue, L., Pellacani, G. C. & Saladini, M. (1982). *Inorg. Chem.* **21**, 1391–1395.
- Bigoli, F., Braibanti, A., Pellinghelli, M. A. & Tiripicchio, A. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 962–966.
- Bruker (2012). *APEX2*, *SAINT* and *SADABS*. Bruker AXS Inc. Madison, Wisconsin, USA.
- Catterick (néé Drew), J., Hursthouse, M. B., New, D. B. & Thornton, P. (1974). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* pp. 843–844.
- Chen, H. J. & Chen, X. M. (2002). *Inorg. Chim. Acta*, **329**, 13–21.
- Farrugia, L. J. (2012). *J. Appl. Cryst.* **45**, 849–854.
- Hauptmann, R., Kondo, M. & Kitagawa, S. (2000). *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.* **215**, 169–172.
- Nadzhafov, G. N., Shnulin, A. N. & Mamedov, Kh. S. (1981). *Zh. Strukt. Khim.* **22**, 124–128.
- Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst.* **A64**, 112–122.
- Shnulin, A. N., Nadzhafov, G. N., Amiraslanov, I. R., Usubaliev, B. T. & Mamedov, Kh. S. (1981). *Koord. Khim.* **7**, 1409–1416.
- Spek, A. L. (2009). *Acta Cryst.* **D65**, 148–155.
- Xu, T.-G. & Xu, D.-J. (2004). *Acta Cryst.* **E60**, m1462–m1464.
- You, K.-S., Arnold, L. J. Jr, Allison, W. S. & Kaplan, N. O. (1978). *Trends Biochem. Sci.* **3**, 265–268.
- Zhang, X.-Y., Liu, Z.-Y., Liu, Z.-Y., Yang, E.-C. & Zhao, X.-J. (2013). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **639**, 974–981.

supporting information

Acta Cryst. (2016). E72, 656-658 [doi:10.1107/S2056989016005612]

Crystal structure of *trans*-diaquabis(nicotinamide- κN^1)bis(4-nitrobenzoato- κO)manganese(II)

Gülçin Şefiye Aşkın, Hacali Necefoğlu, Ali Murat Tonbul, Nefise Dilek and Tuncer Hökelek

Computing details

Data collection: *APEX2* (Bruker, 2012); cell refinement: *SAINT* (Bruker, 2012); data reduction: *SAINT* (Bruker, 2012); 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); software used to prepare material for publication: *WinGX* (Farrugia, 2012) and *PLATON* (Spek, 2009).

trans-Diaquabis(nicotinamide- κN^1)bis(4-nitrobenzoato- κO)manganese(II)

Crystal data

[Mn(C₇H₄NO₄)₂(C₆H₆N₂O)₂(H₂O)₂]

$M_r = 667.45$

Triclinic, $P\bar{1}$

Hall symbol: -P 1

$a = 7.6051$ (3) Å

$b = 10.0027$ (4) Å

$c = 10.2152$ (4) Å

$\alpha = 78.067$ (3)°

$\beta = 88.430$ (4)°

$\gamma = 71.746$ (3)°

$V = 721.45$ (5) Å³

$Z = 1$

$F(000) = 343$

$D_x = 1.536$ Mg m⁻³

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

Cell parameters from 9891 reflections

$\theta = 2.2$ – 28.4 °

$\mu = 0.53$ mm⁻¹

$T = 296$ K

Prism, colourless

$0.45 \times 0.35 \times 0.32$ mm

Data collection

Bruker SMART BREEZE CCD
diffractometer

Radiation source: fine-focus sealed tube

Graphite monochromator

φ and ω scans

Absorption correction: multi-scan

(*SADABS*; Bruker, 2012)

$T_{\min} = 0.765$, $T_{\max} = 0.815$

17255 measured reflections

3595 independent reflections

3475 reflections with $I > 2\sigma(I)$

$R_{\text{int}} = 0.027$

$\theta_{\max} = 28.4$ °, $\theta_{\min} = 2.0$ °

$h = -10 \rightarrow 9$

$k = -12 \rightarrow 13$

$l = -13 \rightarrow 13$

Refinement

Refinement on F^2

Least-squares matrix: full

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.058$

$wR(F^2) = 0.178$

$S = 1.17$

3595 reflections

217 parameters

4 restraints

Primary atom site location: structure-invariant
direct methods

Secondary atom site location: difference Fourier
map

Hydrogen site location: inferred from
neighbouring sites

H atoms treated by a mixture of independent
and constrained refinement

$$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0908P)^2 + 0.7889P]$$

where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
 $(\Delta/\sigma)_{\max} < 0.001$

$$\Delta\rho_{\max} = 1.00 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$$

$$\Delta\rho_{\min} = -0.50 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$$

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 (\AA^2)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Mn1	0.0000	0.0000	0.0000	0.02437 (17)
O1	-0.1121 (4)	0.1452 (4)	0.2673 (3)	0.0638 (7)
O2	0.1322 (3)	0.0165 (3)	0.1728 (2)	0.0479 (5)
O3	0.4619 (6)	0.2860 (8)	0.6872 (5)	0.147 (3)
O4	0.6545 (6)	0.2824 (7)	0.5355 (5)	0.124 (2)
O5	0.4269 (4)	0.3417 (3)	-0.0003 (3)	0.0598 (7)
O6	0.2722 (3)	-0.0746 (3)	-0.0769 (3)	0.0506 (6)
H61	0.227 (7)	-0.084 (6)	-0.154 (3)	0.076*
H62	0.377 (4)	-0.135 (4)	-0.034 (5)	0.076*
N1	0.5113 (5)	0.2645 (5)	0.5801 (4)	0.0736 (11)
N2	-0.0042 (4)	0.2124 (3)	-0.0942 (3)	0.0427 (6)
N3	0.3202 (5)	0.5611 (4)	-0.1340 (4)	0.0645 (9)
H3A	0.424 (5)	0.579 (6)	-0.113 (6)	0.097*
H3B	0.227 (6)	0.623 (5)	-0.189 (5)	0.097*
C1	0.0585 (4)	0.0898 (3)	0.2563 (3)	0.0409 (6)
C2	0.1853 (4)	0.1239 (3)	0.3472 (3)	0.0406 (6)
C3	0.1181 (5)	0.1682 (5)	0.4643 (4)	0.0533 (8)
H3	-0.0002	0.1685	0.4902	0.064*
C4	0.2265 (5)	0.2118 (5)	0.5428 (4)	0.0605 (10)
H4	0.1835	0.2402	0.6220	0.073*
C5	0.3994 (5)	0.2121 (4)	0.5000 (4)	0.0516 (8)
C6	0.4712 (5)	0.1680 (4)	0.3862 (3)	0.0489 (7)
H6	0.5888	0.1696	0.3601	0.059*
C7	0.3619 (5)	0.1205 (4)	0.3104 (3)	0.0455 (7)
H7	0.4088	0.0863	0.2344	0.055*
C8	0.1370 (4)	0.2581 (3)	-0.0689 (3)	0.0417 (6)
H8	0.2343	0.1949	-0.0119	0.050*
C9	0.1454 (4)	0.3939 (3)	-0.1231 (3)	0.0428 (6)
C10	-0.0002 (6)	0.4870 (4)	-0.2088 (4)	0.0617 (10)
H10	0.0003	0.5796	-0.2475	0.074*
C11	-0.1449 (6)	0.4407 (4)	-0.2358 (5)	0.0666 (11)
H11	-0.2433	0.5015	-0.2932	0.080*

C12	-0.1424 (5)	0.3030 (4)	-0.1765 (4)	0.0501 (7)
H12	-0.2409	0.2724	-0.1948	0.060*
C13	0.3087 (5)	0.4309 (3)	-0.0821 (4)	0.0464 (7)

