

**T.C.  
HİTİT ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BAZI GEÇİŞ METAL KATYONLARININ KUMARİN/*p*-  
KUMARİK ASİT İÇEREN KARIŞIK LİGANDLI  
KOMPLEKSLERİN SENTEZİ, YAPISAL  
KARAKTERİZASYONU VE BİYOLOJİK  
AKTİFLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**Sineray KOÇ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

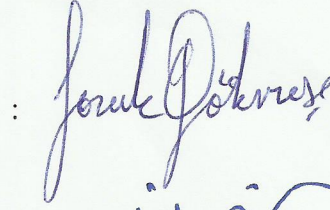
**DANIŞMAN**

**Doç. Dr. Dursun Ali KÖSE**

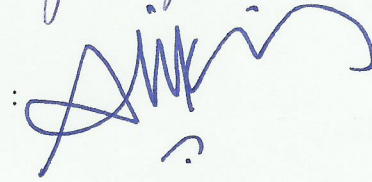
**KASIM 2014  
ÇORUM**

Sineray KOÇ tarafından hazırlanan “Bazı geçiş metal katyonlarının Kumarin/p-Kumarik asit içeren karışık ligandlı komplekslerin sentezi, yapısal karakterizasyonu ve biyolojik aktifliklerinin incelenmesi” adlı tez çalışması 19.11.2014 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

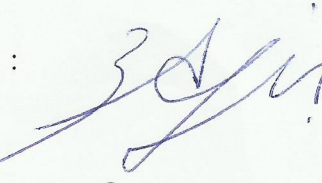
Doç. Dr. Faruk GÖKMEŞE

: 

Doç. Dr. Dursun Ali KÖSE

: 

Yrd. Doç. Dr. Ayşin Zülfikaroğlu

: 


Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun 25/11/2014 tarih ve 2014/01 sayılı kararı ile Sineray KOÇ’ un Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans derecesi alması onanmıştır.

  
Prof. Dr. Ali KILIÇARSLAN

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

## TEZ BEYANI

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını beyan ederim.

  
Sineray KOÇ

**BAZI GEÇİŞ METAL KATYONLARININ KUMARİN/*p*-KUMARİK ASİT  
İÇEREN KARIŞIK LİGANDLI KOMPLEKSLERİN SENTEZİ, YAPISAL  
KARAKTERİZASYONU VE BİYOLOJİK AKTİFLİKLERİNİN  
İNCELENMESİ**

Sineray KOÇ

HİTİT ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

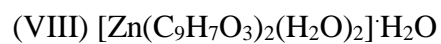
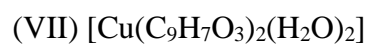
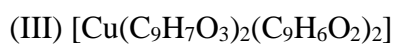
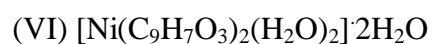
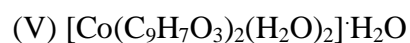
Kasım 2014

**ÖZET**

Kumarin ve türevleri yararlı biyolojik aktivite gösteren doğal bileşiklerin önemli bir sınıfını oluştururlar. Antibakteriyel, antikanserojenik, antifungal, antikoagülan, damar genişletici ve etkin floresan verme gibi birçok özellikleri bakımından dikkate değerdirler.

Kumarik asit bitkilerin rengini, kokusunu ve tatlarını veren fenolik asit sınıfı üyesidir. Bu bileşikler doğal antioksidan, mide kanserine yararlı, strese karşı koruma gibi birçok önemli etkiye sahiptir.

Yapılan bu çalışmada, kobalt(II), nikel(II), bakır(II), çinko(II) geçiş metallerinin *p*-kumarik asit ve kumarin/*p*-kumarik asit içeren tek ve karışık ligandlı kompleksleri sentezlenerek yapıları aydınlatılmaya çalışıldı. Ayrıca yapısal karakterizasyon çalışmaları tamamlanan moleküllerin biyolojik aktivasyon çalışmaları hücre kültürü ortamında yapıldı. Yapılan karakterizasyon sonuçlarına bağlı olarak komplekslerin molekül formülleri aşağıdaki gibi olduğu düşünülmektedir:



Komplekslerin metal:ligand oranının yapılan çalışmalar sonucunda 1:2 oldukları bulunmuştur. IV ve VIII. kompleksleri diamagnetik olup diğer kompleksler paramanyetikdir. Manyetik moment verileri ve elektronik spektrum sonuçlarına göre komplekslerin koordinasyon çevrelerinin oktahedral olduğu düşünülmektedir.

**Anahtar Kelimeler:** Biyolojik aktivite, kumarin, karışık ligand, kumarik asit, metal kompleksler, spektroskopik yöntemler.

**SYNTHESIS, STRUCTURAL CHARACTERIZATION AND BIOLOGICAL  
APPLICATION OF MIXED LIGANDS COMPLEXES OF COUMARIN/*p*-  
COUMARIC ACID WITH SOME TRANSITION METAL CATIONS**

Sineray KOÇ

HITIT UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

November 2014

**ABSTRACT**

Coumarin and derivatives are important class of natural compounds having biological activities. These compounds have many effects such as antibacterial, anticarcinogenic, antifungal, anticoagulant and making active fluorescent.

Coumaric acid is a member of phenolic acids. This compound in plants color, smell and taste is provided. These compounds have many significant impact such as natural antioxidant, beneficial to stomach cancer and protection against stres.

In this study, eight new complexes of *p*-coumaric acid/coumarin mixed ligand with Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) transition metal were synthesized and the structures of these new complexes were determined. In addition, structural characterization studies completed of molecules of biological activation studies were performed in cell culture medium. Molecular formulas of the obtained complex are as follows:

- |  |   |
|--|---|
| (I) $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  | (V) $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$    |
| (II) $[\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | (VI) $[\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  |
| (III) $[\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2)_2]$  | (VII) $[\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$                           |
| (IV) $[\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | (VIII) $[\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ |

The rates of metal: *p*-coumaric acid: coumarin in complexes were found as 1:2:2. Complexes IV and VIII are diamagnetic, and the other complexes are paramagnetic. According to BM data and result of electronic spectra, the geometry for all of complexes has thought to be octahedral coordination around the metal ions.

**Keywords:** Biological activity, coumarin, mixed ligand, coumaric acid, metal complexes, spectroscopic methods.

## TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım süresince benden bilgi ve deneyimlerini esirgemeyen ve yardımları ile destek olan değerli hocam Sayın Doç. Dr. Dursun Ali KÖSE'ye teşekkür ederim.

Tezimin biyolojik aktivite çalışmalarının yapılmasına yardımcı olan Sayın Yrd. Doç. Dr. Emre AVCI, yüksek lisans öğrencileri Merve GELDİ ve Sevil UZELİ'ye; sorularıma her zaman yanıt veren Arş. Gör. Ömer YURDAKUL'a; birçok konuda yardımcı olan sevgili arkadaşlarım yüksek lisans öğrencileri Tuğrul YILDIRIM ve Ümit SIZIR'a katkılarından dolayı teşekkür ederim. Tanıştığımız günden beri fikirleri ve yardımlarıyla hep yanımda olan sevgili arkadaşlarım Öğr. Gör. Aliye KAŞARCI HAKAN ve eşi Arş. Gör. Mehmet Tolgahan HAKAN'a sabırları ve beni ailelerinden biri gibi görmelerinden dolayı çok teşekkür ederim.

Hitit Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) birimine FEF19004.13.002 nolu projeye verdikleri destekten dolayı teşekkür ederim.

Maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen ve bugünlere gelmemde çok büyük emeğe sahip, her zaman her konuda yanımda olan anneme ve babama sonsuz teşekkürler.



## İÇİNDEKİLER

	<b>Sayfa</b>
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ÇİZELGE DİZİNİ.....	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
RESİMLER DİZİNİ.....	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xvi
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	3
2.1. Kumarin.....	3
2.1.1. Kumarinlerin sınıflandırılması.....	4
2.1.2. Kumarinlerin biyolojik ve fizyolojik aktiviteleri.....	8
2.2. Fenolik Bileşikler.....	9
2.2.1. Fenolik asitler.....	10
2.2.2. Flavonoidler.....	11
2.2.3. Çalışmada kullanılan fenolik bileşik.....	12
2.2.4. Fenolik bileşiklerin biyolojik ve fiziksel aktiviteleri.....	13
2.3. Geçiş Metalleri.....	14
2.4. Kumarin ve <i>p</i> -Kumarik Asit ile Yapılan Çalışmalar.....	15
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	22
3.1. Sentez.....	22

**Sayfa**

3.2. Yöntem .....	23
3.2.1. Elemental analiz .....	23
3.2.2. Infrared spektroskopisi .....	23
3.2.3. Manyetik ölçümler.....	24
3.2.4. Erime noktası tayini.....	25
3.2.5. Termik analiz.....	25
3.2.6. Ultraviyole - görünür bölge spektroskopisi .....	27
3.2.7. Biyolojik uygulamaları .....	27
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA .....	29
4.1. Elemental Analiz .....	29
4.2. Infrared Spektroskopisi.....	30
4.3. Manyetik Moment .....	37
4.4. Erime Noktası .....	38
4.5. Termal Analiz .....	38
4.6. Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi .....	49
4.7. Biyolojik Uygulamaları .....	53
5. SONUÇ VE ÖNERİLER .....	56
KAYNAKLAR.....	66
ÖZGEÇMİŞ.....	71

**ÇİZELGE DİZİNİ**

<b>Çizelge</b>	<b>Sayfa</b>
Çizelge 4.1. Komplekslerin elemental analiz verileri.....	29
Çizelge 4.2. Karışık ligandlı komplekslerin IR spektrum pikleri.....	35
Çizelge 4.3. <i>p</i> -kumarik asit içeren komplekslerin IR spektrum pikleri .....	36
Çizelge 4.4. Komplekslerin manyetik ölçüm verileri .....	37
Çizelge 4.5. Komplekslerin erime noktaları.....	38
Çizelge 4.6. Karışık ligandlı komplekslerin termal analiz verileri .....	43
Çizelge 4.7. <i>p</i> -kumarik asit ligandlı komplekslerin termal analiz verileri.....	48
Çizelge 4.8. Sentezlenen komplekslerin invitro antimikrobiyal aktivitesi .....	54
Çizelge 4.9. Sentezlenen komplekslerin toplam antioksidan aktivite sonuçları .....	54

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Kumarinin yapısı.....	1
Şekil 2.1. $\alpha$ -piron, $\gamma$ -piron ve kumarin yapıları .....	3
Şekil 2.2. Basit Kumarinler .....	4
Şekil 2.3. Furanokumarinler .....	5
Şekil 2.4. Piranokumarinler.....	6
Şekil 2.5. Piron halkasında hidroksil grubu taşıyan kumarinler.....	7
Şekil 2.6. Dimerkumarinler .....	7
Şekil 2.7. Basit fenoller.....	10
Şekil 2.8. Bazı fenolik asit yapıları.....	11
Şekil 2.9. Flavonoidlerin genel yapısı.....	12
Şekil 2.10. Flavon ve Flavonol genel yapısı .....	12
Şekil 2.11. <i>p</i> -kumarik asit ve izomerleri .....	13
Şekil 2.12. Perkin reaksiyonuyla kumarin sentezi.....	16
Şekil 2.13. Pechmann reaksiyonuyla 4-sübstitüe kumarin sentezi.....	17
Şekil 2.14. Sentezlenen komplekslerin önerilen yapısal formülleri .....	18
Şekil 2.15. Schiff baz kompleksleri için önerilen yapı .....	19
Şekil 2.16. Sentezlenen komplekslerin yapısal formülü .....	20
Şekil 4.1. Kumarinin IR spektrumu .....	30
Şekil 4.2. <i>p</i> -Kumarik asidin IR spektrumu.....	30
Şekil 4.3. $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2].4\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait IR spektrumu .....	31
Şekil 4.4. $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2].\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait IR spektrumu .....	31
Şekil 4.5. $[\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2].6\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait IR spektrumu .....	32

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 4.6. $[\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait IR spektrumu.....	32
Şekil 4.7. $[\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2)_2]$ kompleksine ait IR spektrumu .....	33
Şekil 4.8. $[\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksine ait IR spektrumu .....	33
Şekil 4.9. $[\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait IR spektrumu .....	34
Şekil 4.10. $[\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait IR spektrumu.....	34
Şekil 4.11. $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin termal analiz eğrileri.....	39
Şekil 4.12. $[\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin termal analiz eğrileri.....	40
Şekil 4.13. $[\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2)_2]$ kompleksinin termal analiz eğrileri .....	41
Şekil 4.14. $[\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin termal analiz eğrileri.....	42
Şekil 4.15. $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait termal analiz eğrileri .....	44
Şekil 4.16. $[\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait termal analiz eğrileri .....	45
Şekil 4.17. $[\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksine ait termal analiz eğrileri .....	46
Şekil 4.18. $[\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait termal analiz eğrileri.....	47
Şekil 4.19. $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait UV-vis spektrumu .....	49
Şekil 4.20. $[\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait UV-vis spektrumu .....	50
Şekil 4.21. $[\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2)_2]$ kompleksine ait UV-vis spektrumu.....	50
Şekil 4.22. $[\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait UV-vis spektrumu .....	51
Şekil 4.23. $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait UV-vis spektrumu.....	51
Şekil 4.24. $[\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait UV-vis spektrumu.....	52
Şekil 4.25. $[\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksine ait UV-vis spektrumu.....	52

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 4.26. $[\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait UV-vis spektrumu .....	53
Şekil 5.1. $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin muhtemel açık yapı formülü .....	60
Şekil 5.2. $[\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin muhtemel açık yapı formülü .....	61
Şekil 5.3. $[\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2)_2]$ kompleksinin muhtemel açık yapı formülü .....	61
Şekil 5.4. $[\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin muhtemel açık yapı formülü .....	62
Şekil 5.5. $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin muhtemel açık yapı formülü .....	62
Şekil 5.6. $[\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin muhtemel açık yapı formülü .....	63
Şekil 5.7. $[\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin muhtemel açık yapı formülü .....	63
Şekil 5.8. $[\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin muhtemel açık yapı formülü .....	64

**RESİMLER DİZİNİ**

<b>Resim</b>	<b>Sayfa</b>
Resim 4.1. Cu <sup>II</sup> (VII) kompleksinin bazı mikroorganizmalar üzerindeki etkisi.....	55
Resim 4.2. Zn <sup>II</sup> (IV) kompleksinin bazı mikroorganizmalar üzerindeki etkisi .....	55

## SİMGELER VE KISALTMALAR

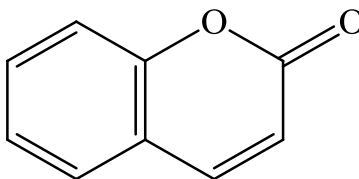
Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

<b>Simgeler</b>	<b>Açıklama</b>
$\mu$	Manyetik moment
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derece
$\phi$	Çözelti
<b>g</b>	Gaz
<b>k</b>	Katı
<b>nm</b>	Nanometre
<i>p-</i>	Para konumu
<b>Kısaltmalar</b>	<b>Açıklama</b>
<b>asym</b>	Asimetrik
<b>BM</b>	Bohr Magnetonu
<b>cou</b>	Kumarin
<b>DTA</b>	Diferansiyel Termal Analiz
<b>DTG</b>	Derivativ Termogravimetri
<b>EtOH</b>	Etanol
<b>IR</b>	Infrared spektroskopisi
<b>NMR</b>	Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
<b>pca</b>	<i>p</i> -kumarik asit
<b>sym</b>	Simetrik
<b>UV-Vis</b>	Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi



## 1. GİRİŞ

İlk kimyasal sentezi 1868' de Perkin tarafından yapılan kumarin (Çamur, 2005), benzopironlar olarak bilinen bileşik grubuna aittir (Anonim, 2013a). Bir piron halkasına bağlı benzen halkasından oluşur (Çamur, 2005). Kumarinin IUPAC ismi *2H-kromen-2-on*' dur.



Şekil 1.1. Kumarinin yapısı

Yukarıda açık formülü verilen bileşiğin kapalı formülü  $C_9H_6O_2$  olup molekül ağırlığı 146,14 g/mol'dür. Bileşiğin erime noktası 65-71 °C arasında değişmektedir (Anonim, 2013a).

Kumarin ve türevleri doğada yaygın olarak bulunurlar. Birçok doğal ve sentetik kumarin türevleri kimya, biyoloji, tıp ve fizik alanında farklı uygulamalar da kullanılırlar. Kumarin ve türevleri gıda, parfüm, kozmetik ve ilaç alanlarında (Angelescu ve ark., 2006), böcek ilaçlarının ve optik parlaticıların hazırlanmasında, floresans yayımında, lazer boyalarında, optoelektronik materyal alanında vs. çok geniş bir alanda kullanılırlar. Ayrıca geniş bir fizyolojik aktiviteye sahiptir. Bu nedenle kumarin ve türevlerinin sentezi çok ilgi çeker (Kaholek ve Hrdlovic, 1997; Bose ve ark., 2002; Çamur, 2005).