Atomic displacement parameters (Å²)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Mn1	0.0212 (3)	0.0226 (3)	0.0332 (3)	-0.01052 (18)	-0.00068 (17)	-0.00816 (18)
O1	0.0382 (12)	0.091 (2)	0.0654 (16)	-0.0140 (13)	-0.0016 (11)	-0.0323 (15)
O2	0.0433 (12)	0.0484 (12)	0.0548 (13)	-0.0132 (9)	-0.0050 (9)	-0.0175 (10)
O3	0.081 (3)	0.287 (7)	0.131 (4)	-0.070 (4)	0.026 (3)	-0.155 (5)
O4	0.087 (3)	0.220 (6)	0.126 (4)	-0.093 (3)	0.027 (3)	-0.102 (4)
O5	0.0565 (15)	0.0446 (12)	0.0814 (18)	-0.0224 (11)	-0.0182 (13)	-0.0067 (12)
O6	0.0376 (11)	0.0527 (13)	0.0614 (14)	-0.0119 (10)	0.0006 (10)	-0.0152 (11)
N1	0.0497 (18)	0.104 (3)	0.079 (2)	-0.0200 (19)	-0.0025 (16)	-0.052 (2)
N2	0.0390 (12)	0.0402 (12)	0.0517 (14)	-0.0156 (10)	-0.0025 (10)	-0.0104 (11)
N3	0.067 (2)	0.0450 (16)	0.087 (2)	-0.0305 (15)	-0.0144 (18)	-0.0052 (15)
C1	0.0398 (14)	0.0415 (14)	0.0414 (14)	-0.0142 (12)	-0.0017 (11)	-0.0062 (11)
C2	0.0383 (14)	0.0410 (14)	0.0411 (14)	-0.0117 (11)	-0.0015 (11)	-0.0066 (11)
C3	0.0396 (15)	0.074 (2)	0.0493 (17)	-0.0174 (15)	0.0056 (13)	-0.0201 (16)
C4	0.0453 (18)	0.092 (3)	0.0505 (18)	-0.0181 (18)	0.0062 (14)	-0.0341 (19)
C5	0.0430 (16)	0.061 (2)	0.0534 (18)	-0.0133 (14)	-0.0036 (13)	-0.0231 (15)
C6	0.0385 (15)	0.0613 (19)	0.0509 (17)	-0.0173 (14)	0.0034 (13)	-0.0179 (15)
C7	0.0420 (15)	0.0530 (17)	0.0441 (15)	-0.0149 (13)	0.0043 (12)	-0.0162 (13)
C8	0.0394 (14)	0.0385 (14)	0.0499 (16)	-0.0154 (11)	-0.0037 (12)	-0.0091 (12)
C9	0.0440 (15)	0.0358 (13)	0.0514 (16)	-0.0144 (12)	0.0007 (12)	-0.0124 (12)
C10	0.065 (2)	0.0387 (16)	0.078 (3)	-0.0181 (16)	-0.0145 (19)	0.0012 (16)
C11	0.057 (2)	0.0495 (19)	0.085 (3)	-0.0138 (16)	-0.027 (2)	0.0046 (18)
C12	0.0424 (16)	0.0481 (17)	0.0606 (19)	-0.0155 (13)	-0.0095 (14)	-0.0097 (14)
C13	0.0467 (16)	0.0386 (14)	0.0586 (18)	-0.0171 (12)	0.0001 (13)	-0.0144 (13)

Geometric parameters (Å, °)

Mn1—O2	2.115 (2)	C2—C7	1.377 (4)
Mn1—O2 ⁱ	2.115 (2)	C3—C4	1.385 (5)
Mn1—O6	2.156 (2)	C3—H3	0.9300
Mn1—O6 ⁱ	2.156 (2)	C4—H4	0.9300
Mn1—N2	2.134 (3)	C5—N1	1.471 (5)
Mn1—N2 ⁱ	2.134 (3)	C5—C4	1.375 (5)
O1—C1	1.253 (4)	C6—C5	1.368 (5)
O2—C1	1.248 (4)	C6—C7	1.397 (5)
O3—N1	1.187 (5)	C6—H6	0.9300
O4—N1	1.219 (5)	C7—H7	0.9300
O5—C13	1.238 (4)	C8—C9	1.377 (4)
O6—H61	0.903 (19)	C8—H8	0.9300
O6—H62	0.892 (19)	C9—C10	1.389 (5)
N2—C8	1.342 (4)	C9—C13	1.495 (4)
N2—C12	1.330 (4)	C10—C11	1.375 (6)

N3—C13	1.330 (4)	C10—H10	0.9300
N3—H3A	0.90 (2)	C11—H11	0.9300
N3—H3B	0.90 (2)	C12—C11	1.380 (5)
C2—C1	1.515 (4)	C12—H12	0.9300
C2—C3	1.390 (4)		
O2 ⁱ —Mn1—O2	180.00 (7)	C2—C3—H3	119.8
O2—Mn1—O6	87.19 (10)	C4—C3—C2	120.3 (3)
O2 ⁱ —Mn1—O6	92.81 (10)	C4—C3—H3	119.8
O2—Mn1—O6 ⁱ	92.81 (10)	C3—C4—H4	121.0
O2 ⁱ —Mn1—O6 ⁱ	87.19 (10)	C5—C4—C3	118.1 (3)
O2—Mn1—N2	89.98 (10)	C5—C4—H4	121.0
O2 ⁱ —Mn1—N2	90.02 (10)	C4—C5—N1	118.1 (3)
O2—Mn1—N2 ⁱ	90.02 (10)	C6—C5—N1	118.5 (3)
O2 ⁱ —Mn1—N2 ⁱ	89.98 (10)	C6—C5—C4	123.4 (3)
O6—Mn1—O6 ⁱ	180.00 (13)	C5—C6—C7	117.7 (3)
N2—Mn1—O6	87.00 (10)	C5—C6—H6	121.1
N2 ⁱ —Mn1—O6	93.00 (10)	C7—C6—H6	121.1
N2—Mn1—O6 ⁱ	93.00 (10)	C2—C7—C6	120.6 (3)
N2 ⁱ —Mn1—O6 ⁱ	87.00 (10)	C2—C7—H7	119.7
N2 ⁱ —Mn1—N2	180.00 (7)	C6—C7—H7	119.7
C1—O2—Mn1	126.2 (2)	N2—C8—C9	123.4 (3)
Mn1—O6—H61	93 (3)	N2—C8—H8	118.3
Mn1—O6—H62	129 (3)	C9—C8—H8	118.3
H61—O6—H62	124 (5)	C8—C9—C10	117.7 (3)
O3—N1—O4	121.7 (4)	C8—C9—C13	117.2 (3)
O3—N1—C5	119.3 (4)	C10—C9—C13	125.1 (3)
O4—N1—C5	119.0 (4)	C9—C10—H10	120.4
C8—N2—Mn1	119.1 (2)	C11—C10—C9	119.3 (3)
C12—N2—Mn1	122.8 (2)	C11—C10—H10	120.4
C12—N2—C8	118.1 (3)	C10—C11—C12	119.1 (3)
C13—N3—H3A	117 (4)	C10—C11—H11	120.4
C13—N3—H3B	118 (4)	C12—C11—H11	120.4
H3A—N3—H3B	125 (5)	N2—C12—C11	122.4 (3)
O1—C1—C2	116.4 (3)	N2—C12—H12	118.8
O2—C1—O1	126.0 (3)	C11—C12—H12	118.8
O2—C1—C2	117.5 (3)	O5—C13—N3	122.0 (3)
C3—C2—C1	119.5 (3)	O5—C13—C9	119.8 (3)
C7—C2—C1	120.5 (3)	N3—C13—C9	118.2 (3)
C7—C2—C3	119.9 (3)		
O6—Mn1—O2—C1	160.3 (3)	C7—C2—C3—C4	1.4 (6)
O6 ⁱ —Mn1—O2—C1	-19.7 (3)	C1—C2—C7—C6	172.5 (3)
N2—Mn1—O2—C1	73.3 (3)	C3—C2—C7—C6	-3.2 (5)
N2 ⁱ —Mn1—O2—C1	-106.7 (3)	C2—C3—C4—C5	1.0 (6)
O2—Mn1—N2—C8	34.5 (2)	C4—C5—N1—O3	10.2 (8)
O2 ⁱ —Mn1—N2—C8	-145.5 (2)	C4—C5—N1—O4	-171.0 (5)
O2—Mn1—N2—C12	-144.8 (3)	C6—C5—N1—O3	-170.6 (6)