Bu bileşiğin *p*-kumarik asit ile karışık ligandlı, metal merkezli komplekslerinin sentezlenmesi bugüne kadar çalışılmamış olmasından dolayı çalışmanın önemi artmıştır. Çünkü kumarin ve diğer ligandlar geniş bir fizyolojik ve biyolojik etkiye sahiptirler ve bu yüzden tıbbi inorganik kimya için önemli yer tutarlar. Ayrıca bu ligandların metal kompleksleri daha aktif biyolojik etkiye sahiptirler.

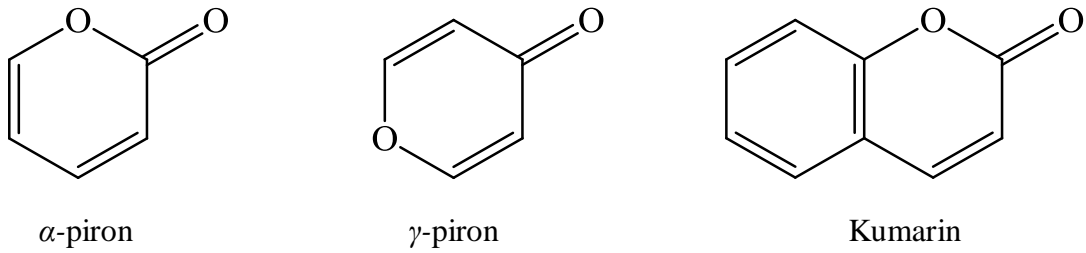
Bu bilgilerden yola çıkılarak bu çalışmada  $Co^{II}$ ,  $Ni^{II}$ ,  $Cu^{II}$  ve  $Zn^{II}$  geçiş metallerinin kumarin/*p*-kumarik asit karışık ligandlı komplekslerinin sentezlenmesi amaçlanmıştır. Ayrıca  $Co^{II}$ ,  $Ni^{II}$ ,  $Cu^{II}$  ve  $Zn^{II}$  metallerinin *p*-kumarik asit ligandlı kompleksleri de

sentezlenmiştir. Sentezlenen komplekslerin yapıları elemental analiz, IR ve UV-Vis spektroskopik yöntemleri, termal analiz (TG/DTA), manyetik süssebtibilite tayini ve erime noktası tayini yöntemleriyle aydınlatılmaya çalışılmıştır.

## 2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

### 2.1. Kumarin

Kumarinler bir oksijen atomu ve beş  $sp^2$  hibrit karbonları içeren altı üyeli heterosiklik halkaya bağlı benzen halkasından oluşur. Oksijen atomunun pozisyonuna göre  $\alpha$ - ve  $\gamma$ - pironlar mevcuttur. Kumarinler benzo- $\alpha$ -pironlardır (Çamur, 2005).



Şekil 2.1.  $\alpha$ -piron,  $\gamma$ -piron ve kumarin yapıları

Kumarin, Vogel tarafından, 1822'de, Tonka baklası (*Semen Tonca*) adı verilen drogtan izole edilmiştir. Drog, Güney Amerika'da yetişen *Fabaceae* familyasından *Dipteryx odorata* (*coumarouna odorata*) isimli ağacın kurutulmuş hoş kokulu tohumlarıdır (Çamur, 2005). Kumarinler, bitkiler aleminin genelinde bulunan bileşiklerin geniş bir sınıfını oluşturmaktadır (Refat ve ark., 2009). Örneğin; tonka baklası, lavanta, tatlı yonca otu ve meyan kökü gibi çeşitli bitkilerde; çilek, kiraz, kayısı ve tarçın gibi yiyeceklerde bulunmaktadır (Çamur, 2005). Kumarin renksiz olmasına rağmen bazı türevleri renk ve yoğun bir floresan özelliği sergilemektedir. Aynı zamanda bu tip kumarinlerin güneş enerjisi ve lazerlerde de kullanışlı olduğu bilinmektedir (Alghool, 2010).

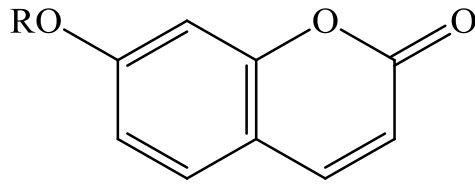
Kumarin ailesi üyelerinin yüzlerce çeşit bitki ve mikroorganizmalardan izole edilmiş olması, bu bileşiğin adlandırılmasında problemlere neden olmaktadır. Birçok kumarin izole edildiği bitkinin Latince ismiyle veya bitkinin yetiştiği yere ait isimle adlandırılmaktadır. Bu durum aynı bileşiğin çeşitli isimlere sahip olmasıyla sonuçlanır. Örneğin, 7-hidroksikumarin; *umbelliferone*, *skimmetin* ve *hydrangin* olarak da bilinmektedir (Çamur, 2005).

### 2.1.1. Kumarinlerin sınıflandırılması

Kumarinleri beş ana başlıkta sınıflandırabiliriz: Basit kumarinler, furanokumarinler, pironokumarinler, piron halkasında süstitüent taşıyan kumarinler ve dimerkumarinlerdir.

#### Basit Kumarinler

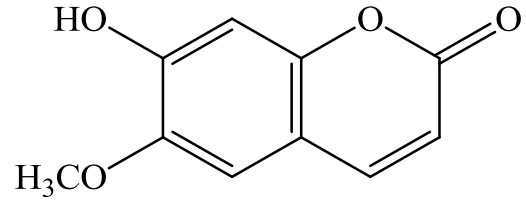
Kumarin ailesinin bu üyeleri ana bileşiğin hidroksilli, alkoksili ve alkilli türevleridir. Kumarin halkasına değişik süstitüentlerin bağlanmasıyla mono-, di-, tri- süstitüe kumarinler meydana gelir (Çamur, 2005).



R: H ise 7-hidroksikumarin

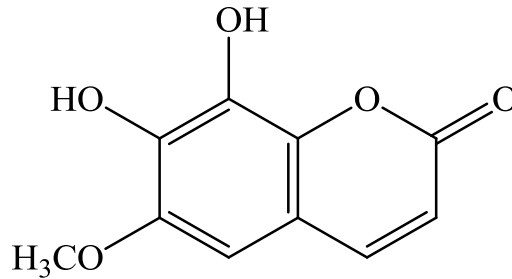
R: CH<sub>3</sub> ise 7-metoksikumarin

Mono-süstitüe kumarin



7-hidroksi-6-metoksikumarin

Di-süstitüe kumarin



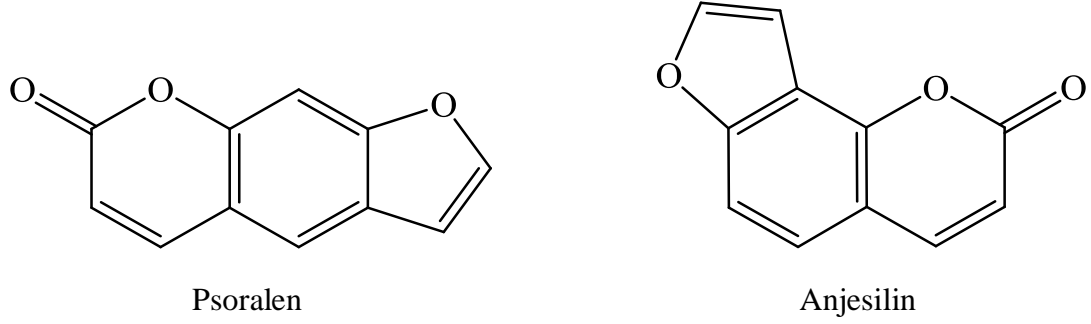
Fraksetin

Tri-süstitüe kumarin

**Şekil 2.2.** Basit Kumarinler

### Furanokumarinler

Bu bileşikler kumarine beş üyeli furan halkasının bağlanmasıyla oluşur. Bu grubun üyeleri lineer furanokumarin olan psoralen veya onun daha kararlı açısall izomeri anjesilindir (Çamur, 2005).

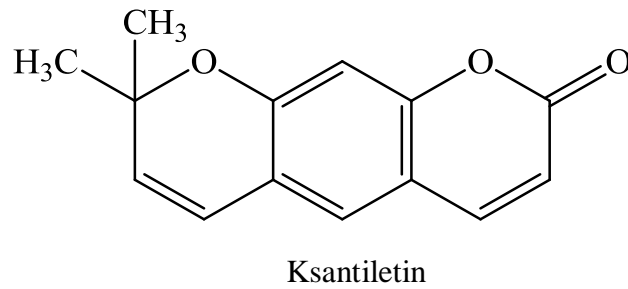


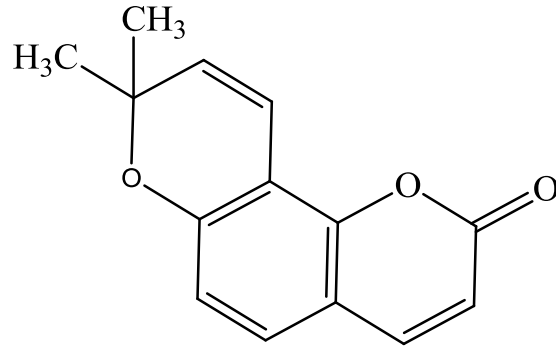
**Şekil 2.3.** Furanokumarinler

Furanokumarinler çeşitli ilginç biyolojik aktivitelere sahiptir (analjezik, antibakteriyel, antiviral, antikoagulan). Ayrıca furanokumarinlerin fotosensitizing etkisi (ışığa karşı hassaslık) de bilinmektedir (Abdel-Kader, 2003).

### Piranokumarinler

Bu grubun üyeleri, furanokumarinlerin analoglarıdır ve altı üyeli bir halka içerirler. Furanokumarinler gibi lineer ve açısall çeşitleri mevcuttur.

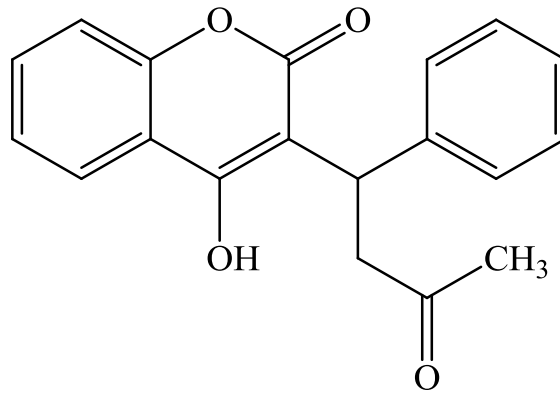




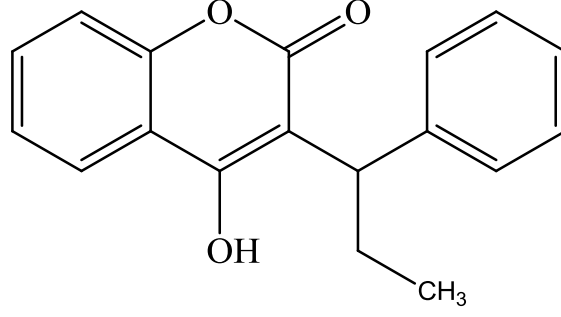
Seselin

**Şekil 2.4.** PiranokumarinlerPiron halkasında süstitüent taşıyan kumarinler

Piron halkasına bağlı olan 4-hidroksi grubu içeren sentetik bileşik warfarin, kan sulandırıcı olarak insanlarda düşük dozlarda kullanılır. 4-hidroksi grubu içeren diğer bir kumarin olan Fenprokumonun antiviral aktiviteye sahip olduğu ve AIDS'e neden olan virüsün olgunlaşmasından sorumlu HIV-1 proteaza engel olduğu bulunmuştur (Thimons ve ark., 1998).



Warfarin



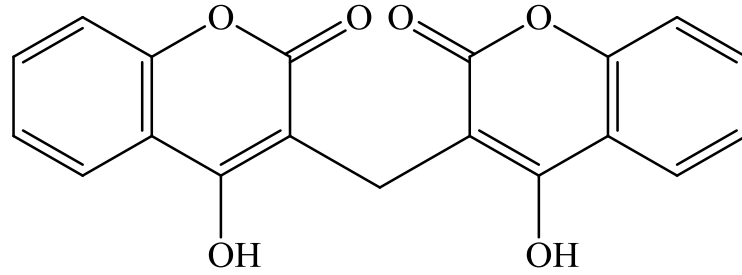
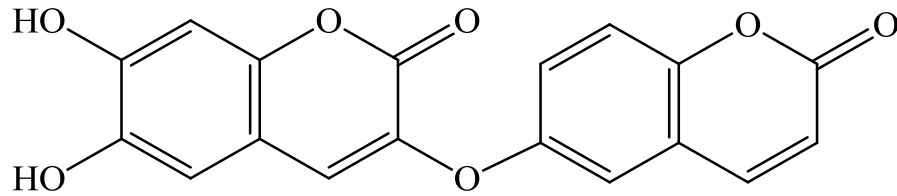
Fenprokumon

**Şekil 2.5.** Piron halkasında hidroksil grubu taşıyan kumarinler

Ayrıca piron halkasında alkil veya aril gruplar taşıyan kumarin bileşikleri de bulunmaktadır. Örneğin; kumarokumarinler (*kumestanlar*), benzokumarinler.

Dimerkumarinler

Demetildafnoretin ve dikumarol gibi biskumarinler iki kumarin biriminin birbirine bağlanmasıyla oluşur (Çamur, 2005).

Bishidroksikumarin (*Dikumarol*)

Dimetildafronetin

**Şekil 2.6.** Dimerkumarinler

### 2.1.2. Kumarinlerin biyolojik ve fizyolojik aktiviteleri

Kumarinlerin hem doğal olarak oluşan hem de sentetik türevleri antikoagülan, spazmolitik ve bakteriyostatik ajanlar olarak yaygın bir uygulama alanı bulunmaktadır. Aynı zamanda bu bileşikler antibiyotik, mantar öldürücüler, antienflamatuar, antikoagülan ve antitümör maddeler olarak kullanılan organik bileşiklerin önemli bir kısmını temsil etmektedirler (Mihaylov ve ark., 2006; Kulkarni ve ark., 2009; Refat ve ark., 2009; Alghool, 2010).

Kumarinin kendisi sedatif ve antienflamatuar etkiye sahip bir bileşiktir. Hoş kokusu nedeniyle eskiden gıda sanayisinde kullanılmıştır. Besinlere koku verici olarak ilave edilmesi sonucu özellikle karaciğerde kronik toksisitenin görülmesiyle bu alandaki kullanımından vazgeçilmiştir. Kumarin bugün daha ziyade, haricen kullanılan iyodoform ve hint yağı gibi maddelerin hoşla gitmeyen kokularını maskeleyerek amacıyla kullanılmaktadır. Parfümeri sanayinde hem koku verici olarak hem de esansların kokusunun değişmesini önleyici fikzator olarak kullanılır. Kumarin sigara imalatında tütüne karıştırılarak kokulu tütünlerin, özellikle pipo tütünlerinin hazırlanmasında kullanılmaktadır. Bunların dışında bazı insektisitlere koku verici olarak da kumarin kullanılmaktadır.

Ayrıca yapılan çalışmalarla, kumarin ve metal komplekslerinin *Bacillus cereus*, *Pseudomonas aeruginos* ve *Escherichia coli* gibi bakterilerde de üremeyi inhibe ettiği tespit edilmiştir (Rehman ve ark., 2005). Bitkilerde  $\beta$ -amilaz, invertaz gibi enzimleri inhibe ettiği saptanarak, bitkilerin gelişiminde de rol oynadığı bilinmektedir.

Basit kumarinlerden *Umbelliferon* antibakteriyel, *Herniarin* antienflamatuar etkilidir. *Eskuletin* P vitamini aktivitesi gösterir. Skopoletin ise spazmolitik etkisi vardır. (Refat ve ark., 2009; Alghool, 2010). Kan çekici etkisinden dolayı *Dafnetin* romatizmada kullanılmaktadır. *Fraksetin* diüretik etkili bir bileşiktir.

Furanokumarinler ise, deriyle temasta deriyi ışığa duyarlı hale getirmekte ve alerjik reaksiyonlara neden olmaktadır. Klinik çalışmalarla furanokumarinlerin oral ya da topik olarak uygulanması sonucu, deride pigment oluşumunun arttığı tespit edilmiştir. Bu özelliklerinden dolayı az dozlarda vitiligo'da (derideki pigment



yetersizliği) yararlanılmıştır. Bergapten derinin bronzlaşmasında kullanılan güneş yağlarının bileşimine girmektedir. Ayrıca uzun dalga boyunda UV ışıkta *ksantotoksin* ile *psoriasis*'in (sedef hastalığı) radyoterapisinde başarılı sonuçlar alınmıştır.