O2 ⁱ —Mn1—N2—C12	35.2 (3)	C6—C5—N1—O4	8.1 (7)
O6—Mn1—N2—C8	-52.7 (2)	N1—C5—C4—C3	177.4 (4)
O6 ⁱ —Mn1—N2—C8	127.3 (2)	C6—C5—C4—C3	-1.8 (7)
O6—Mn1—N2—C12	128.0 (3)	C7—C6—C5—N1	-179.1 (4)
O6 ⁱ —Mn1—N2—C12	-52.0 (3)	C7—C6—C5—C4	0.0 (6)
Mn1—O2—C1—O1	14.1 (5)	C5—C6—C7—C2	2.5 (5)
Mn1—O2—C1—C2	-161.6 (2)	N2—C8—C9—C10	-0.4 (5)
Mn1—N2—C8—C9	-178.9 (2)	N2—C8—C9—C13	178.0 (3)
C12—N2—C8—C9	0.4 (5)	C8—C9—C10—C11	0.1 (6)
Mn1—N2—C12—C11	179.2 (3)	C13—C9—C10—C11	-178.3 (4)
C8—N2—C12—C11	-0.1 (6)	C8—C9—C13—O5	-1.5 (5)
C3—C2—C1—O1	22.0 (5)	C8—C9—C13—N3	179.5 (3)
C3—C2—C1—O2	-161.8 (3)	C10—C9—C13—O5	176.8 (4)
C7—C2—C1—O1	-153.7 (3)	C10—C9—C13—N3	-2.2 (6)
C7—C2—C1—O2	22.4 (4)	C9—C10—C11—C12	0.3 (7)
C1—C2—C3—C4	-174.4 (4)	N2—C12—C11—C10	-0.3 (7)

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

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

*Cg*2 is the centroid of the N2/C8–C12 ring.

<i>D</i> —H \cdots <i>A</i>	<i>D</i> —H	H \cdots <i>A</i>	<i>D</i> \cdots <i>A</i>	<i>D</i> —H \cdots <i>A</i>
N3—H3 <i>A</i> \cdots O5 ⁱⁱ	0.90 (5)	2.07 (6)	2.898 (6)	152 (4)
N3—H3 <i>B</i> \cdots O1 ⁱⁱⁱ	0.90 (4)	2.19 (5)	2.923 (4)	138 (4)
O6—H61 \cdots O1 ⁱ	0.90 (4)	1.78 (5)	2.646 (5)	161 (4)
O6—H62 \cdots O5 ^{iv}	0.89 (3)	2.10 (4)	2.897 (3)	148 (4)
C3—H3 \cdots O4 ^v	0.93	2.59	3.456 (6)	156
C6—H6 \cdots O1 ^{vi}	0.93	2.40	3.319 (4)	170
C12—H12 \cdots O3 ^{vii}	0.93	2.54	3.416 (7)	157
C4—H4 \cdots <i>Cg</i> 2 ^{viii}	0.93	2.91	3.827 (4)	172

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



Crystal structure of diaquabis(4-*tert*-butylbenzoato- κ O)bis-(nicotinamide- κ N¹)cobalt(II) dihydrate

Gülçin Şefiye Aşkın, Hacali Necefoğlu, Safiye Özkaya, Raziye Çatak Çelik and Tuncer Hökelek

Acta Cryst. (2016). E72, 888–891



IUCr Journals

CRYSTALLOGRAPHY JOURNALS ONLINE

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.





Crystal structure of diaquabis(4-*tert*-butylbenzoato- κ O)bis(nicotinamide- κ N¹)cobalt(II) dihydrate

Gülçin Şefiye Aşkın,^a Hacali Necefoğlu,^{b,c} Safiye Özkaya,^b Raziye Çatak Çelik^d and Tuncer Hökelek^{a*}

^aDepartment of Physics, Hacettepe University, 06800 Beytepe, Ankara, Turkey, ^bDepartment of Chemistry, Kafkas University, 36100 Kars, Turkey, ^cInternational Scientific Research Centre, Baku State University, 1148 Baku, Azerbaijan, and ^dScientific and Technological Application and Research Center, Akşaray University, 68100, Akşaray, Turkey. *Correspondence e-mail: merzifon@hacettepe.edu.tr

Received 18 May 2016

Accepted 30 May 2016

Edited by S. Parkin, University of Kentucky, USA

Keywords: crystal structure; cobalt(II); transition metal complexes; benzoic acid; nicotinamide.

CCDC reference: 1482507

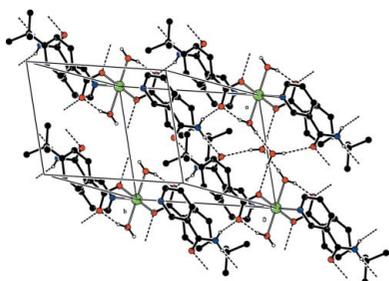
Supporting information: this article has supporting information at journals.iucr.org/e

The asymmetric unit of the mononuclear cobalt complex, $[\text{Co}(\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, contains one half of the complex molecule, one coordinating and one non-coordinating water molecule, one 4-*tert*-butylbenzoate (TBB) ligand and one nicotinamide (NA) ligand; the Co atom lies on an inversion centre. All ligands coordinating to the Co atom are monodentate. The four nearest O atoms around the Co atom form a slightly distorted square-planar arrangement, with the distorted octahedral coordination completed by the two pyridine N atoms of the NA ligands at distances of 2.1638 (11) Å. The coordinating water molecules are hydrogen bonded to the carboxyl O atoms [O...O = 2.6230 (17) Å], enclosing an *S*(6) hydrogen-bonding motif, while intermolecular O—H...O hydrogen bonds link two of the non-coordinating water molecules to the coordinating water molecules and NA anions. The dihedral angle between the planar carboxylate group and the adjacent benzene ring is 29.09 (10)°, while the benzene and pyridine rings are oriented at a dihedral angle of 88.53 (4)°. In the crystal, O—H...O and N—H...O hydrogen bonds link the molecules, enclosing $R_2^2(8)$, $R_2^2(10)$ and $R_4^4(12)$ ring motifs, forming layers parallel to (001). The C and H atoms of the *tert*-butyl group of the TBB ligand are disordered over two sets of sites with an occupancy ratio of 0.631 (5):0.369 (5).

1. Chemical context

Nicotinamide (NA) is one form of niacin. A deficiency of this vitamin leads to loss of copper from the body; a condition known as pellagra disease. Victims of pellagra show unusually high serum and urinary copper levels (Krishnamachari, 1974). The NA ring is the reactive part of nicotinamide adenine dinucleotide (NAD) and its phosphate (NADP), which are the major electron carriers in many biological oxidation-reduction reactions (You *et al.*, 1978). The nicotinic acid derivative *N,N*-diethylnicotinamide (DENA) is an important respiratory stimulant (Bigoli *et al.*, 1972). The structures of some complexes obtained from the reactions of transition metal(II) ions with NA as ligand, *e.g.* $[\text{Ni}(\text{NA})_2(\text{C}_7\text{H}_4\text{ClO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ [(II); Hökelek *et al.*, 2009], $[\text{Zn}(\text{NA})_2(\text{C}_7\text{H}_4\text{NO}_4)_2]_n$ [(III); Aşkın *et al.*, 2015a] and $[\text{Co}(\text{NA})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ [(IV); Aşkın *et al.*, 2015b], have been determined previously. In all complexes, the NA and benzoate ligands coordinate the transition metal(II) ions as monodentate ligands.

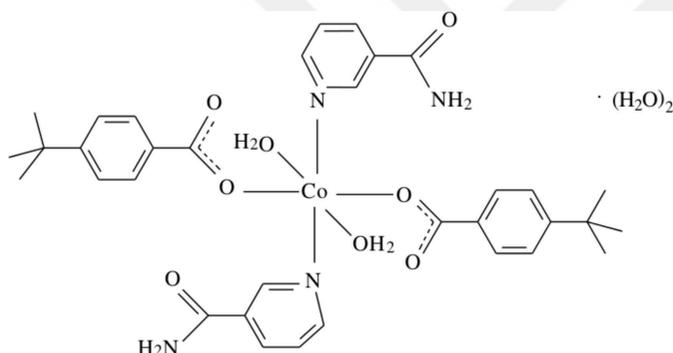
Transition metal complexes with biochemical molecules show interesting physical and/or chemical properties, through which they may find applications in biological systems (Antolini *et al.*, 1982). Some benzoic acid derivatives, such as



OPEN ACCESS

4-aminobenzoic acid, have been extensively reported in coordination chemistry, as bifunctional organic ligands, due to the varieties of their coordination modes (Chen & Chen, 2002; Amiraslanov *et al.*, 1979; Hauptmann *et al.*, 2000).

The structure–function–coordination relationships of the arylcarboxylate ion in Co^{II} complexes of benzoic acid derivatives may change depending on the nature and position of the substituent groups on the benzene ring, the nature of the additional ligand molecule or solvent, and the pH and temperature of synthesis (Shnulin *et al.*, 1981; Nadzhafov *et al.*, 1981; Antsyshkina *et al.*, 1980; Adiwidjaja *et al.*, 1978). When pyridine and its derivatives are used instead of water molecules, the structure is completely different (Catterick *et al.*, 1974). In this context, we synthesized a Co^{II}-containing compound with 4-*tert*-butylbenzoate (TBB) and NA ligands, namely diaquabis(4-*tert*-butylbenzoato- κ O)bis(nicotinamide- κ N¹)cobalt(II) dihydrate, [Co(C₁₁H₁₃O₂)₂(C₆H₆N₂O₂)₂(H₂O)₂]



2. Structural commentary

The asymmetric unit of the crystal structure of the mononuclear title complex contains one 4-*tert*-butylbenzoate (TBB) and one nicotinamide (NA) ligand together with one coordinating and one non-coordinating water molecule, all ligands coordinating in a monodentate manner (Fig. 1).

In the title complex, the two carboxylate O atoms (O2 and O2') of the two symmetry-related monodentate TBB anions and the two symmetry-related coordinating water O atoms (O4 and O4') around the Co1 (site symmetry $\bar{1}$) atom form a slightly distorted square-planar arrangement, while the slightly distorted octahedral coordination sphere is completed by the two pyridine N atoms (N1 and N1') of the two symmetry-related monodentate NA ligands in the axial positions [symmetry code: (i) $-x, -y, -z$] (Fig. 1).

The near equalities of the C1–O1 [1.2526 (17) Å] and C1–O2 [1.2702 (16) Å] bonds in the carboxylate groups indicate delocalized bonding arrangements, rather than localized single and double bonds. The Co–O bond lengths are 2.1104 (11) Å (for water oxygens) and 2.1252 (9) Å (for benzoate oxygens) and the Co–N bond length is 2.1638 (11) Å, close to standard values. The Co1–O2–C1–C2 torsion angle [-163.00 (9)°] causes a slight downward tilt of the ligand.

The dihedral angle between the planar carboxylate group (O1/O2/C1) and the adjacent benzene (C2–C7) ring is

Table 1
Hydrogen-bond geometry (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N2–H21 \cdots O1 ⁱ	0.82 (2)	2.15 (2)	2.935 (2)	159 (2)
N2–H22 \cdots O3 ⁱⁱ	0.85 (2)	2.07 (2)	2.907 (2)	166 (2)
O4–H41 \cdots O1 ⁱⁱⁱ	0.87 (3)	1.79 (3)	2.6230 (17)	160 (3)
O4–H42 \cdots O5	0.84 (2)	2.01 (2)	2.852 (2)	176.4 (19)
O5–H51 \cdots O3	0.82 (3)	2.14 (3)	2.942 (2)	164 (3)
O5–H52 \cdots O2 ^{iv}	0.87 (3)	2.17 (3)	3.0331 (19)	175 (3)

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

29.09 (10)°, while the benzene and pyridine (N1/C9–C13) rings are oriented at a dihedral angle of 88.53 (4)°.

Intramolecular O–H_w⋯O_c (w = water, c = carboxylate) hydrogen bonds (Table 1) link the coordinating water molecules to the TBB anions, enclosing *S*(6) hydrogen-bonding motifs, while intermolecular O–H_w⋯O_w and O–H_w⋯O_{na} (na = nicotinamide) hydrogen bonds link two of the non-coordinating water molecules to the coordinating water molecules and NA anions (Fig. 1).

3. Supramolecular features

In the crystal, O–H_w⋯O_c, N–H_{na}⋯O_c and N–H_{na}⋯O_{na} hydrogen bonds (Table 1) link the molecules, enclosing *R*₂²(8), *R*₂²(10) and *R*₄⁴(12) ring motifs (Fig. 2), forming layers parallel to (001) (Fig. 3).

4. Synthesis and crystallization

The title compound was prepared by the reaction of CoSO₄·7H₂O (1.41 g, 5 mmol) in water (75 ml) and nicotinamide (1.22 g, 10 mmol) in water (25 ml) with sodium 4-*tert*-butylbenzoate (2.00 g, 10 mmol) in water (250 ml). The

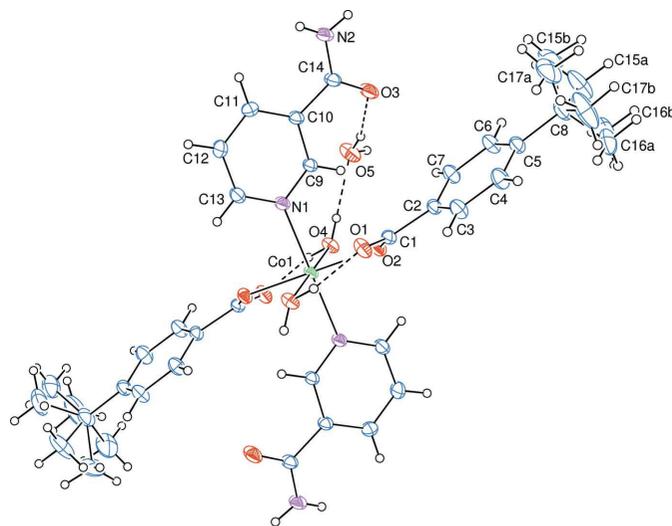
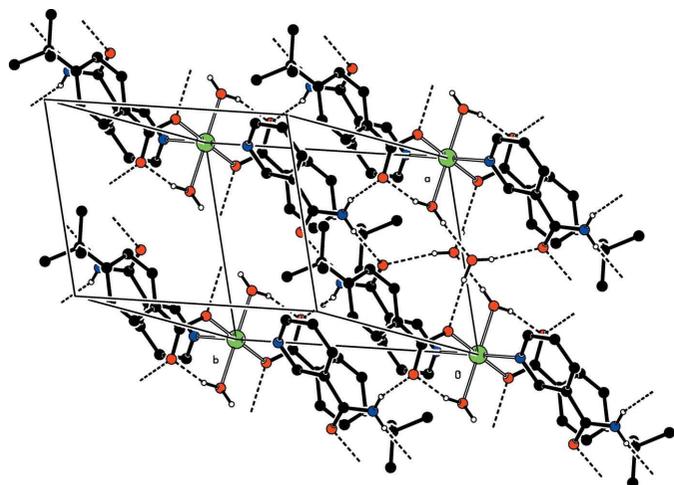


Figure 1
The molecular structure of the title complex with the atom-numbering scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 40% probability level. Intra- and intermolecular O–H⋯O hydrogen bonds are shown as dashed lines.

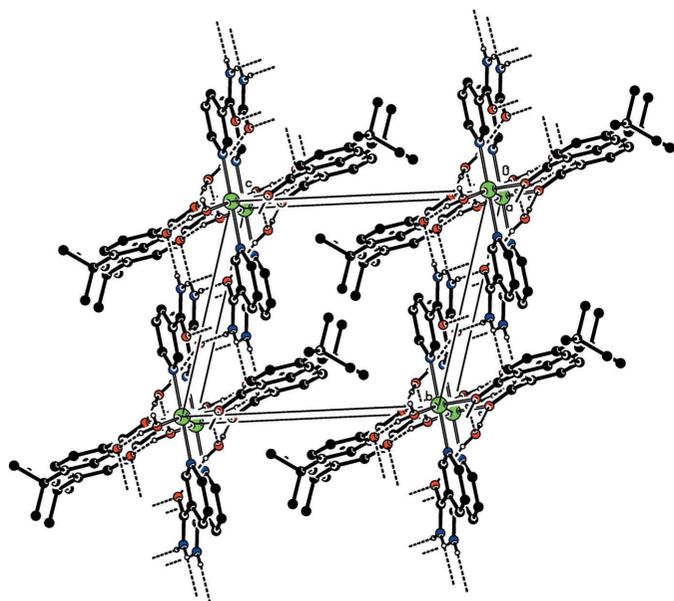

Figure 2

A partial view of the crystal packing of the title compound. Intermolecular $O-H_w \cdots O_w$, $O-H_w \cdots O_{NA}$, $O-H_w \cdots O_c$, $N-H_{NA} \cdots O_c$ and $N-H_{NA} \cdots O_{NA}$ ($w = \text{water}$, $c = \text{carboxylate}$ and $NA = \text{nicotinamide}$) hydrogen bonds, enclosing $R_2^2(8)$, $R_2^2(10)$ and $R_4^1(12)$ ring motifs, are shown as dashed lines (see Table 1). For clarity, only the major disorder component and H atoms involved in hydrogen bonding are shown.

mixture was filtered and set aside to crystallize at ambient temperature for five days, giving pink single crystals.