4-hidroksikumarin türevi olan ve *Streptomyces* türlerinden elde edilen *Novobiosin* ve *Kumermisin* antibiyotik etkili bileşiklerdir. Ayrıca 4-hidroksikumarin türevlerinin antikoagölan ve HIV proteaz inhibitörleri olarak biyolojik aktiviteler göstermektedir (Jung ve ark., 2004). 7-Hidroksikumarin ise antibiyotik ve antifungal aktiviteleriyle bilinmektedir (Kostova ve ark., 2001). 3-Fenilkumarinler östrojenik aktiviteye sahiptir. Ayrıca monomer ve özellikle dimer kumarinlerde antikoagölan etki de tespit edilmiştir. Son yıllarda yapılan çalışmalar sonucu bitkilerden *Mammein*, *Geipavarin*, *Mikromelin* gibi antikanserojen etkili kumarin türevleri de izole edilmiştir.

Kumarinler platelet yığılmasını engelleyici, antibakteriyel, antikanser (Sathisha ve ark., 2008), steroid 5 $\alpha$ -redüktaz'ı engelleyici ve HIV-1 proteaz'ı engelleyici olarak çeşitli biyoaktivitelere sahiptirler (Romanelli ve ark., 2004). Kumarin veya metabolik ürünleri, kaynar suda haşlanma ve diğer termal yaralanma şekillerinde erken tedavinin dayanak noktası olabilecek potansiyele sahiptirler.

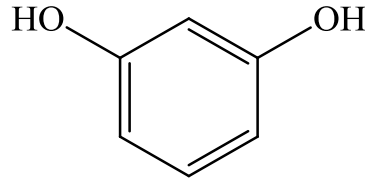
## 2.2. Fenolik Bileşikler

Fenolik bileşikler, en az bir hidroksil grubu (-OH) ve bunun fonksiyonel gruplarını içeren aromatik halkalı bileşiklerdir. En basit fenolik bileşik bir tane hidroksil grubu içeren benzendir ve fenol olarak adlandırılmaktadır. Birden fazla hidroksil kökü içeren fenolik maddeler ise polifenoller olarak bilinirler. Tüm fenolik bileşikler, basit fenollerdeki benzen halkasına farklı radikal grupların bağlanması ile oluşmuşlardır (Evrenosoğlu, 2002). Fenolik bileşikler sebze ve meyvelerin kendilerine özđü buruk veya acı tadını verirler (Kıncal ve ark., 2012).

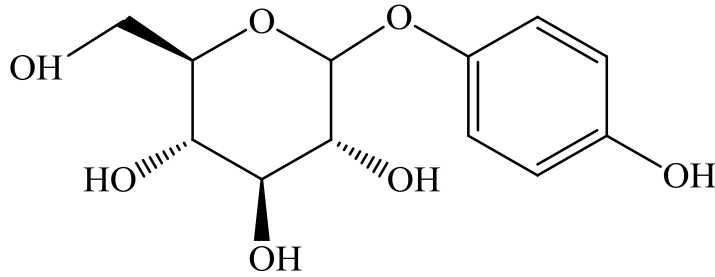
Fenolik bileşikler genel olarak basit fenoller ve polifenoller olmak üzere iki grup altında toplanmaktadır (Anonim, 2013b).

### Basit fenoller

Bir veya birkaç fenol grubu içeren aromatik bir çekirdekten oluşmaktadır. Doğada en çok rastlanılan basit fenollere *resornikol* ile armut ve *Ericaceace* yapraklarında bulunan *arbutin* örnek verilebilir.



Resornikol



Arbutin

Şekil 2.7. Basit fenoller

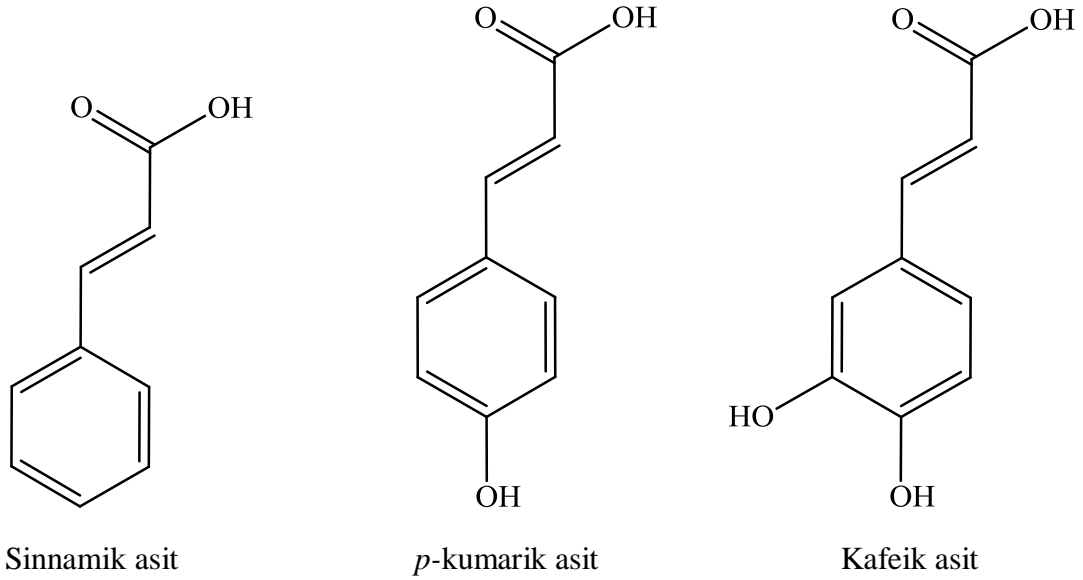
### Polifenoller

Çok genel bir sınıflandırma şekli olarak fenolik asitler ve flavonoidler olmak üzere iki grup altında toplanabilir (Shi ve ark., 2003).

#### **2.2.1. Fenolik asitler**

Fenolik asitler bitkilerde yaygın olarak bulunan doğal antioksidan maddelerdir. Fenolik asitler, bitkilerin rengi, kokusu ve tatlarından sorumludurlar. Sadece küçük bir grubu doğada serbest olarak bulunmaktadır. Bu tip bileşiklerin gıdalarda bulunması besinlerin kararlılığını, rengini, kokusunu, besin değerini ve kalitesini belirgin olarak etkilemektedir. Bu yüzden fenolik asitler gıdalarda raf ömrünü uzatıcı koruyucu madde olarak kullanılmaktadırlar. Ayrıca fenolik asit içeren pek çok bitki bazı hastalıklarda tedavi edici olarak kullanılmaktadır.

Fenolik asitler temel olarak, hidroksibenzoik asit ve hidroksisinnamik asit türevlerinden oluşmaktadır. *p*-hidroksibenzoik asit, protokateşik asit, vanilik asit, şirinjik asit hidroksibenzoik; kafeik asit, *o*-kumarik asit, *p*-kumarik asit, klorojenik asit, *t*-sinnamik asit, hidrosinnamik asit türevleridir (Akkan, 2008).



Şekil 2.8. Bazı fenolik asit yapıları

Sinnamik asitler ve türevlerinin yan zincirlerindeki çift bağ, bu bileşiklerin *cis* ve *trans* izomerleri halinde bulunmasına neden olmaktadır.

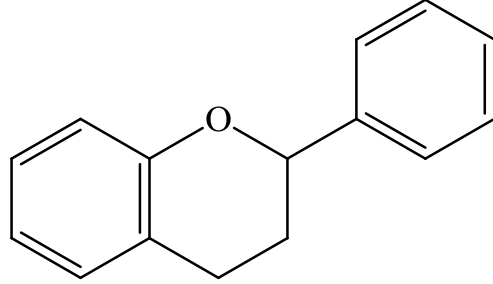
Fenolik asitlerin antioksidan etkileri yapılarıyla ilgilidir (Tapiero ve ark., 2002). Bu etki aromatik halkada taşıdıkları hidroksil gruplarının sayısına, bağlanma yerine ve pozisyonlarına bağlıdır (Marinova ve Yanishlieva, 2003; Sroka ve Cisowski, 2003). Hidroksi grubunun sayısının artmasıyla antioksidan etkinin arttığı gözlenmiştir (Peyrat-Maillard ve ark., 2000). Metoksi grubu taşıyan fenolik asit türevinin taşımayana göre daha etkin olduğu saptanmıştır (Marinova ve Yanishlieva, 2003).

### 2.2.2. Flavonoidler

Flavonoidler her bitkide bulunan, bitkilere göz kamaştırıcı parlak sarı, turuncu ve kırmızı renkleri veren bir polifenol bileşiktir. Çoğu flavonoid insan vücudunda antioksidan özellik göstermektedir. Bu özelliğinden dolayı oksijen içeren aşırı tepkimeli moleküllerin nötralize edilmelerini sağlayarak hücrelerin zarar görmesini

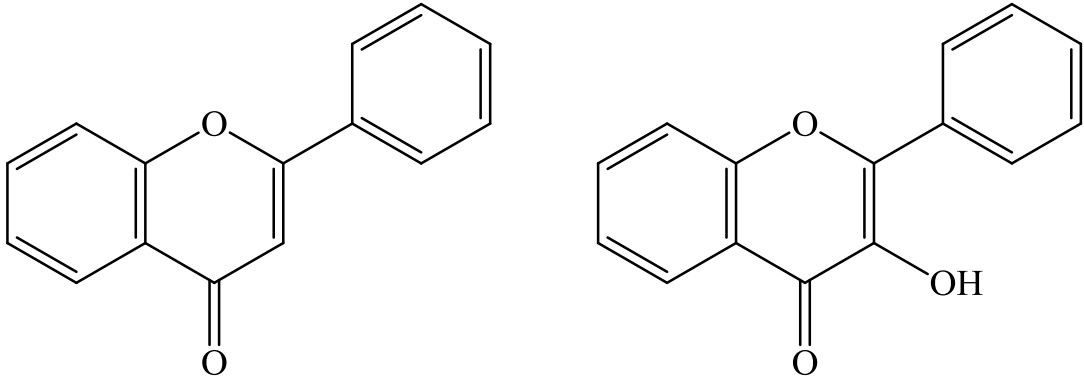
engellemektedir. Ayrıca flavonoidler kan damarlarının zarar görmesini ve çatlamasını önlemektedir (Anonim, 2014a).

Flavonoidlerin genel yapısı aşağıdaki gibidir (Tütem, 2014):



Şekil 2.9. Flavonoidlerin genel yapısı

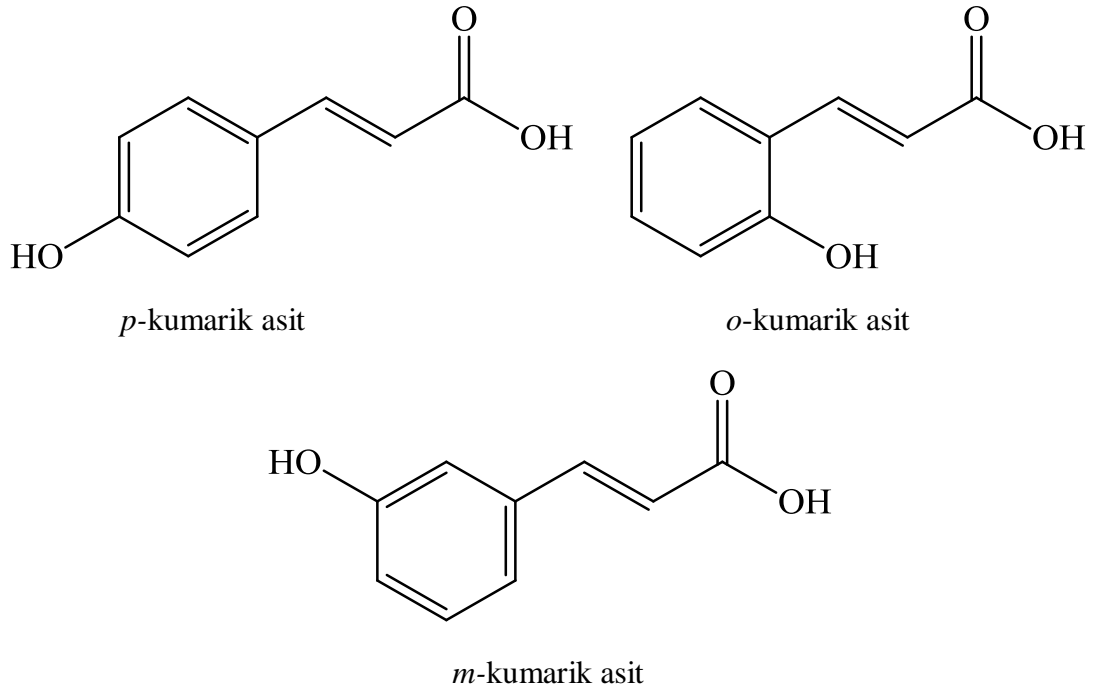
Flavonoidleri temel olarak iki başlık altında toplayabiliriz. Bunlar antoksaninler ve antosiyaninlerdir. Antoksanin türevleri flavon, flavonollerdir. (Anonim, 2014a; Tütem, 2014). Flavonoid ve biyoflavonoidler keton olmayan polihidroksi polifenol bileşikler olup flavonoidler olarak adlandırılmaktadır (Anonim, 2014b).



Şekil 2.10. Flavon ve Flavonol genel yapısı

### 2.2.3. Çalışmada kullanılan fenolik bileşik

Çalışmada kullanılan fenolik bileşik; bitkilere rengini, kokusunu ve tatlarını veren fenolik asit türevi *p*-kumarik asit'tir. *p*-kumarik asit sinamik asitten türemiş organik bileşiktir. Yapıdaki hidroksi grubunun yerine bağlı olarak orto, para ve meta olmak üzere üç tane izomeri vardır. Molekül formülü  $C_9H_8O_3$ , molekül ağırlığı 164,15 g.mol<sup>-1</sup>'dir. Erime noktası 210 ile 213 °C arasındadır (Anonim, 2012).



**Şekil 2.11.** *p*-kumarik asit ve izomerleri

Portakal (Sousa ve ark., 2004), kiraz, kahve, çikolata ve şarapta (Abdel-Wahab ve ark., 2003) bulunmaktadır. Strese karşı koruma sağladığı rapor edilmiştir. Tümör hücrelerini öldürme yeteneğinin yanında DNA'da oksidatif hasara neden olduğu bildirilmiştir. Yüksek miktarlarda alındığı zaman toksik etki göstermektedir (Labieniec ve ark., 2003). *p*-kumarik asit özellikle mide kanserine karşı oldukça yararlı olduğu bilinmektedir.

#### 2.2.4. Fenolik bileşiklerin biyolojik ve fiziksel aktiviteleri

Fenolik bileşikler ve daha yaygın olarak kullanılan ismi ile polifenoller bitkilerde fazla miktarda bulunan, meyve ve çiçeklere renklerini veren, çevresel stres faktörlerine karşı bitkilerde koruma sağlayan, benzen halkasına hidroksil bağlı kimyasal bileşiklerdir. Fenolik bileşiklerin antioksidan etkisi, serbest radikalleri temizleme, metal iyonlarla bileşik oluşturma (metal şelatlama) ve singlet oksijen oluşumunu engelleme veya azaltma gibi özelliklerinden ve genellikle fenol radikalinin rezonans kararlılığından kaynaklanmaktadır. Bu bileşikler, lipitlerin ve diğer biyomoleküllerin (protein, karbonhidrat, nükleik asitler) serbest radikallerce

okside olmalarını engellemek için aromatik halkalarındaki hidroksil gruplarında bulunan hidrojeni verebilmektedirler.

Antioksidantlar, hidrojen atomu vericisi olarak etki gösterirler ve zincir oluşturan radikalleri daha az reaktif türlere dönüştürürler. Bu şekilde oluşan antioksidant radikali, oksijen atomu ile aromatik halka üzerindeki eşleşmemiş elektronun yer değiştirmesiyle stabilize olur. Bu nedenle antioksidan moleküller yapılarında genellikle fenolik fonksiyon taşır.

Fenolik maddeler doğal antioksidanların en önemli gruplarını oluştururlar. Bu maddeler meyve, sebze, baharat, tahıl ve içecekler gibi bitkisel gıdalarda yaygın olarak bulunmaktadır. Ayrıca serbest radikal tutucu ve zincir kırıcılar olarak bilinmektedirler (Anonim, 2013b).

Fenolik bileşiklere beslenme fizyolojisi açısından olumlu etkileri nedeniyle biyoflavonoid adı verilmektedir. Kılcal dolaşım sisteminde geçirgenliği düzenleyici ve kan basıncını düşürücü etkisi bulunmaktadır (Kıncal ve ark., 2012).

### 2.3. Geçiş Metalleri

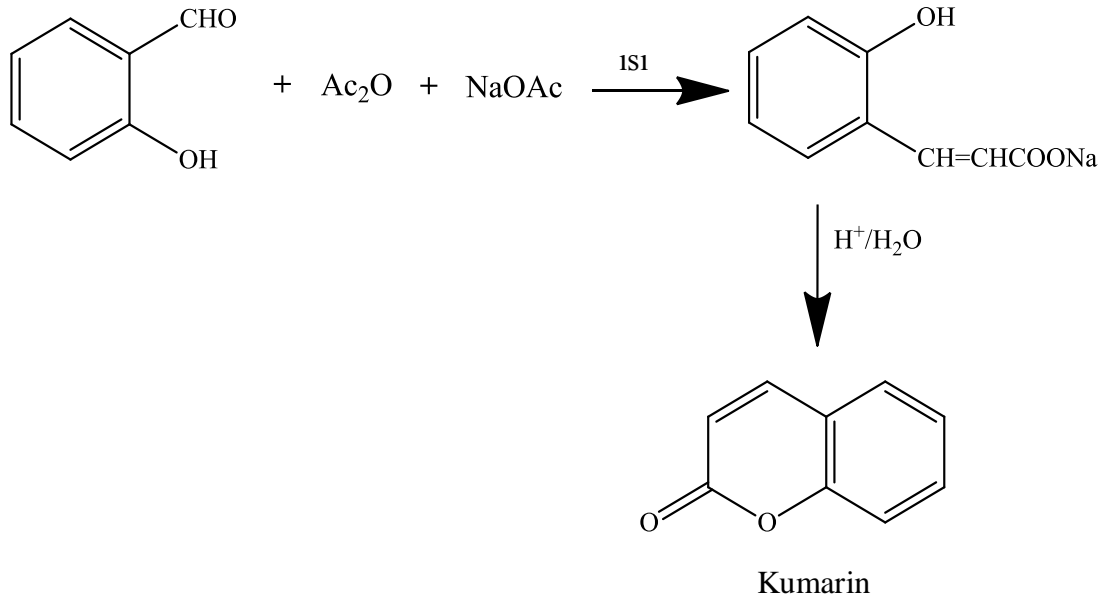
Geçiş metalleri periyotlar çizelgesinin  $d$  bloğu olarak adlandırılan bölgesinde bulunur. Bu metallerin sık rastlanan değerliklerinde kısmen dolu  $d$  orbitalleri vardır (Mihaylov ve ark., 2006). Geçiş elementleri çeşitli karakteristik özelliklere sahiptir. Hepsi ısıyı ve elektriği iyi iletebilen metallerdir. Birbirleriyle ve ana grup metalleriyle alaşım oluştururlar. Oda sıcaklığında sıvı olan civa hariç, hepsi yüksek erime ve kaynama noktası gösteren parlak katılardır. Bazı  $d$  blok metalleri inert olmalarına rağmen, bazı geçiş elementleri mineral asitleriyle tuz oluşturmak üzere reaksiyon verirler. Bazı geçiş element iyonları tek sayıda elektron içermeleri sonucunda  $d$  ve  $f$  alt kabukları kısmen doludur, bu sebeple bunların bileşikleri manyetik özelliklere sahiptir. Ayrıca bazıları kısmen dolu  $d$  ve  $f$  alt kabukları nedeniyle görünür bölge ışığını absorplamasıyla renkli bileşikler oluşturur. Geçiş elementlerinin elektron transferi, manyetik ve optik özellikleri onların çeşitli ilginç uygulamalarda kullanılmalarının altında yatan önemli özellikleridir (Jones, 2002).

Geçiş metallerinin hidratlaşmış iyonları genellikle renklidir. Ancak  $d^0$  ve  $d^{10}$  yapısındaki renksizdir. Renkli iyonlara örnek olarak gök mavisi  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , soluk pembe  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , soluk yeşil  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , pembe  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , yeşil  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  ve soluk mavi  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  verilebilir. Elektron dizilişinde çinkonun  $d$  orbitalleri tamamen dolu olduğu için,  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  renksizdir (Tunalı ve Özkar, 2009).

Geçiş metal bileşiklerinin renkli olmalarının  $d$  orbitallerindeki elektron geçişlerinden ileri geldiği söylenebilir. Elektron geçişleriyle ilgili enerjinin, ışık spektrumunun görünür bölgesine (380-760 nm) rastlaması halinde bileşikler renkli olarak görülür. Elektron geçişleri başlıca iki türdür; bunlardan birincisinde metalin  $d$  orbitallerinin birindeki elektron, yine metalin yine bir  $d$  orbitaline geçer. Böyle geçişlere  $d-d$  geçişi denir.  $d-d$  geçişlerinde atomdan atoma elektron aktarımı söz konusu değildir. İkinci tür elektron geçişlerine yük aktarım geçişi denir. Bu geçişler iki türdür. Birincisinde metal ağırlıklı bir orbitalden ligand ağırlıklı bir orbitale ( $M \rightarrow L$ ) elektron geçişi olur. Diğerindeyse ligand ağırlıklı bir orbitalden metal ağırlıklı bir orbitale ( $L \rightarrow M$ ) elektron geçişi vardır. Bir atomdan diğerine elektron aktarımı söz konusu olduğundan, bu geçişlere yük aktarım geçişleri denir (Kaya, 2008; Tunalı ve Özkar, 2009). Yük aktarım geçişlerinde atomların başlangıç ve son hallerindeki yükleri önemli ölçüde değişikliğe uğrar. Yük aktarım geçişleri izinli geçişler olduğundan olasılığı fazladır ve bunlara karşı gelen ışık soğurması çok şiddetlidir.  $d-d$  geçişleri ise genelde yasaklı geçişlerdir. Bunun için de ışık soğurması zayıftır. Kaba bir karşılaştırma yapılırsa,  $d-d$  geçişleri soluk renklere, yük aktarım geçişleri de belirgin renklere neden olur (Tunalı ve Özkar, 2009).

#### 2.4. Kumarin ve *p*-Kumarik Asit ile Yapılan Çalışmalar

Kumarin bileşiğini ilk olarak 1868' de sentezleyen Perkin' dir. Perkin, kumarin sentezini *o*-hidroksibenzaldehit ile sodyum asetat ve asetik anhidritin 180 °C' de ısıtılmasıyla gerçekleştirmiştir (Çamur, 2005).

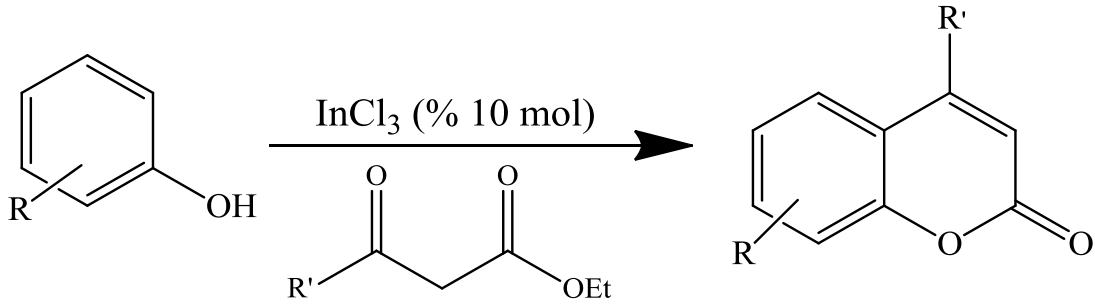


**Şekil 2.12.** Perkin reaksiyonuyla kumarin sentezi

Bu reaksiyon, sodyum tuzundan ayrıldığında kendiliğinden lakton halkasına dönüşen bir ara ürün olan *o*-kumarik asit türevinin oluşumuyla gerçekleşir. Verimi düşük olmasına rağmen Perkin reaksiyonu, metoksi veya hidroksil gruplu basit kumarinlerin sentezinde hala kullanılmaktadır.

Ayrıca yapılan çalışmalar, 4-süstitüe kumarinlerin sentezlenmesinde en çok kullanılan yöntemin Pechmann reaksiyonu olduğunu göstermektedir. Bu reaksiyonun başlangıç maddeleri fenol,  $\beta$ -ketoesterler veya  $\alpha,\beta$ -doymamış karboksilik asitler gibi basit maddeler olmasından dolayı kumarin sentezi için kullanılan en basit ve kolay yöntemlerden biridir (Bose ve ark., 2002; Romanelli ve ark., 2004). Bose ve arkadaşları (2002), indiyum(III)klorid katalizörlüğünde Pechmann reaksiyonunu kullanarak 4-süstitüe kumarinler sentezlemişlerdir. Başlangıç maddesi olarak fenol ve  $\beta$ -ketoesterler kullanmışlardır.





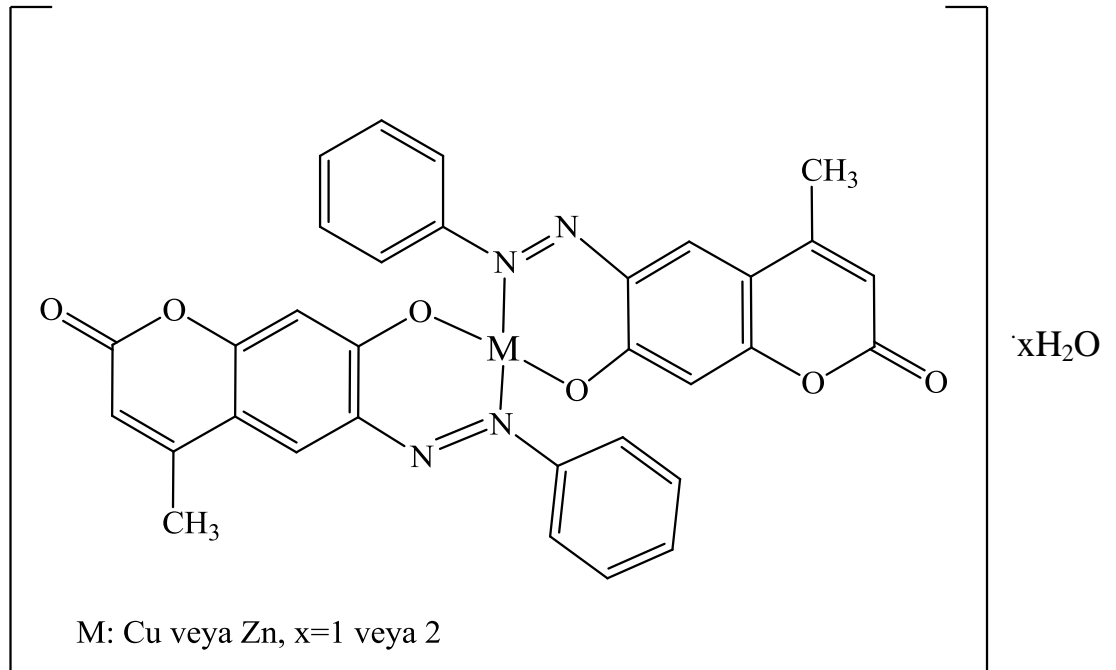
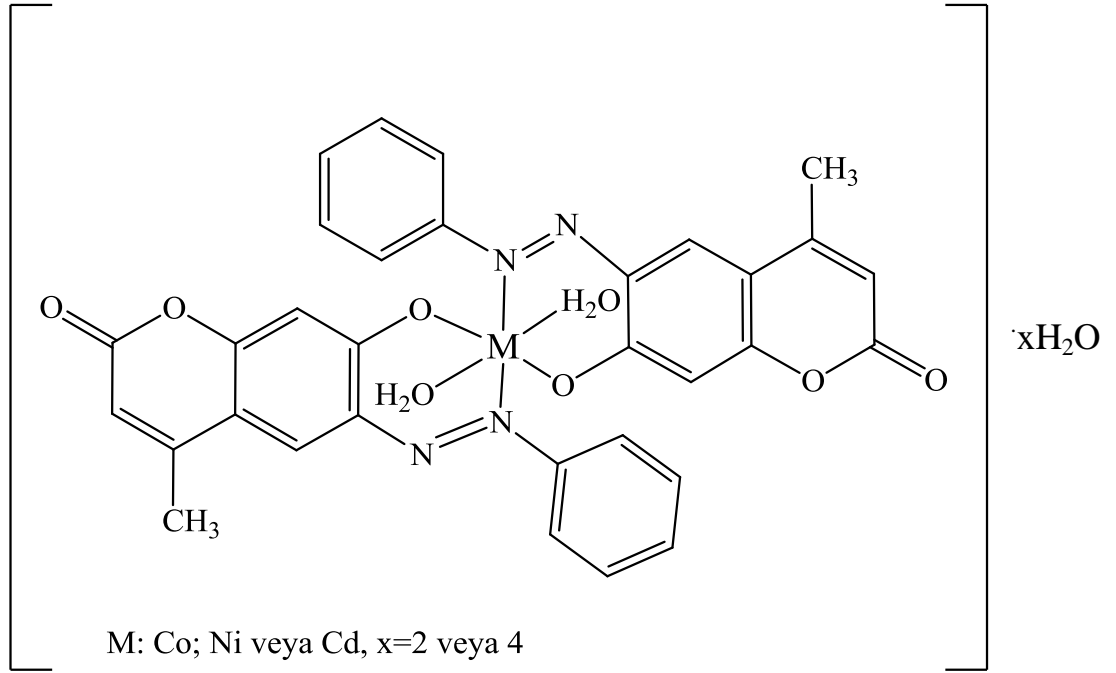
**Şekil 2.13.** Pechmann reaksiyonuyla 4-sübstitüe kumarin sentezi

%90 üzerinde verimle gerçekleşen reaksiyonlar sonucunda, sekiz farklı 4-sübstitüe kumarin sentezleyerek, bu bileşiklerin IR ve H<sup>1</sup>-NMR yöntemleriyle bağlanan fonksiyonel grupların yerini belirlemişlerdir (Bose ve ark., 2002).

Romanelli ve arkadaşları (2004) yine aynı reaksiyonu kullanarak on yeni farklı sübstitüe kumarin sentezlemişlerdir. Katalizör olarak indiyum(III)klorid yerine Wells-Dawson heteropoliasidini kullanmışlardır. Wells-Dawson asidi; H<sub>6</sub>P<sub>2</sub>W<sub>18</sub>O<sub>62</sub>.24H<sub>2</sub>O molekül formüllü süperasidik özellikli katı bir katalizördür.

Kumarinlerin kompleks yetenekleri açısından çok sayıda araştırma yapılmaktadır. Birçok makalede kumarinlerin metal komplekslerinin çeşitli tıbbi uygulamalar ve sitotoksik özellikleri alanında ilerlemeler gösterdiği açıklanmıştır. Kumarinlerin metal kompleksleri sentezlenip, bu kompleksler tıbbi uygulamalar açısından incelenmiştir. Sonuçta elde edilen metal kompleksleri daha yüksek bir biyolojik aktiviteye sahip olduğu bulunmuştur.

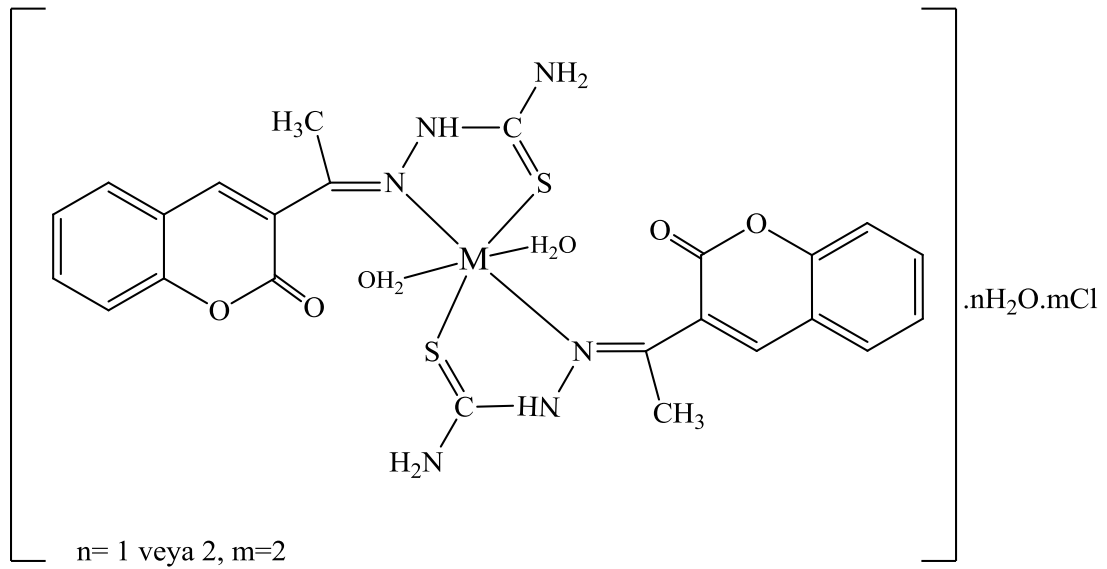
Samir Alghool (2010) çalışmasında diazotizasyon yöntemini kullanarak diazonyum tuzları ile 7-hidroksi-4-metil kumarini bağlayıp yeni azo boyalar elde etmiştir. Bu azo kumarinleri de Cu(II), Co(II), Ni(II), Cd(II) ve Zn(II) geçiş metalleriyle komplekslerini sentezleyip biyolojik aktiviteleri ve yapılarını incelemiştir. İlk aşamada azo boyayı hazırlayan Samir Alghool, aromatik amin soğuk nitrille reaksiyona giririp diazonyum tuz çözeltisi oluşturmuş ve tuz çözeltisine 7-hidroksi-4-metil kumarin çözeltisi ilave edip kırmızı renkli azo boya elde etmiştir. Elde edilen azo boya üzerine, geçiş metallerin kloridleri ilave edilip 80 °C' de üç saat karıştırarak reflux (geri akım) edilmiştir. Yapılan analiz çalışmaları sonucunda komplekslerin yapılarını aşağıdaki gibi öngörmüştür:



**Şekil 2.14.** Sentezlenen komplekslerin önerilen yapısal formülleri

Ayrıca Samir Alghool azo kumarin ligandının ve metal komplekslerinin biyolojik aktivitelerini bakterilere karşı test etmiştir.