5. Refinement

Experimental details including the crystal data, data collection and refinement are summarized in Table 2. Atoms H21 and H22 (for NH_2), H41, H42, H51 and H52 (for H_2O) were located in a difference Fourier map and were refined freely.


Figure 3

Part of the crystal structure viewed down $[100]$. Intra- and intermolecular $O-H \cdots O$ and $N-H \cdots O$ hydrogen bonds are shown as dashed lines. For clarity, only the major disorder component and H atoms involved in hydrogen bonding are shown.

Table 2

Experimental details.

Crystal data	
Chemical formula	$[Co(C_{11}H_{13}O_2)_2(C_6H_6N_2O)_2 \cdot (H_2O)_2] \cdot 2H_2O$
M_r	729.69
Crystal system, space group	Triclinic, $P\bar{1}$
Temperature (K)	296
a, b, c (Å)	7.9608 (5), 10.0679 (6), 12.3007 (7)
α, β, γ (°)	72.087 (2), 74.841 (3), 78.660 (3)
V (Å ³)	898.17 (9)
Z	1
Radiation type	Mo $K\alpha$
μ (mm ⁻¹)	0.54
Crystal size (mm)	0.45 × 0.34 × 0.28
Data collection	
Diffractometer	Bruker SMART BREEZE CCD
Absorption correction	Multi-scan (SADABS; Bruker, 2012)
T_{min}, T_{max}	0.80, 0.86
No. of measured, independent and observed [$I > 2\sigma(I)$] reflections	19515, 4491, 4226
R_{int}	0.024
$(\sin \theta/\lambda)_{max}$ (Å ⁻¹)	0.669
Refinement	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.036, 0.101, 1.04
No. of reflections	4491
No. of parameters	276
No. of restraints	156
H-atom treatment	H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement
$\Delta\rho_{max}, \Delta\rho_{min}$ (e Å ⁻³)	0.57, -0.20

Computer programs: APEX2 and SAINT (Bruker, 2012), SHELXS97 (Sheldrick, 2008), SHELXL2014 (Sheldrick, 2015), ORTEP-3 for Windows and WinGX (Farrugia, 2012) and PLATON (Spek, 2009).

The C-bound H atoms were positioned geometrically, with $C-H = 0.93$ and 0.96 Å for aromatic and methyl H atoms, respectively, and constrained to ride on their parent atoms, with $U_{iso}(H) = k \times U_{eq}(C)$, where $k = 1.5$ for methyl H atoms and $k = 1.2$ for aromatic H atoms. During the refinement process the disordered *t*-butyl group atoms were refined with major:minor occupancy ratios of 0.631 (5):0.369 (5).

Acknowledgements

The authors acknowledge the Aksaray University, Science and Technology Application and Research Center, Aksaray, Turkey, for the use of the Bruker SMART BREEZE CCD diffractometer (purchased under grant No. 2010K120480 of the State of Planning Organization).

References

- Adiwidjaja, G., Rossmanith, E. & Küppers, H. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 3079–3083.
- Amiraslanov, I. R., Mamedov, Kh. S., Movsumov, E. M., Musaev, F. N. & Nadzhafov, G. N. (1979). *Zh. Strukt. Khim.* **20**, 1075–1080.
- Antolini, L., Battaglia, L. P., Corradi, A. B., Marcotrigiano, G., Menabue, L., Pellacani, G. C. & Saladini, M. (1982). *Inorg. Chem.* **21**, 1391–1395.
- Antsyshkina, A. S., Chiragov, F. M. & Poray-Koshits, M. A. (1980). *Koord. Khim.* **15**, 1098–1103.

- Aşkın, G. Ş., Necefoğlu, H., Tonbul, A. M., Dilek, N. & Hökelek, T. (2015a). *Acta Cryst.* **E71**, 479–482.
- Aşkın, G. Ş., Necefoğlu, H., Yılmaz Nayir, G., Çatak Çelik, R. & Hökelek, T. (2015b). *Acta Cryst.* **E71**, 561–563.
- Bigoli, F., Braibanti, A., Pellinghelli, M. A. & Tiripicchio, A. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 962–966.
- Bruker (2012). *APEX2, SAINT and SADABS*. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Catterick (néé Drew), J., Hursthouse, M. B., New, D. B. & Thornton, P. (1974). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* pp. 843–844.
- Chen, H. J. & Chen, X. M. (2002). *Inorg. Chim. Acta*, **329**, 13–21.
- Farrugia, L. J. (2012). *J. Appl. Cryst.* **45**, 849–854.
- Hauptmann, R., Kondo, M. & Kitagawa, S. (2000). *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.* **215**, 169–172.
- Hökelek, T., Dal, H., Tercan, B., Özbek, F. E. & Necefoğlu, H. (2009). *Acta Cryst.* **E65**, m466–m467.
- Krishnamachari, K. A. V. R. (1974). *Am. J. Clin. Nutr.* **27**, 108–111.
- Nadzhafov, G. N., Shnulin, A. N. & Mamedov, Kh. S. (1981). *Zh. Strukt. Khim.* **22**, 124–128.
- Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst.* **A64**, 112–122.
- Sheldrick, G. M. (2015). *Acta Cryst.* **C71**, 3–8.
- Shnulin, A. N., Nadzhafov, G. N., Amiraslanov, I. R., Usabaliev, B. T. & Mamedov, Kh. S. (1981). *Koord. Khim.* **7**, 1409–1416.
- Spek, A. L. (2009). *Acta Cryst.* **D65**, 148–155.
- You, K.-S., Arnold, L. J. Jr, Allison, W. S. & Kaplan, N. O. (1978). *Trends Biochem. Sci.* **3**, 265–268.



supporting information

Acta Cryst. (2016). E72, 888-891 [doi:10.1107/S2056989016008689]

Crystal structure of diaquabis(4-*tert*-butylbenzoato- κ O)bis(nicotinamide- κ N¹)cobalt(II) dihydrate

Gülçin Şefiye Aşkın, Hacali Necefoglu, Safiye Özkaya, Raziye Çatak Çelik and Tuncer Hökelek

Computing details

Data collection: *APEX2* (Bruker, 2012); cell refinement: *SAINTE* (Bruker, 2012); data reduction: *SAINTE* (Bruker, 2012); program(s) used to solve structure: *SHELXS97* (Sheldrick, 2008); program(s) used to refine structure: *SHELXL2014* (Sheldrick, 2015); molecular graphics: *ORTEP-3 for Windows* (Farrugia, 2012); software used to prepare material for publication: *WinGX* (Farrugia, 2012) and *PLATON* (Spek, 2009).

Diaquabis(4-*tert*-butylbenzoato- κ O)bis(nicotinamide- κ N¹)cobalt(II) dihydrate

Crystal data

[Co(C₁₁H₁₃O₂)₂(C₆H₆N₂O)₂(H₂O)₂] \cdot 2H₂O

$M_r = 729.69$

Triclinic, $P\bar{1}$

$a = 7.9608$ (5) Å

$b = 10.0679$ (6) Å

$c = 12.3007$ (7) Å

$\alpha = 72.087$ (2)°

$\beta = 74.841$ (3)°

$\gamma = 78.660$ (3)°

$V = 898.17$ (9) Å³

$Z = 1$

$F(000) = 385$

$D_x = 1.349$ Mg m⁻³

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

Cell parameters from 9878 reflections

$\theta = 2.4$ – 28.4 °

$\mu = 0.54$ mm⁻¹

$T = 296$ K

Prism, pink

$0.45 \times 0.34 \times 0.28$ mm

Data collection

Bruker SMART BREEZE CCD
diffractometer

φ and ω scans

Absorption correction: multi-scan
(*SADABS*; Bruker, 2012)

$T_{\min} = 0.80$, $T_{\max} = 0.86$

19515 measured reflections

4491 independent reflections

4226 reflections with $I > 2\sigma(I)$

$R_{\text{int}} = 0.024$

$\theta_{\max} = 28.4$ °, $\theta_{\min} = 1.8$ °

$h = -10 \rightarrow 10$

$k = -13 \rightarrow 13$

$l = -16 \rightarrow 16$

Refinement

Refinement on F^2

Least-squares matrix: full

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.036$

$wR(F^2) = 0.101$

$S = 1.04$

4491 reflections

276 parameters

156 restraints

Hydrogen site location: mixed

H atoms treated by a mixture of independent
and constrained refinement

$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0645P)^2 + 0.2513P]$

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

$(\Delta/\sigma)_{\max} < 0.001$

$\Delta\rho_{\max} = 0.57$ e Å⁻³

$\Delta\rho_{\min} = -0.20$ e Å⁻³

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. Refined as a 2-component inversion twin.