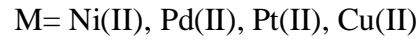
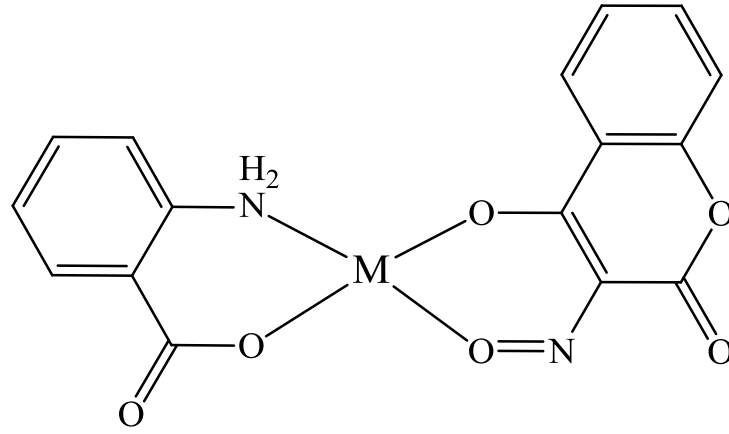
Refat ve arkadaşları (2009), Cu(II), Co(II) ve Ni(II) metallerinin Schiff bazı komplekslerini kumarin-3-yl tiyosemikarbazon türevleri ile sentezlemişlerdir. Bu sentezde 1:2 oranında metal:ligand oranı kullanmışlardır. Önce iki farklı Schiff bazı ligandını kumarin-3-yl tiyosemikarbazonundan elde etmişlerdir. Sonra 1 mmol metal kloridleri 20 ml EtOH/su karışımı (50:50) içinde çözmüş ve 30 ml EtOH içindeki 2 mmol sıcak tiyosemikarbazon ligand çözeltisine eklemişlerdir. Bu karışımı 80 °C' de bir saat karıştırarak reflux etmişlerdir. Elde edilen katı kompleksler yıkanıp vakum altında kurutulmuşlardır.



**Şekil 2.15.** Schiff baz kompleksleri için önerilen yapı

Refat ve arkadaşları, yapılan elemental analiz, IR ve  $H^1$ -NMR spektrumları sonucunda Schiff bazı ligandının metal iyonlarına çift dişli olarak bağlandığını ve bu bağlanmanın tiyon CS- ve azometin gruplarından olduğunu tespit etmişlerdir. Ayrıca incelenen biyolojik aktiviteler sonrasında sentezlenen metal komplekslerin, ligandan daha güçlü antibakteriyel olduğu kanısına varmışlardır.

Emandi ve arkadaşları (2004), çift dişli iki organik ligand (3nitroso-4-hidroksikumarin ve antranilik asit) ve Ni(II), Cu(II), Pd(II) ve Pt(II) geçiş metal kationlarıyla yeni metal kompleksler sentezlemişlerdir. Bu sentezlenen komplekslerin metal:ligand:ligand 1:1:1 oranındadır. Yapılan çalışmalar ve araştırmalar sonucunda sentezlenen komplekslerin yapılarının kare düzlemsel geometriye sahip olduğunu tespit etmişlerdir.



**Şekil 2.16.** Sentezlenen komplekslerin yapısal formülü

Yapılan birçok araştırma göstermektedir ki; kumarinin geçiş metal kompleksleri daha etkili biyolojik aktivitelere sahiptir.

Diğer ligand olarak kullanılan fenolik asit türevi olan *p*-kumarik asidin bitkilerden ekstraksiyonu ile ilgili çalışmalar literatürde yaygın olarak yer tutmaktadır.

Maillard ve arkadaşları (2000) kulometrik yöntemle fenolik bileşiklerin antioksidan aktivitelerini tayin etmişlerdir. Kafeik asit, gentisik asit, *p*-kumarik asit, salisilik asit gibi fenolik asitlerle çalışmayı gerçekleştirmişlerdir. Sonuçta fenolik asitlerin antioksidant veya antiradikal logaritmaları saptanmıştır.

Sousa ve arkadaşları (2004) ise volumetrik yöntemlerle portakal suyundaki fenolik antioksidan katkısını belirlemişlerdir. Kafeik, klorojenik, sinapik, ferulik ve *p*-kumarik asitlerin elektrokimyasal oksidasyonları voltametriyle incelemiş ve voltametrik davranışlarına göre antioksidan aktiviteleri değerlendirilmiştir. Sonuç olarak kafeik ve klorojenik asitlerin DPPH (2,2-difenil-1-pikrilhidrazil) testine göre daha antiradikal olduklarını saptamışlardır.

Birçok çalışma, fenolik asitlerin antioksidan etki mekanizmalarını açıklamak için yapılmıştır. Bu çalışmalar *p*-kumarik asidin bitkilerde yaygın olarak bulunduğunu ve insan beslenmesinde önemli bir yer teşkil ettiğini göstermektedir.

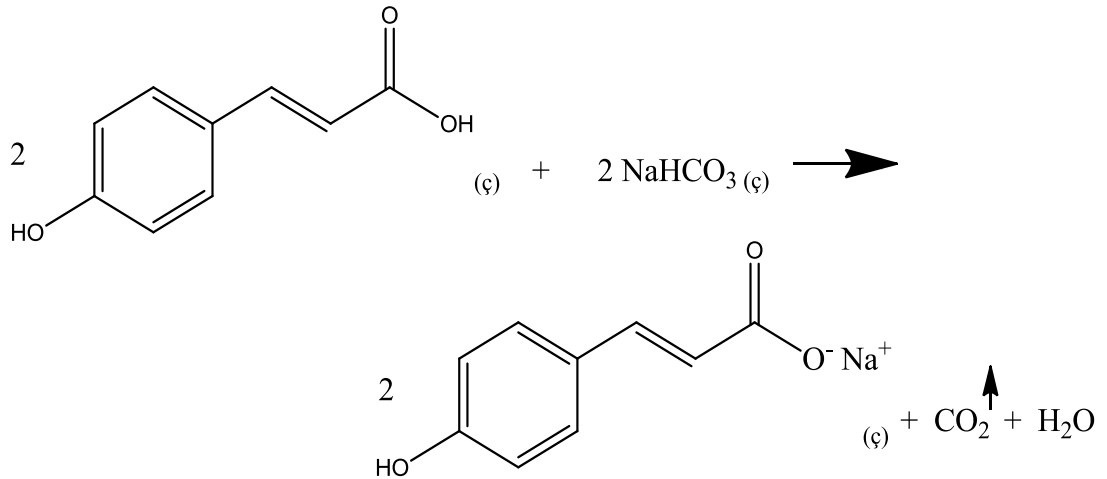
Ayrıca yapılan epidemiyolojik çalışmalarla, fenolik asitler yönünden zengin gıdalar veya içeceklerin tüketimi ve birçok hastalığın önlenmesi arasında ilişki olduğu ileri sürülmüştür (Abdel-Wahab ve ark., 2003).

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

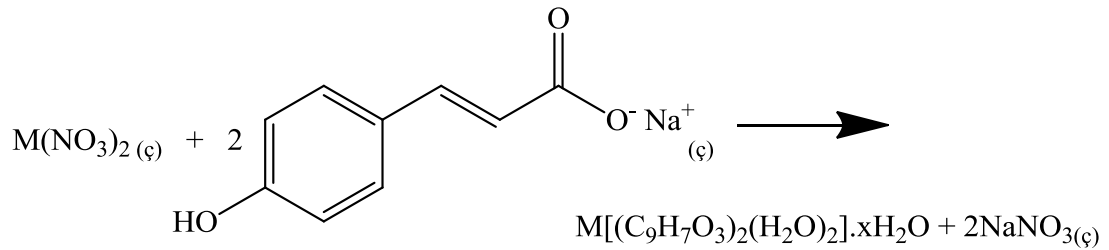
#### 3.1. Sentez

Komplekslerin sentezinde Sigma-Aldrich marka kobalt(II) nitrat hegzahidrat ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), nikel(II) sülfat hegzahidrat ( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), bakır(II) nitrat trihidrat ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), çinko(II) sülfat heptahidrat ( $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), sodyum bikarbonat ( $\text{NaHCO}_3$ ), kumarin ve *p*-kumarik asit kullanılmıştır.

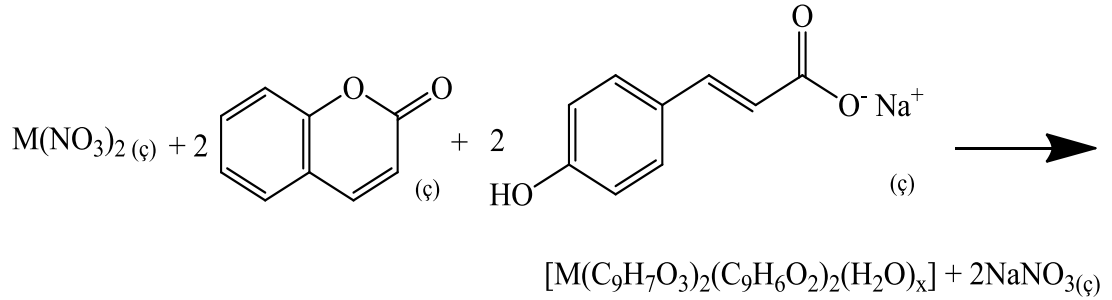
Komplekslerin sentezinin ilk aşaması olarak 0,02 mol *p*-kumarik asit ve 0,02 mol sodyum bikarbonat farklı beherlerde 50:50 (v/v) EtOH:H<sub>2</sub>O ortamında çözülüp reaksiyona sokuldu. Tepkime esnasında oluşan karbondioksit ortamdan tamamen uzaklaşmaya kadar karıştırıldı.



Ayrı bir beherde 0,01 mol metal tuzlarının sudaki çözeltisi ile kumarik asidin sodyum tuzu çözeltisi 1:2 (metal:ligand) oranıyla 55 °C'de yaklaşık bir gün boyunca reflux düzeneğinde karıştırıldı.



Ayrı bir beherde 0,01 mol metal tuzlarının sudaki çözeltisi 0,02 mol kumarinin 50:50 (v/v) Et-OH:H<sub>2</sub>O ortamındaki çözeltisi ile karıştırıldı. Oluşan karışımın üzerine de önceden hazırlanan çözelti ilave edildi. 1:2:2 (metal:ligand) oranıyla hazırlanan çözelti 55 °C'de yaklaşık bir gün boyunca reflux düzeneğinde karıştırıldı.



Elde edilen çözeltiler oda sıcaklığında kristallenene kadar bekletildi. Meydana gelen kristalin malzemeler süzülerek alındı ve oda sıcaklığında kurutuldu. Komplekslerin bileşimleri ve yapıları aşağıdaki yöntemlerle incelendi.

## 3.2. Yöntem

### 3.2.1. Elemental analiz

Elemental analiz ile komplekslerin içerdiği elementlerin (C, H, N) miktarları, yüksek sıcaklıkta yakma yoluyla bulunur. Elde edilen deneysel veriler ile teorik verilerin karşılaştırılması sonucu kompleksdeki ligandların oranları hakkında fikir yürütülüp yapısı hakkında yorum yapılabilir.

Elemental analizler (C, H, ve N analizi), ODTÜ Merkez Araştırma Laboratuvarında KORLOERVA 1106 cihazı ile yaptırıldı.

### 3.2.2. Infrared spektroskopisi

Komplekslerdeki bağların titreşim frekanslarını ölçerek komplekslerde bulunan fonksiyonel gruplar, bağlanan atomlar ve bu bağlanan atomların bağlanma pozisyonları IR spektrumları ile belirlenir. Ayrıca bu frekanslar sayesinde komplekslerin geometrik şekilleri ve yapıdaki bağ türleri hakkında bilgi edinilir. Ama yapının tam olarak aydınlatılmasında tek başına yeterli değildir.

Infrared çalışmaları, PERKIN ELMER Spectrum One B Model IR spektrometresiyle gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen katı komplekslerin IR spektrumları, KBr ile disk yapılarak 4000 – 450 cm<sup>-1</sup> aralığında kaydedildi.

### 3.2.3. Manyetik ölçümler

Sentezlenen metal komplekslerin manyetik momentleri ve spin halleri (yüksek veya düşük spin durumu) manyetik çalışmalarla belirlenmektedir. Yapılan diğer spektroskopik verilerle bu bilgilerin birleştirilmesi sonucu komplekslerin geometrileri ve yapılarının aydınlatılmasında rol oynamaktadır. Ayrıca ligandların koordinasyon çevreleri hakkında bilgi vermektedir.

Manyetik ölçümler MX 1 Model SHERWOOD SCIENTIFIC manyetik susseptibilite (manyetik duyarlılık) terazisiyle, Gouy Metodu'nun daha geliştirilmiş şekli olan Evans Metodu'na göre yapıldı. Numuneler homojen olacak şekilde 2-2,6 cm yükseklikte özel numune tüpüne doldurularak manyetik moment ölçümleri yapıldı. Teorik manyetik momentler ( $\mu$ ) ve tek elektron sayısı ( $n$ ) aşağıda belirtilen formüllere göre hesaplandı. Referans olarak (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O ve (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>N(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O kullanıldı.

$$X_g = \frac{C_{ter} \cdot l(R - R_o)}{10^9 \cdot m} \quad \mu = \sqrt{n(n + 2)}$$

$$\mu = 2,828\sqrt{X_m \cdot T} \quad X_m = X_g \cdot MA$$

X<sub>g</sub> = Gram susseptibilite (C.G.S)

l= Numunenin uzunluğu

m= Numunenin ağırlığı

R<sub>o</sub>= Boş tüp konulduğunda okunan değer

R= Numune ile doldurulduktan sonra okunan değer

C<sub>ter</sub>= Terazinin kalibrasyon sabiti



$M_A$ = Numunenin molar ağırlığı

$X_m$ = Molar susseptibilite

$\mu$ = Bohr Magnetonu (Manyetik moment)

T= Mutlak sıcaklık

### **3.2.4. Erime noktası tayini**

Bir bileşiğin erime noktası spesifiktir ve fonksiyonel grupların tayininden sonra erime noktasının bulunması ile o bileşiğin ne olduğu bulunabilir. Bazı maddeler erime noktalarında erimezler fakat dekompoze olurlar yani parçalanırlar. Bu maddelerin dekompoze oldukları renk değişimiyle takip edilir. Bu nedenle parçalandığı yani renk değiştirdiği nokta saptandıktan sonra 25-30 °C ısıtılmaya devam edilir ve değişiklik olmazsa ilk tespit edilen nokta erime noktası olarak kabul edilir. Erime olursa sıvı hale geçtiği son nokta o maddenin erime noktasıdır (Özden ve ark., 2004).

Erime noktası tayinlerinde Kleinfeld marka MP Serisi Erime Noktası cihazı kullanıldı. Komplekslerin erime noktaları sıcaklık 10 °C artacak şekilde ayarlanarak ölçüldü.