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$	Occ. (<1)
Co1	0.0000	0.0000	0.0000	0.02676 (9)	
O1	-0.15897 (14)	0.14320 (12)	0.21665 (11)	0.0417 (3)	
O2	0.08538 (13)	0.01768 (10)	0.14429 (9)	0.0325 (2)	
O3	0.43372 (17)	0.35986 (12)	-0.03048 (13)	0.0529 (3)	
O4	0.26754 (14)	-0.04949 (12)	-0.07344 (10)	0.0366 (2)	
H41	0.256 (4)	-0.078 (3)	-0.131 (2)	0.074 (8)*	
H42	0.350 (3)	-0.001 (2)	-0.0935 (19)	0.054 (6)*	
O5	0.54025 (18)	0.12406 (16)	-0.13794 (15)	0.0559 (3)	
H51	0.523 (4)	0.181 (3)	-0.100 (2)	0.071 (8)*	
H52	0.645 (4)	0.079 (3)	-0.140 (2)	0.072 (7)*	
N1	0.01589 (15)	0.22272 (12)	-0.07666 (10)	0.0299 (2)	
N2	0.3410 (2)	0.58855 (14)	-0.10004 (14)	0.0436 (3)	
H21	0.269 (3)	0.651 (2)	-0.1300 (18)	0.045 (5)*	
H22	0.419 (3)	0.607 (2)	-0.0731 (18)	0.050 (5)*	
C1	-0.00106 (18)	0.09283 (13)	0.21156 (12)	0.0303 (3)	
C2	0.09212 (18)	0.12971 (14)	0.28796 (12)	0.0303 (3)	
C3	-0.0038 (2)	0.16117 (19)	0.39080 (14)	0.0413 (3)	
H3	-0.1233	0.1536	0.4137	0.050*	
C4	0.0758 (2)	0.2035 (2)	0.45931 (14)	0.0440 (4)	
H4	0.0090	0.2227	0.5283	0.053*	
C5	0.2529 (2)	0.21823 (16)	0.42790 (13)	0.0354 (3)	
C6	0.3480 (2)	0.18731 (19)	0.32456 (14)	0.0420 (3)	
H6	0.4670	0.1966	0.3010	0.050*	
C7	0.2693 (2)	0.14291 (18)	0.25570 (14)	0.0388 (3)	
H7	0.3362	0.1219	0.1874	0.047*	
C8	0.3378 (3)	0.2695 (2)	0.50365 (16)	0.0508 (4)	
C9	0.14714 (17)	0.27411 (13)	-0.06047 (12)	0.0293 (3)	
H9	0.2224	0.2129	-0.0154	0.035*	
C10	0.17772 (17)	0.41344 (13)	-0.10698 (12)	0.0295 (3)	
C11	0.0657 (2)	0.50459 (15)	-0.17403 (14)	0.0401 (3)	
H11	0.0817	0.5989	-0.2066	0.048*	
C12	-0.0706 (2)	0.45268 (17)	-0.19165 (16)	0.0450 (4)	
H12	-0.1478	0.5117	-0.2363	0.054*	
C13	-0.09077 (19)	0.31202 (16)	-0.14208 (14)	0.0369 (3)	
H13	-0.1824	0.2780	-0.1548	0.044*	
C14	0.32848 (19)	0.45316 (15)	-0.07695 (13)	0.0340 (3)	
C15A	0.5284 (5)	0.2569 (7)	0.4716 (4)	0.0837 (17)	0.631 (5)
H15A	0.5709	0.2910	0.5229	0.126*	0.631 (5)

H15B	0.5752	0.1600	0.4785	0.126*	0.631 (5)
H15C	0.5648	0.3115	0.3924	0.126*	0.631 (5)
C16A	0.2846 (6)	0.1834 (5)	0.6339 (3)	0.0748 (12)	0.631 (5)
H16A	0.1591	0.1899	0.6574	0.112*	0.631 (5)
H16B	0.3333	0.0867	0.6420	0.112*	0.631 (5)
H16C	0.3288	0.2208	0.6825	0.112*	0.631 (5)
C17A	0.2534 (7)	0.4241 (4)	0.5014 (5)	0.0908 (16)	0.631 (5)
H17A	0.1279	0.4279	0.5229	0.136*	0.631 (5)
H17B	0.2935	0.4546	0.5558	0.136*	0.631 (5)
H17C	0.2869	0.4845	0.4240	0.136*	0.631 (5)
C15B	0.4753 (14)	0.3681 (10)	0.4200 (7)	0.091 (3)	0.369 (5)
H15D	0.5405	0.3276	0.3578	0.137*	0.369 (5)
H15E	0.4156	0.4587	0.3877	0.137*	0.369 (5)
H15F	0.5542	0.3784	0.4632	0.137*	0.369 (5)
C16B	0.4717 (11)	0.1305 (9)	0.5576 (7)	0.082 (2)	0.369 (5)
H16D	0.5515	0.0987	0.4946	0.122*	0.369 (5)
H16E	0.5368	0.1557	0.6023	0.122*	0.369 (5)
H16F	0.4044	0.0564	0.6073	0.122*	0.369 (5)
C17B	0.2288 (10)	0.3074 (12)	0.5999 (7)	0.090 (3)	0.369 (5)
H17D	0.2967	0.3374	0.6399	0.135*	0.369 (5)
H17E	0.1412	0.3830	0.5747	0.135*	0.369 (5)
H17F	0.1729	0.2281	0.6518	0.135*	0.369 (5)

Atomic displacement parameters (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Co1	0.02694 (14)	0.02236 (13)	0.03728 (15)	-0.00481 (9)	-0.01280 (10)	-0.01105 (10)
O1	0.0366 (5)	0.0437 (6)	0.0567 (6)	0.0021 (4)	-0.0211 (5)	-0.0259 (5)
O2	0.0361 (5)	0.0291 (5)	0.0401 (5)	-0.0013 (4)	-0.0162 (4)	-0.0154 (4)
O3	0.0533 (7)	0.0294 (5)	0.0910 (10)	-0.0043 (5)	-0.0420 (7)	-0.0158 (6)
O4	0.0302 (5)	0.0389 (5)	0.0487 (6)	-0.0064 (4)	-0.0110 (4)	-0.0197 (5)
O5	0.0414 (7)	0.0568 (8)	0.0854 (10)	-0.0030 (6)	-0.0214 (6)	-0.0372 (8)
N1	0.0303 (5)	0.0258 (5)	0.0378 (6)	-0.0059 (4)	-0.0104 (4)	-0.0106 (4)
N2	0.0476 (7)	0.0267 (6)	0.0647 (9)	-0.0104 (5)	-0.0248 (7)	-0.0099 (6)
C1	0.0350 (6)	0.0248 (6)	0.0360 (6)	-0.0051 (5)	-0.0140 (5)	-0.0089 (5)
C2	0.0351 (6)	0.0260 (6)	0.0353 (6)	-0.0028 (5)	-0.0144 (5)	-0.0111 (5)
C3	0.0325 (7)	0.0567 (10)	0.0414 (7)	-0.0098 (6)	-0.0072 (6)	-0.0207 (7)
C4	0.0404 (8)	0.0611 (10)	0.0385 (7)	-0.0075 (7)	-0.0064 (6)	-0.0260 (7)
C5	0.0401 (7)	0.0365 (7)	0.0369 (7)	-0.0065 (6)	-0.0135 (6)	-0.0147 (6)
C6	0.0333 (7)	0.0573 (10)	0.0456 (8)	-0.0113 (6)	-0.0085 (6)	-0.0248 (7)
C7	0.0359 (7)	0.0482 (8)	0.0405 (7)	-0.0050 (6)	-0.0081 (6)	-0.0241 (6)
C8	0.0584 (10)	0.0606 (11)	0.0498 (9)	-0.0158 (8)	-0.0206 (8)	-0.0256 (8)
C9	0.0306 (6)	0.0234 (6)	0.0379 (6)	-0.0043 (5)	-0.0129 (5)	-0.0087 (5)
C10	0.0327 (6)	0.0237 (6)	0.0358 (6)	-0.0055 (5)	-0.0092 (5)	-0.0109 (5)
C11	0.0482 (8)	0.0241 (6)	0.0502 (8)	-0.0063 (6)	-0.0196 (7)	-0.0046 (6)
C12	0.0478 (8)	0.0339 (7)	0.0568 (9)	-0.0013 (6)	-0.0302 (7)	-0.0036 (7)
C13	0.0346 (7)	0.0348 (7)	0.0476 (8)	-0.0063 (5)	-0.0178 (6)	-0.0112 (6)
C14	0.0348 (7)	0.0276 (6)	0.0445 (7)	-0.0075 (5)	-0.0111 (6)	-0.0126 (5)

C15A	0.0529 (18)	0.143 (5)	0.089 (3)	-0.029 (2)	-0.0157 (17)	-0.069 (3)
C16A	0.093 (3)	0.098 (3)	0.0494 (16)	-0.026 (2)	-0.0322 (17)	-0.0201 (17)
C17A	0.129 (4)	0.059 (2)	0.123 (4)	-0.003 (2)	-0.069 (3)	-0.049 (2)
C15B	0.136 (6)	0.098 (5)	0.075 (4)	-0.070 (5)	-0.032 (4)	-0.030 (3)
C16B	0.084 (4)	0.098 (5)	0.084 (4)	-0.007 (3)	-0.053 (4)	-0.029 (3)
C17B	0.077 (4)	0.144 (8)	0.087 (4)	-0.002 (4)	-0.026 (3)	-0.085 (6)

Geometric parameters (\AA , $^\circ$)

Co1—O2	2.1252 (9)	C8—C15B	1.566 (8)
Co1—O2 ⁱ	2.1252 (9)	C8—C16B	1.658 (8)
Co1—O4	2.1104 (11)	C8—C17B	1.382 (7)
Co1—O4 ⁱ	2.1103 (11)	C9—H9	0.9300
Co1—N1	2.1638 (11)	C10—C9	1.3863 (18)
Co1—N1 ⁱ	2.1638 (11)	C10—C11	1.384 (2)
O1—C1	1.2526 (17)	C10—C14	1.4994 (18)
O2—C1	1.2702 (16)	C14—N2	1.3224 (18)
O3—C14	1.2335 (19)	C11—C12	1.383 (2)
O4—H41	0.87 (3)	C11—H11	0.9300
O4—H42	0.84 (2)	C12—H12	0.9300
O5—H51	0.81 (3)	C13—C12	1.382 (2)
O5—H52	0.86 (3)	C13—H13	0.9300
N1—C9	1.3357 (16)	C15A—H15A	0.9600
N1—C13	1.3375 (18)	C15A—H15B	0.9600
N2—H21	0.83 (2)	C15A—H15C	0.9600
N2—H22	0.85 (2)	C16A—H16A	0.9600
C1—C2	1.5028 (17)	C16A—H16B	0.9600
C2—C3	1.389 (2)	C16A—H16C	0.9600
C2—C7	1.383 (2)	C17A—H17A	0.9600
C3—C4	1.379 (2)	C17A—H17B	0.9600
C3—H3	0.9300	C17A—H17C	0.9600
C4—H4	0.9300	C15B—H15D	0.9600
C5—C4	1.386 (2)	C15B—H15E	0.9600
C5—C6	1.390 (2)	C15B—H15F	0.9600
C5—C8	1.534 (2)	C16B—H16D	0.9600
C6—C7	1.389 (2)	C16B—H16E	0.9600
C6—H6	0.9300	C16B—H16F	0.9600
C7—H7	0.9300	C17B—H17D	0.9600
C8—C15A	1.455 (4)	C17B—H17E	0.9600
C8—C16A	1.560 (4)	C17B—H17F	0.9600
C8—C17A	1.564 (4)		
O2 ⁱ —Co1—O2	180.0	C17B—C8—C15B	119.4 (6)
O2—Co1—N1	87.77 (4)	C17B—C8—C16B	105.4 (5)
O2 ⁱ —Co1—N1	92.23 (4)	N1—C9—C10	123.81 (12)
O2—Co1—N1 ⁱ	92.23 (4)	N1—C9—H9	118.1
O2 ⁱ —Co1—N1 ⁱ	87.77 (4)	C10—C9—H9	118.1
O4—Co1—O2	86.55 (4)	C9—C10—C14	116.42 (12)

O4 ⁱ —Co1—O2	93.45 (4)	C11—C10—C9	118.10 (12)
O4—Co1—O2 ⁱ	93.45 (4)	C11—C10—C14	125.46 (12)
O4 ⁱ —Co1—O2 ⁱ	86.55 (4)	C10—C11—H11	120.7
O4 ⁱ —Co1—O4	180.0	C12—C11—C10	118.68 (13)
O4—Co1—N1	91.29 (4)	C12—C11—H11	120.7
O4 ⁱ —Co1—N1	88.71 (4)	C11—C12—H12	120.4
O4—Co1—N1 ⁱ	88.71 (4)	C13—C12—C11	119.21 (14)
O4 ⁱ —Co1—N1 ⁱ	91.29 (4)	C13—C12—H12	120.4
N1 ⁱ —Co1—N1	180.0	N1—C13—C12	122.83 (13)
C1—O2—Co1	123.73 (8)	N1—C13—H13	118.6
Co1—O4—H41	99.1 (18)	C12—C13—H13	118.6
Co1—O4—H42	129.8 (16)	O3—C14—N2	122.61 (14)
H42—O4—H41	112 (2)	O3—C14—C10	119.44 (12)
H51—O5—H52	111 (3)	N2—C14—C10	117.94 (13)
C9—N1—Co1	117.05 (9)	C8—C15A—H15A	109.5
C9—N1—C13	117.36 (12)	C8—C15A—H15B	109.5
C13—N1—Co1	125.54 (9)	C8—C15A—H15C	109.5
C14—N2—H21	122.6 (14)	H15A—C15A—H15B	109.5
C14—N2—H22	115.3 (15)	H15A—C15A—H15C	109.5
H21—N2—H22	122 (2)	H15B—C15A—H15C	109.5
O1—C1—O2	124.68 (12)	C8—C16A—H16A	109.5
O1—C1—C2	116.71 (12)	C8—C16A—H16B	109.5
O2—C1—C2	118.57 (12)	C8—C16A—H16C	109.5
C3—C2—C1	119.37 (13)	H16A—C16A—H16B	109.5
C7—C2—C1	122.20 (13)	H16A—C16A—H16C	109.5
C7—C2—C3	118.28 (12)	H16B—C16A—H16C	109.5
C2—C3—H3	119.6	C8—C17A—H17A	109.5
C4—C3—C2	120.84 (14)	C8—C17A—H17B	109.5
C4—C3—H3	119.6	C8—C17A—H17C	109.5
C3—C4—C5	121.64 (14)	H17A—C17A—H17B	109.5
C3—C4—H4	119.2	H17A—C17A—H17C	109.5
C5—C4—H4	119.2	H17B—C17A—H17C	109.5
C4—C5—C6	117.23 (13)	C8—C15B—H15D	109.5
C4—C5—C8	120.78 (14)	C8—C15B—H15E	109.5
C6—C5—C8	121.97 (14)	C8—C15B—H15F	109.5
C5—C6—H6	119.2	H15D—C15B—H15E	109.5
C7—C6—C5	121.52 (14)	H15D—C15B—H15F	109.5
C7—C6—H6	119.2	H15E—C15B—H15F	109.5
C2—C7—C6	120.48 (13)	C8—C16B—H16D	109.5
C2—C7—H7	119.8	C8—C16B—H16E	109.5
C6—C7—H7	119.8	C8—C16B—H16F	109.5
C5—C8—C16A	109.22 (19)	H16D—C16B—H16E	109.5
C5—C8—C17A	107.8 (2)	H16D—C16B—H16F	109.5
C5—C8—C15B	108.0 (3)	H16E—C16B—H16F	109.5
C5—C8—C16B	104.1 (3)	C8—C17B—H17D	109.5
C15A—C8—C5	114.7 (2)	C8—C17B—H17E	109.5
C15A—C8—C16A	107.7 (3)	C8—C17B—H17F	109.5
C15A—C8—C17A	112.0 (3)	H17D—C17B—H17E	109.5