### **3.2.5. Termik analiz**

Termik analiz, numune sıcaklığı kontrollü bir şekilde değiştirilirken numunenin herhangi bir fiziksel özelliğinin (ağırlık, absorplanan ya da açığa çıkan ısının, boyut, iletkenlik, magnetik özellikleri vs.) sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü yöntemleri içermektedir. Tam bir analiz sisteminde maddenin kütle kaybı, dönüşüm sıcaklıkları ve enerjileri, boyut değişimleri, viskoelastik özellikleri gözlenir. Bu parametreler ise kimyasal tepkimelerin ve dinamik özelliklerinin aydınlatılması, bileşim analizi, ürün kalite kontrolünde kullanılabilir. Termik analiz metotları polimerlerin, alaşımların, killerin, minerallerin komplekslerinin, tuzların, tuz

karışımlarının, farmasötiklerin incelenmesinde ve kalite kontrol amaçlı kullanılmaktadır (Yorulmaz, 2005).

Komplekslerin termik kararlılıklarında, uçan ve kalan parçalanma ürünlerinden gitmek vasıtasıyla stokiyometrinin belirlenmesinde Termogravimetri (TG) kullanılmaktadır (Köse, 2001). Sıcaklık artışına karşı örneğin kütledeki değişim ölçülür. Erime gibi kütle değişimine neden olmayan faz değişimleri TG ile incelenmez. Bu analiz yöntemi sıcaklık ile metal yüzdesi tayininde kullanılır. Numune, anorganik madde ise analiz sonunda metal oksit kalır. Eğer numune organik madde ise maddenin tamamı tükenir. TG sonuçlarının zamana veya sıcaklığa göre türevlerinin alınmasıyla Derivativ Termogravimetri (DTG) eğrileri elde edilir. DTG eğrilerinde ordinatta ağırlık kaybı hızı, apsiste sıcaklık bulunur.

Diferansiyel Termik Analiz (DTA), komplekslerin bozunma sıcaklık aralıklarının, erime noktalarının ve bozunma olaylarının aydınlatılmasında sıkça kullanılmaktadır. DTA, erime entalpileri, süblimasyon entalpilerinin bulunmasında ve kısmen de metal-ligand bağ enerjisinin belirlenmesinde kullanılmaktadır (Köse, 2001). Ayrıca DTA eğrileri sayesinde reaksiyonun endotermik mi yoksa ekzotermik mi olduğu anlaşılmaktadır.

Termik analiz çalışmalarında, Schimadzu marka DTG 60H Model Termik Analiz cihazı kullanıldı. TG, DTG ve DTA eğrileri aşağıda belirtilen şartlarda eşzamanlı olarak kaydedildi.

Termik analiz eğrilerinin alındığı şartlar:

Referans: Sinterleşmiş  $\alpha$ - $Al_2O_3$

Isıtma Hızı: 10 °C/dak.

Kroze: Platin

Atmosfer: Azot Atmosferi

Gaz Akış Hızı: 100 ml/dak.

Numune Miktarı: 10-15 mg

Sıcaklık Aralığı: 25–900 °C

Komplekslerin bozunmasıyla uçucu ürünlerin uzaklaşması sonucu meydana gelen ağırlık azalması TG eğrilerinden hesaplandı. Ağırlık azalması ve kalan son bozunma ürünlerinden metal-ligand oranları bulundu.

### 3.2.6. Ultraviyole - görünür bölge spektroskopisi

Dalga boyları 100-900 nm arası olan ışınların kullanıldığı spektroskopidir. 100-400 nm arası ultraviyole (morötesi), 400-800 nm arası görünür bölgedir. Bu bölgeye düşen ışınların enerjileri 40-300 kkal/mol arasındadır. Bu büyüklükteki enerji molekülün temel hal orbitallerindeki elektronların uyarılmasına yani uyarılmış hal orbitallerine geçmesine neden olur. Bu nedenle ultraviyole ve görünür bölge spektroskopisine elektronik spektroskopi de denir (Gülcan, 2012; Erdik, 2007).

UV-Vis alanda absorpsiyon, genellikle moleküllerdeki bağ elektronlarının uyarılmasından kaynaklanır. Bu nedenle, absorpsiyon piklerinin dalga boyları, incelenen molekülün bağları hakkında bilgi verir. Ayrıca bir moleküldeki fonksiyonel grupların tanımlanmasında ve aynı zamanda fonksiyonel grupları taşıyan bileşiklerin nicel tayininde kullanılır. UV-Vis spektroskopisi çok sayıda organik ve inorganik bileşiğin analizinde kullanılmaktadır (Anonim, 2014; Gülcan, 2014). İnorganik moleküllerde metalin *d* ve *f* elektronlarının uyarılması söz konusu iken organik moleküllerde moleküler orbitaller arası geçiş söz konusudur (Gülcan, 2014).

UV-Vis çalışmaları, Shimadzu marka UV-3600 UV-VIS NIR Spectrophotometer cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen katı komplekslerin UV-Vis spektrumları, 200-900 nm aralığında kaydedilmiştir.

### 3.2.7. Biyolojik uygulamaları

Anti-mikrobiyal etkiye sahip maddeler mikroorganizmaların çoğalmalarını engelleyici ya da mikroorganizmaları öldürücü etkiye sahiptirler.

Sentezlenen komplekslerin anti-mikrobiyal etkisi için disk difüzyon tekniği kullanılmıştır. Bu yöntem için öncelikle stok mikroorganizmaların Nutrient Broth agar besiyerinde 24'er saatten iki kez 37 °C'de aktif hale gelmeleri sağlanmıştır (1. Aktiflik, 2. Aktiflik). Aktiflikleri tamamlanmış olan mikroorganizmaların yoğunlukları 600 nm'ye spektrofotometrede ayarlanmıştır. Daha sonra da mikroorganizmaların Nutrient Broth Agar besiyerinde 100 µL olacak şekilde yayma ekimleri yapılmıştır.

Besiyeri ile yapılan çalışmalarda sterilisasyon oldukça önemlidir. Çünkü yapılacak çalışma ortamının ve malzemelerin tüm kontaminasyondan arındırılmış olması gerekmektedir. Bunun için de besi yerine konulacak diskler (Watman No:4) pastuer fırınında 175 °C'de steril edilirken, anti-mikrobiyal etkisi belirlenecek olan maddeler ise 0,45 µm por çapına sahip mikrofiltrelerden geçirilerek steril edilmiştir.

Maddelerin emdirileceği diskler Watman No:4 kağıdından 6 mm'lik çapta kesilerek hazırlanmışlardır. Komplekslerin %10'luk DMSO çözücüsünde hazırlanan 0,001 gr/10 µL değişimdeki çözeltileri bu disklere emdirilmiştir.

Aktif hale getirilmiş mikroorganizmaların üreyebileceği Nutrient Broth agar plak besiyeri yüzeyine bu mikroorganizmalar yayılarak ekimleri yapılmış daha sonra da madde emdirilmiş diskler ikili olarak karşılıklı besi yerine yerleştirilmiştir. Tüm bu işlemlerden sonra mikroorganizmaları ve diskleri içeren besiyerleri 24 saat 37 °C'de inkübe edilmiştir.

İnkübasyon sonucu diskler etrafında oluşan inhibisyon bölgeleri kumpas ile ölçülerek etki alanları bulunmuş ve değerlendirmeler yapılmıştır.

## 4.ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

### 4.1. Elemental Analiz

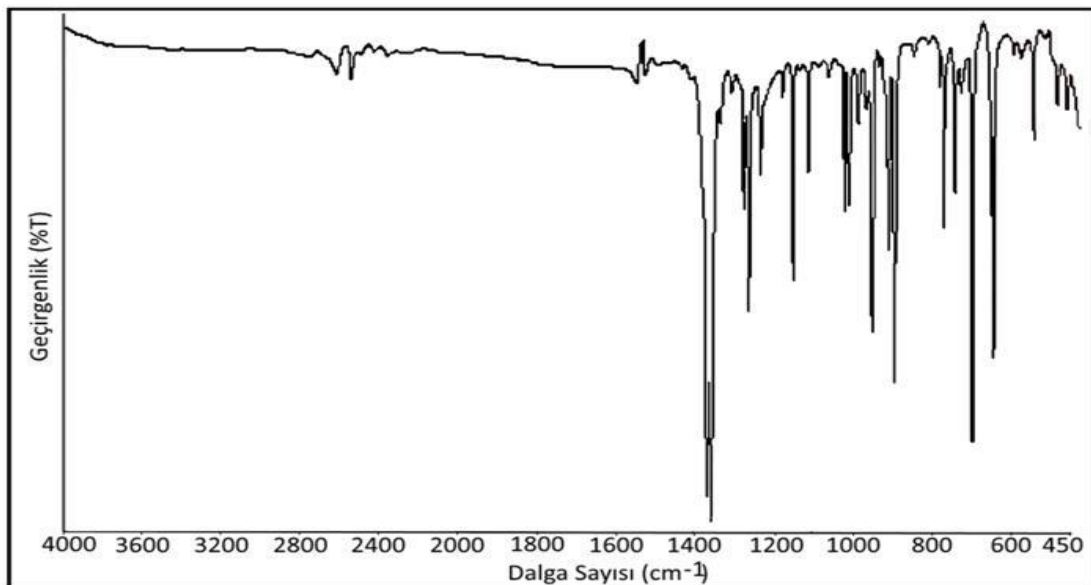
Sentezlenen komplekslerin elemental analiz verilerinin teorik-deneysel ve yüzde verim sonuçları Çizelge 4.1’ de verilmiştir.

**Çizelge 4.1.** Komplekslerin elemental analiz verileri

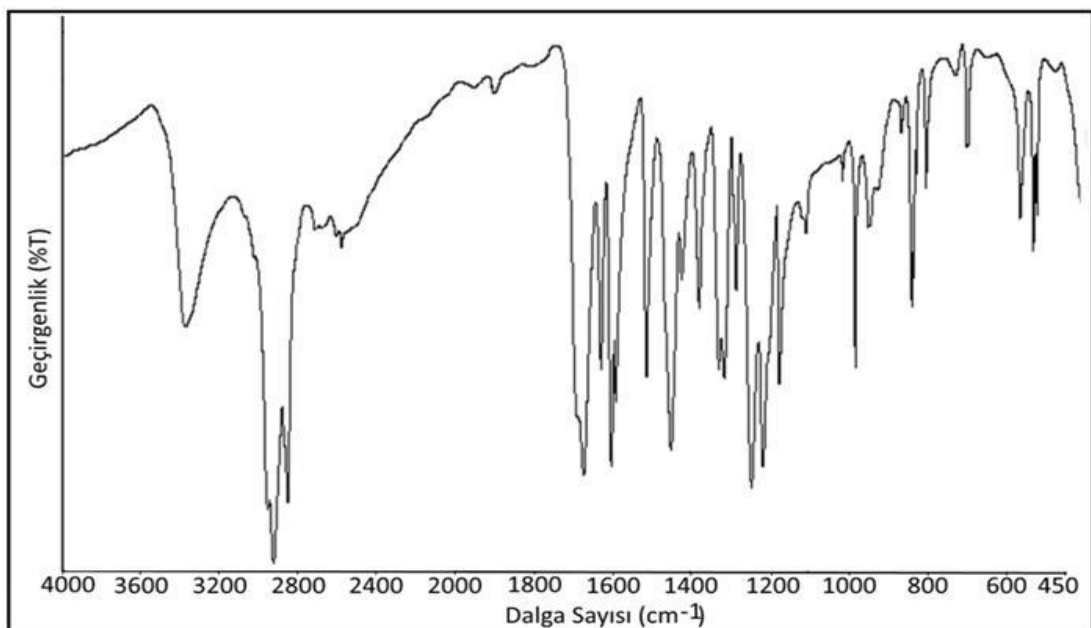
Kompleksler	Verim (%)	%C	%H
		Denel –Teorik	Denel –Teorik
[Co(C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]·4H <sub>2</sub> O (I)	89	55,72–55,04	5,23–4,88
[Ni(C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]·6H <sub>2</sub> O (II)	91	53,51–52,64	5,15–4,88
[Cu(C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] (III)	95	62,92–63,39	3,77–3,84
[Zn(C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]·3H <sub>2</sub> O (IV)	86	57,59–58,59	5,11–4,69
[Co(C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]·H <sub>2</sub> O (V)	91	49,84–49,22	5,32–4,59
[Ni(C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]·2H <sub>2</sub> O (VI)	87	48,11–47,30	4,17–4,85
[Cu(C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] (VII)	93	51,63–50,76	4,57–4,26
[Zn(C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]·H <sub>2</sub> O (VIII)	81	49,13–48,50	3,97–4,52

## 4.2. Infrared Spektroskopisi

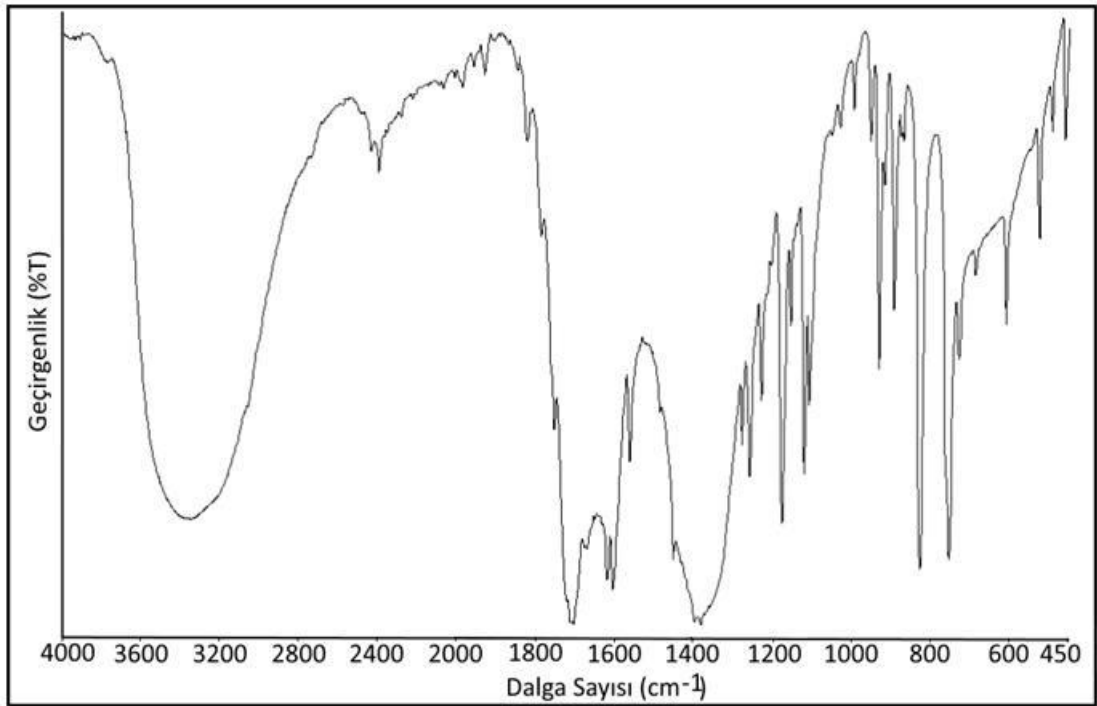
Kumarin, *p*-kumarik asit ve sentezlenen komplekslerin IR spektrum eğrileri Şekil 4.1- 4.10'da verilirken, komplekslerin IR spektrum pik değerleri de Çizelge 4.2 ile 4.3'de verilmiştir.