C16A—C8—C17A	104.9 (3)	H17D—C17B—H17F	109.5
C15B—C8—C16B	100.0 (6)	H17E—C17B—H17F	109.5
C17B—C8—C5	117.3 (3)		
Co1—O2—C1—O1	14.57 (19)	C4—C5—C8—C17A	-64.5 (3)
Co1—O2—C1—C2	-163.00 (9)	C4—C5—C8—C15B	-142.0 (5)
Co1—N1—C9—C10	178.01 (10)	C4—C5—C8—C16B	112.4 (4)
C13—N1—C9—C10	0.2 (2)	C4—C5—C8—C17B	-3.5 (6)
Co1—N1—C13—C12	-177.98 (13)	C6—C5—C8—C15A	-11.4 (4)
C9—N1—C13—C12	-0.4 (2)	C6—C5—C8—C16A	-132.3 (3)
O1—C1—C2—C3	27.3 (2)	C6—C5—C8—C17A	114.2 (3)
O1—C1—C2—C7	-148.24 (15)	C6—C5—C8—C15B	36.7 (5)
O2—C1—C2—C3	-154.98 (14)	C6—C5—C8—C16B	-68.9 (4)
O2—C1—C2—C7	29.5 (2)	C6—C5—C8—C17B	175.2 (6)
C1—C2—C3—C4	-176.12 (15)	C5—C6—C7—C2	0.7 (3)
C7—C2—C3—C4	-0.4 (2)	C11—C10—C9—N1	0.0 (2)
C1—C2—C7—C6	175.20 (15)	C14—C10—C9—N1	178.41 (13)
C3—C2—C7—C6	-0.4 (2)	C9—C10—C11—C12	-0.1 (2)
C2—C3—C4—C5	0.9 (3)	C14—C10—C11—C12	-178.35 (15)
C6—C5—C4—C3	-0.5 (3)	C9—C10—C14—O3	11.8 (2)
C8—C5—C4—C3	178.25 (17)	C9—C10—C14—N2	-167.08 (14)
C4—C5—C6—C7	-0.3 (3)	C11—C10—C14—O3	-169.96 (16)
C8—C5—C6—C7	-179.05 (17)	C11—C10—C14—N2	11.2 (2)
C4—C5—C8—C15A	169.9 (3)	C10—C11—C12—C13	0.0 (3)
C4—C5—C8—C16A	49.0 (3)	N1—C13—C12—C11	0.3 (3)

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 ⁱⁱ	0.82 (2)	2.15 (2)	2.935 (2)	159 (2)
N2—H22 \cdots O3 ⁱⁱⁱ	0.85 (2)	2.07 (2)	2.907 (2)	166 (2)
O4—H41 \cdots O1 ⁱ	0.87 (3)	1.79 (3)	2.6230 (17)	160 (3)
O4—H42 \cdots O5	0.84 (2)	2.01 (2)	2.852 (2)	176.4 (19)
O5—H51 \cdots O3	0.82 (3)	2.14 (3)	2.942 (2)	164 (3)
O5—H52 \cdots O2 ^{iv}	0.87 (3)	2.17 (3)	3.0331 (19)	175 (3)

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

ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı: Gülçin Şefiye Aşkın

Doğum Yeri: Muş

Medeni Hali: Bekar

E-posta: gulcin.askin@hacettepe.edu.tr

Adresi: Eryaman mah. 6. Etap 275. Sokak Atakent 2 Cumhuriyet Sitesi 2E Blok Daire No: 22 Etimesgut/Ankara

Eğitim

Lise: Selçuklu Anadolu Lisesi

Lisans: Ankara Üniversitesi

Yüksek Lisans: Hacettepe Üniversitesi

Yabancı Dil ve Düzeyi

İngilizce – İleri, İspanyolca – Orta (B2), Almanca – Başlangıç (A1)

İş Deneyimi

Türkiye Atom Enerji Kurumu(TAEK) – Teknoloji Departmanı – Malzeme Birimi, Ankara / 2010 (Staj)

Hacettepe Üniversitesi – Süperiletken ve Nanoteknoloji Grubu(SNTG) / Haziran – Eylül 2013

Deneyim Alanları

X-ışınları kullanılarak uygulanan analiz yöntemleri.

Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi

Bu tez çalışması projelendirilmemiştir.

Tezden Üretilmiş Yayınlar

- Aşkın G. Ş., Çelik F., Dilek N., Necefoğlu H. ve Hökelek T., Crystal structure of catena -poly[[diaquabis(4-formylbenzoato- κ O¹)cobalt(II)]- μ -pyrazine- κ^2 N:N'], Acta Cryst. (2015). E71, 339–341
- Aşkın G. Ş., Çelik F., Dilek N., Necefoğlu H. ve Hökelek T., Crystal structure of catena -poly[[aquabis(4-formylbenzoato)- κ^2 O¹,O^{1'}; κ O¹-zinc]- μ -pyrazine- κ^2 N:N'], Acta Cryst. (2015). E71, 402–405
- Aşkın G. Ş., Necefoğlu H., Tonbul A. M., Dilek N. ve Hökelek T., Crystal structure of poly[bis(μ -nicotinamide- κ^2 N¹:O)bis(μ -4-nitrobenzoato- κ^2 O¹:O^{1'})zinc], Acta Cryst. (2015). E71, 479–482
- Aşkın G. Ş., Necefoğlu H., Nayir G. Y., Çelik R. Ç. ve Hökelek T., Crystal structure of trans-diaquabis(4-cyanobenzoato- κ O)bis-(nicotinamide- κ N¹) cobalt(II), Acta Cryst. (2015). E71, 561–563

- Aşkın G. Ş., Necefoğlu H., Nayir G. Y., Çelik R. Ç. ve Hökelek T., Crystal structure of triqua(4-cyanobenzoato- $\kappa^2\text{O},\text{O}'$)(nicotinamide- κN^1)zinc 4-cyanobenzoate, Acta Cryst. (2015). E71, 684–686
- Aşkın G. Ş., Necefoğlu H., Tonbul A. M., Dilek N. ve Hökelek T., Crystal structure of *trans*-diaquabis(nikotinamit- κN^1) bis(4-nitrobenzoat- κO)manganez(II), Acta Cryst. (2016). E72, 656–658
- Aşkın G. Ş., Necefoğlu H., Özkaya S., Çelik R. Ç. ve Hökelek T., Crystal structure of diaquabis(4-*tert*-butylbenzoat- κO)bis(nikotinamit- κN^1)kobalt(II) dihidrat, Acta Cryst. (2016). E72, 888–891

Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu ile Katıldığı Toplantılar

CRYSTR2015: Second Balkan School on Fundamental Crystallography and Workshop on Magnetic Symmetry (13-19 July 2015, Hacettepe University and Istanbul Technical University, poster sunumu)





HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS/DOKTORA TEZ ÇALIŞMASI ORJİNALLİK RAPORU

HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ

Fizik Mühendisliği ANABİLİM DALI BAŞKANLIĞI'NA

Tarih: 31/01/2017

Tez Başlığı / Konusu: Nikotinamid ve/veya Benzotriazol Ligandları İçeren
Bazı Co(III), Zn(II) ve Mn(II) Komplekslerinin Kritik Yapı Analizi

Yukarıda başlığı/konusu gösterilen tez çalışmamın a) Kapak sayfası, b) Giriş, c) Ana bölümler d) Sonuç ve e) Kaynakça kısımlarından oluşan toplam 60 sayfalık kısmına ilişkin, 30/01/2017 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından Turnitin adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 14 'tür.

Uygulanan filtrelemeler:

- 1- Kaynakça hariç
- 2- Alıntılar hariç/dâhil
- 3- 5 kelimeden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Çalışması Orjinallik Raporu Alınması ve Kullanılması Uygulama Esasları'nı inceledim ve bu Uygulama Esasları'nda belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini saygılarımla arz ederim.

Tarih ve İmza

Adı Soyadı: Gülçin Sefiye Askin
Öğrenci No: N12227468
Anabilim Dalı: Fizik Mühendisliği
Programı: Tezli Yüksek Lisans
Statüsü: Y.Lisans Doktora Bütünleşik Dr.

31/01/2017

DANIŞMAN ONAYI

UYGUNDUR.

Prof. Dr. Tuncer Hokelek

(Unvan, Ad Soyad, İmza)