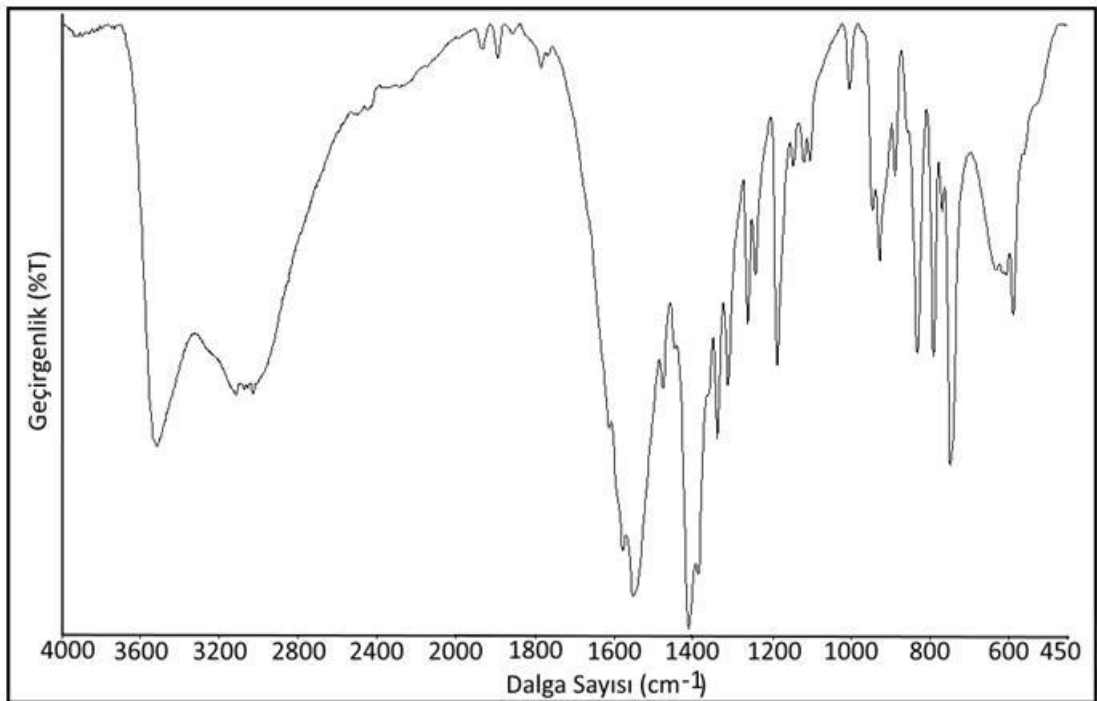
Şekil 4.1. Kumarinin IR spektrumu



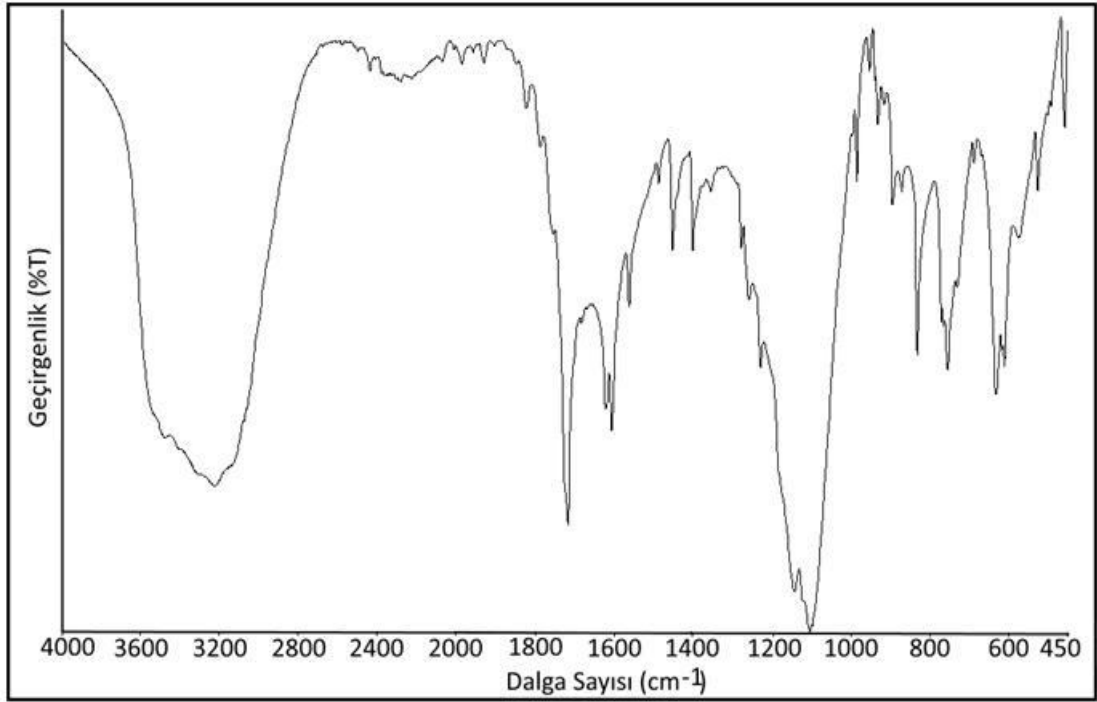
Şekil 4.2. *p*-kumarik asidin IR spektrumu



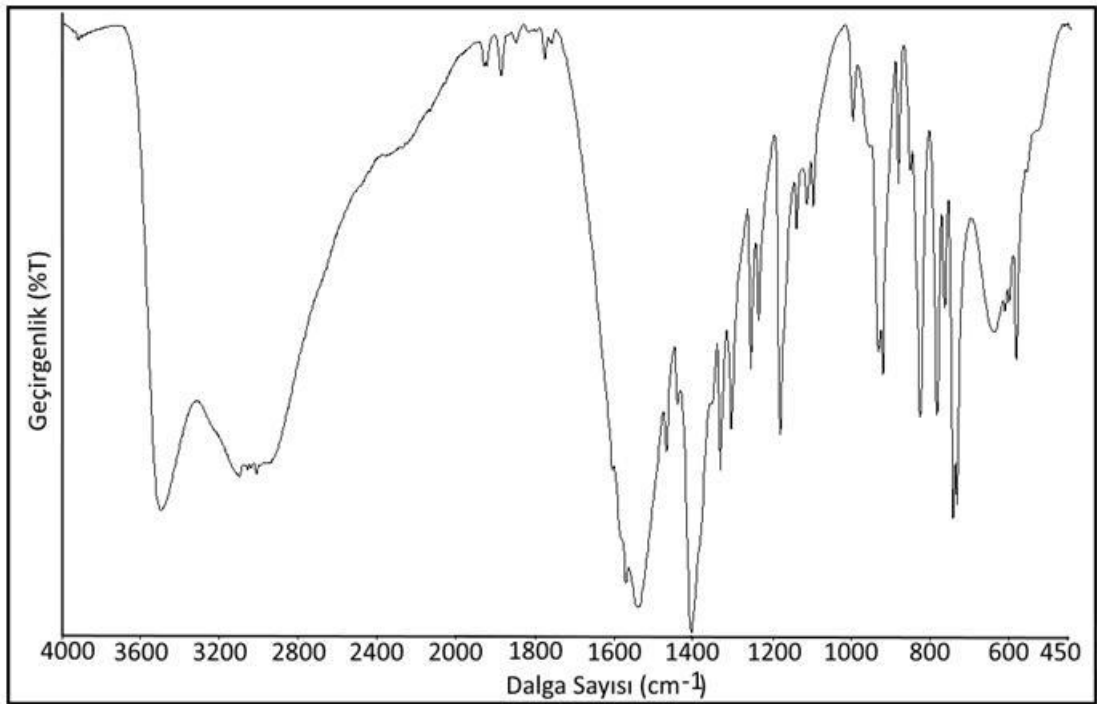
Şekil 4.3.  $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  kompleksine ait IR spektrumu



Şekil 4.4.  $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  kompleksine ait IR spektrumu

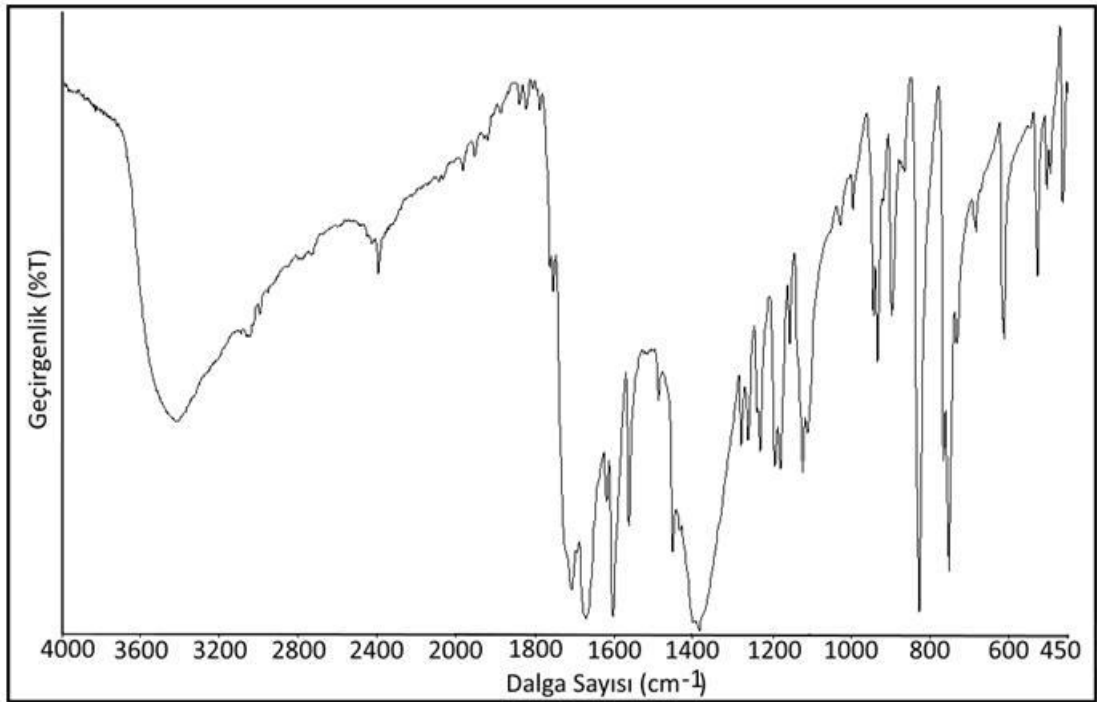


Şekil 4.5.  $[\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  kompleksine ait IR spektrumu

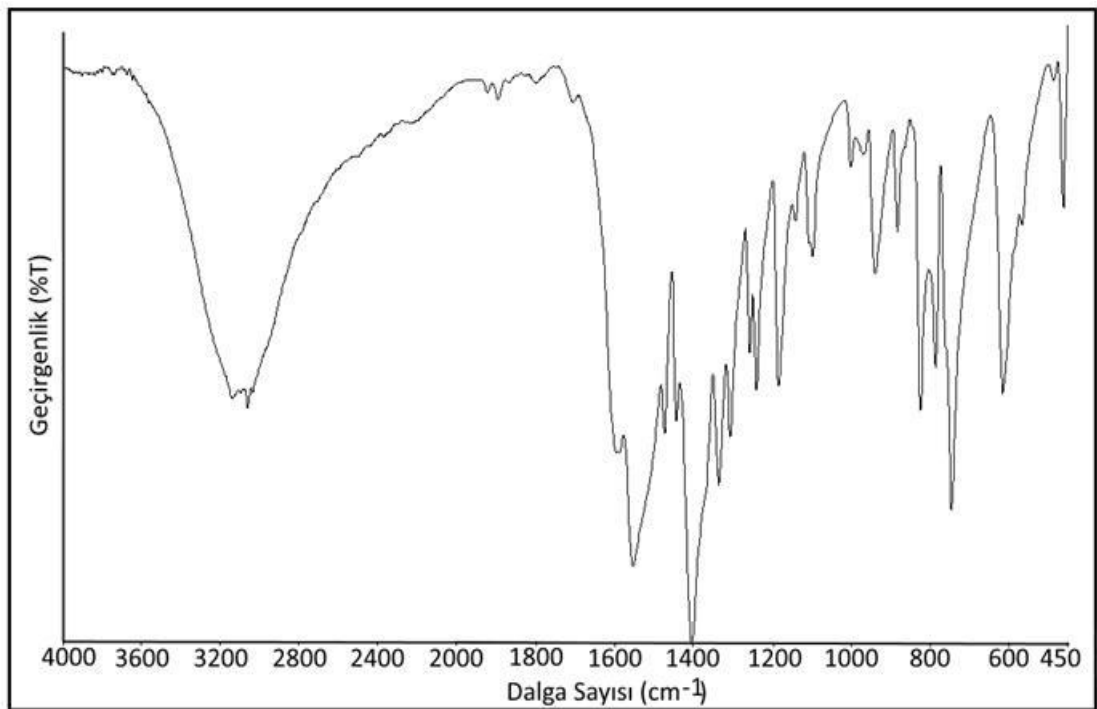


Şekil 4.6.  $[\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kompleksine ait IR spektrumu

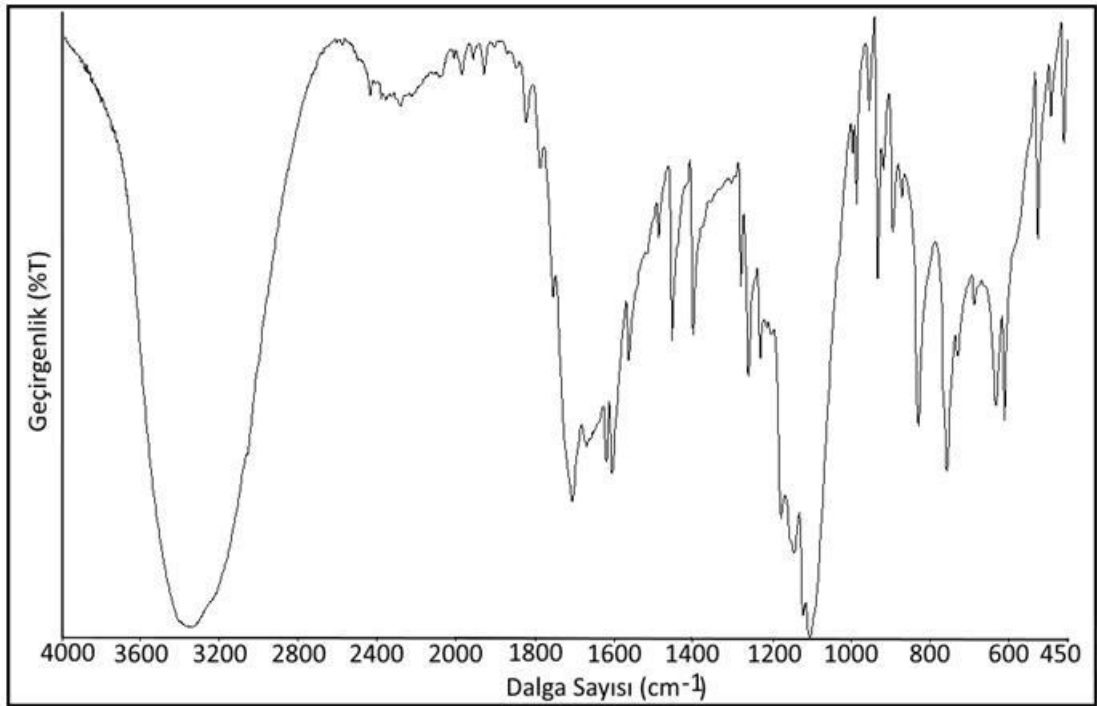




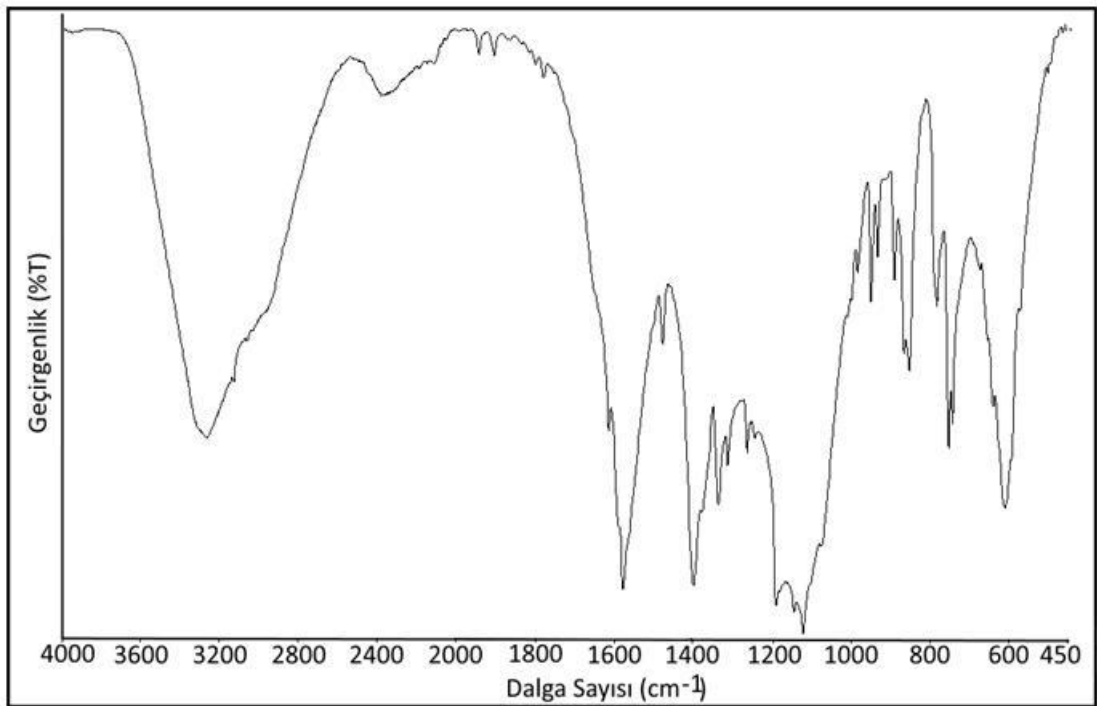
Şekil 4.7.  $[\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2)_2]$  kompleksine ait IR spektrumu



Şekil 4.8.  $[\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  kompleksine ait IR spektrumu



Şekil 4.9.  $[\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  kompleksine ait IR spektrumu



Şekil 4.10.  $[\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  kompleksine ait IR spektrumu

Çizelge 4.2. Karışık ligandlı komplekslerin IR spektrum pikleri

Gruplar	Kumarin	<i>p</i> -Kumarik asit	Co <sup>II</sup>	Ni <sup>II</sup>	Cu <sup>II</sup>	Zn <sup>II</sup>
$\nu(\text{-OH})_{\text{H}_2\text{O}}$	-	-	3600-3000	3600-3000	3600-2900*	3600-3000
$\nu(\text{-OH})_{\text{karboksil}}$	-	3000-2900	-	-	-	-
$\nu(\text{CH}_2)$	2910,2825	2879,2685	2961,2857	2958, 2887	2956,2870	2931,2866
$\nu(\text{C=O})_{\text{karboksil}}$	-	1688	1621	1620	1628	1619
$\nu(\text{C=O})_{\text{piron}}$	1753	-	1704	1706	1697	1705
$\nu(\text{COO}^-)_{\text{asym.}}$	-	-	1606	1605	1567	1604
$\nu(\text{COO}^-)_{\text{sym.}}$	-	-	1384	1386	1452	1382
$\Delta\nu_{\text{asym-sym}}$	-	-	252	248	115	255
$\delta(\text{-OH})_{\text{H}_2\text{O}}$	-	-	1473	1467	1463	1486
$\nu(\text{C-C})_{\text{halka}}$	1522,1460	1506,1432	-	-	-	-
$\nu(\text{C-O})_{\text{piron}}$	917	-	893	896	886	891
$\delta(\text{-OH})_{\text{karboksil}}$	-	973	-	-	-	-
$\nu(\text{M-O})_{\text{piron}}$	-	-	610	611	645	609
$\nu(\text{M-O})_{\text{karboksil}}$	-	-	526	526	515	625

\*Kompleksin yapısında bulunan ligandın –OH grubundan kaynaklanmaktadır.

Kumarinin piron halkasındaki C=O grubu 1753 cm<sup>-1</sup>'de, aromatik C-H gerilmeleri 2910-2825 cm<sup>-1</sup> ve halkadaki C-C iskelet titreşimleri 1522-1460 cm<sup>-1</sup> bölgesinde karakteristik titreşim bantlarına denk gelmektedir.

Sentezlenen komplekslerde ligand olan kumarin ve *p*-kumarik asit metal katyonlara bağlandıklarından dolayı fonksiyonel gruplarına karşılık gelen absorpsiyon bantlarında sağa doğru bir kayma gözlenmiştir. Buna göre; Co<sup>II</sup>, Ni<sup>II</sup>, Cu<sup>II</sup>, Zn<sup>II</sup> metal komplekslerindeki piron halkasındaki C=O grubu sırasıyla 1704, 1706, 1697, 1705 cm<sup>-1</sup> ve karboksilli asitten kaynaklı C=O grubu ise 1621, 1620, 1628, 1619 cm<sup>-1</sup> alanlarında valans titreşimlerini vermektedir. 3600-3000 cm<sup>-1</sup> civarında gözlenen kuvvetli ve geniş bant, komplekslerin yapılarında bulunan -OH grubundan ileri

gelmektedir. Komplekslerimizde aromatik C-H bantlarına karşılık gelen  $2860\text{ cm}^{-1}$  ile  $2960\text{ cm}^{-1}$  arasında gerilme titreşimleri vermektedir. Karboksilli asidin  $\text{COO}^-$  asimetric ve simetric absorpsiyon bantları  $1600\text{-}1610\text{ cm}^{-1}$  ve  $1380\text{-}1390\text{ cm}^{-1}$  alanlarında gerilme titreşimlerine denk geldiği görülmektedir. Kumarin içeren bu komplekslerde C-O grubuna ait soğurma bantları  $890\text{-}900\text{ cm}^{-1}$  arasında gözlenmektedir. Komplekslerin temelini oluşturan M-O piron ve karboksil bağlanmalarına karşılık gelen absorpsiyon bantları  $\text{Co}^{\text{II}}$  kompleksi için  $610\text{ cm}^{-1}$  ve  $526\text{ cm}^{-1}$ ;  $\text{Ni}^{\text{II}}$  kompleksi için  $611\text{ cm}^{-1}$  ve  $526\text{ cm}^{-1}$ ;  $\text{Cu}^{\text{II}}$  kompleksi için  $645\text{ cm}^{-1}$  ve  $515\text{ cm}^{-1}$ ;  $\text{Zn}^{\text{II}}$  kompleksi için  $609\text{ cm}^{-1}$  ve  $625\text{ cm}^{-1}$  gerilme titreşimleri vermektedirler.

**Çizelge 4.3.** *p*-kumarik asit içeren komplekslerin IR spektrum pikleri

Gruplar	<i>p</i> -kumarik asit	$\text{Co}^{\text{II}}$	$\text{Ni}^{\text{II}}$	$\text{Cu}^{\text{II}}$	$\text{Zn}^{\text{II}}$
$\nu(\text{-OH})_{\text{H}_2\text{O}}$	-	3600-3000	3600-3000	3600-3000	3600-2900
$\nu(\text{-OH})_{\text{karboksil}}$	3000-2900	-	-	-	-
$\nu(\text{CH}_2)$	2879,2685	2830,2665	2812,2611	2860,2591	2808,2698
$\nu(\text{C=O})_{\text{karboksil}}$	1688	1635	1632	1613	1638
$\nu(\text{COO}^-)_{\text{asym.}}$	-	1513	1515	1505	1511
$\nu(\text{COO}^-)_{\text{sym.}}$	-	1385	1396	1398	1385
$\Delta\nu_{\text{asym-sym}}$	-	128	119	107	126
$\nu(\text{C-C})_{\text{halka}}$	1597,1478	1562,1437	1552,1444	1577,1475	1545,1450
$\nu(\text{C-O})_{\text{karboksil}}$	1260-1100	1244-936	1247-953	1261-947	1246-940
$\delta(\text{-OH})_{\text{karboksil}}$	973	-	-	-	-
$\nu(\text{M-O})_{\text{karboksil}}$	-	510,531	514,535	499,571	515,533

*p*-kumarik asitin  $3000\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$ 'deki kuvvetli ve geniş bant -OH grubuna, karboksilli asitten kaynaklı C=O grubu  $1688\text{ cm}^{-1}$  ve destekleyici C-O pikleri ise  $1260\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ 'de ve aromatik C-H gerilmeleri ise  $2879\text{ cm}^{-1}$  civarında karşılık gelen absorpsiyon bantlarına denk gelmektedir. Ayrıca  $973\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik para konumundaki -OH süstitüentine karşılık gelmektedir.

Sentezlenen komplekslerde  $3600\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ 'deki kuvvetli ve geniş bant yapılarında bulunan suyun -OH grubundan ileri gelmektedir. Komplekslerimizde aromatik C-H bantlarına karşılık gelen  $2590\text{ cm}^{-1}$  ile  $2860\text{ cm}^{-1}$  arasında gerilme titreşimleri vermektedir.  $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Zn}^{\text{II}}$  metal komplekslerindeki karboksilli asitten

kaynaklı C=O grubu sırasıyla 1635, 1632, 1613, 1638  $\text{cm}^{-1}$  alanlarında valans titreşimlerini vermektedir. Karboksilli asidin  $\text{COO}^-$  asimetric ve simetric absorpsiyon bantları 1505-1515  $\text{cm}^{-1}$  ve 1385-1398  $\text{cm}^{-1}$  alanlarında gerilme titreşimlerine denk geldiği görülmektedir. Komplekslerin temelini oluşturan M-O bağlanmalarına karşılık gelen absorpsiyon bantları  $\text{Co}^{\text{II}}$  kompleksi için 510  $\text{cm}^{-1}$  ve 531  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\text{Ni}^{\text{II}}$  kompleksi için 514  $\text{cm}^{-1}$  ve 535  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\text{Cu}^{\text{II}}$  kompleksi için 499  $\text{cm}^{-1}$  ve 571  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\text{Zn}^{\text{II}}$  kompleksi için 515  $\text{cm}^{-1}$  ve 533  $\text{cm}^{-1}$  gerilme titreşimleri vermektedirler.

### 4.3. Manyetik Moment

Komplekslerin deneysel ve teorik manyetik momentleri bulunarak sonuçlar Çizelge 4.4.'de verilmiştir.

**Çizelge 4.4.** Komplekslerin manyetik ölçüm verileri

Kompleksler	d e <sup>-</sup> sayısı	n	$\mu = \sqrt{n(n+2)}$ (BM)	Deneysel “ $\mu$ ” (BM)
$[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	d <sup>7</sup>	3	3,87	3,52
$[\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	d <sup>8</sup>	2	2,83	2,47
$[\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2)_2]$	d <sup>9</sup>	1	1,73	1,32
$[\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	d <sup>10</sup>	0	Dia.	Dia.
$[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	d <sup>7</sup>	3	3,87	3,77
$[\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	d <sup>8</sup>	2	2,83	2,65
$[\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	d <sup>9</sup>	1	1,73	1,62
$[\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	d <sup>10</sup>	0	Dia.	Dia.

#### 4.4. Erime Noktası

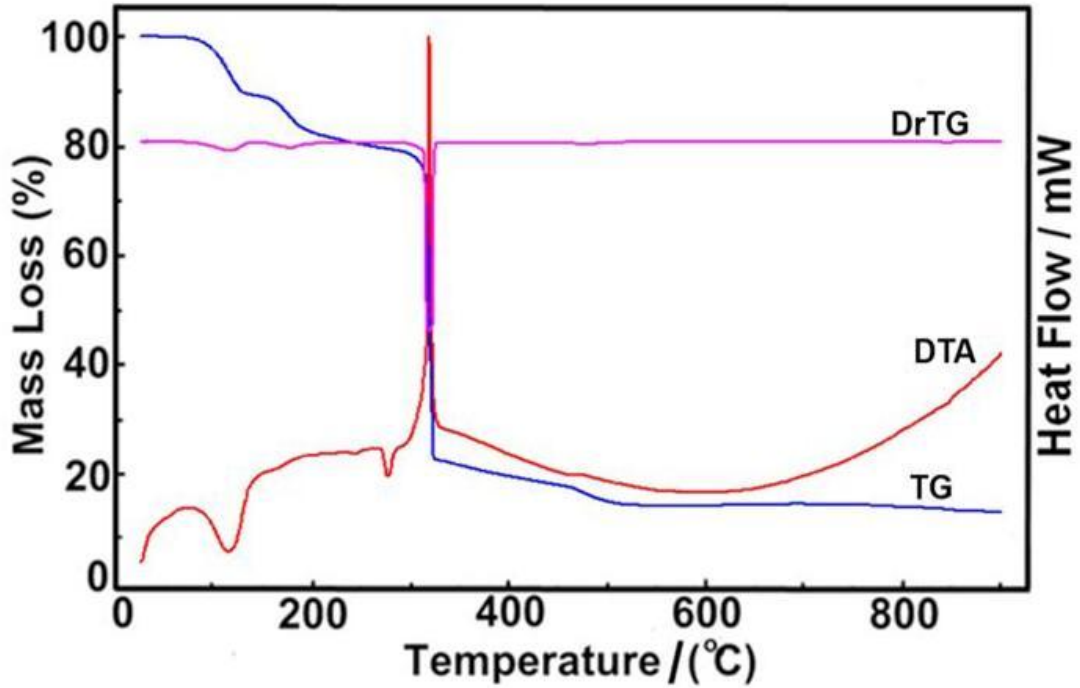
Komplekslere ait erime noktaları Çizelge 4.5’ de verilmiştir.

**Çizelge 4.5.** Komplekslerin erime noktaları

Kompleksler	Erime Noktası (°C) (±1)
Kumarin (C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> )	65
[Co(C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]·4H <sub>2</sub> O	84
[Ni(C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]·6H <sub>2</sub> O	72
[Cu(C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	60
[Zn(C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]·3H <sub>2</sub> O	71
p-kumarik asit (C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> )	214
[Co(C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]·H <sub>2</sub> O	186
[Ni(C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]·2H <sub>2</sub> O	191 boz.
[Cu(C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	189
[Zn(C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]·H <sub>2</sub> O	186

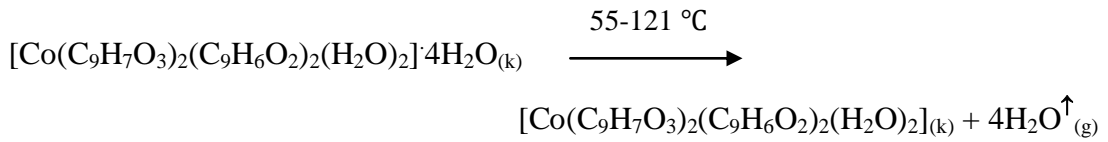
#### 4.5. Termal Analiz

Komplekslerin termal analiz eğrileri (TG, DTG, DTA) Şekil 4.11- 4.18’de verilmekte ve komplekslerin termal analiz verileri Çizelge 4.6 ve Çizelge 4.7’de özetlenmiştir.

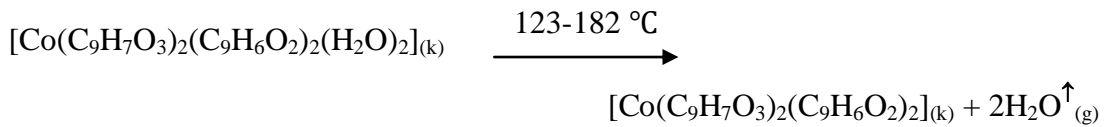


Şekil 4.11.  $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin termal analiz eğrileri

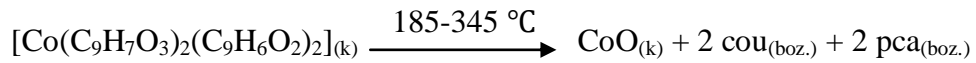
$\text{Co}^{\text{II}}$  karışık ligandlı (I) kompleksinin DTG eğrisinde 84, 158, -236, 315 ve 518 °C maksimum sıcaklıklara karşılık gelen beş basamakta bozunduğu görülmektedir. İlk bozunma basamağı yapıdaki 4 mol kristal suyunun yapıdan uzaklaşmasıdır.

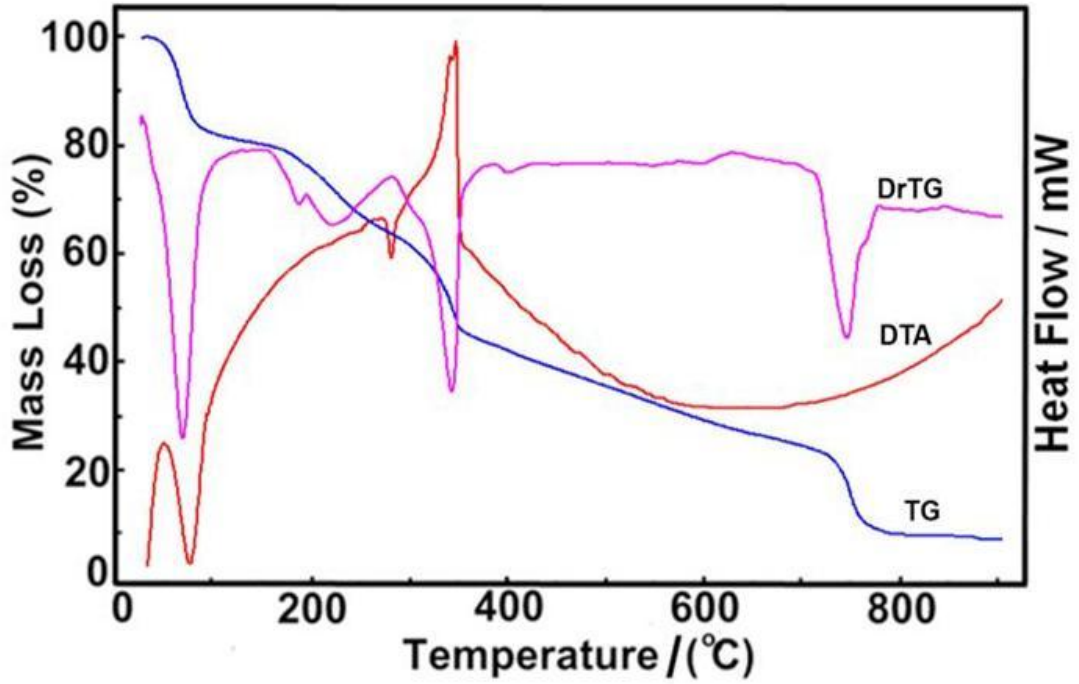


123-182 °C sıcaklık aralığında, 158 °C bozunma basamağında koordinasyon küresi içerisindeki 2 molekül ligand suyu tamamen yapıdan ayrılmaktadır.



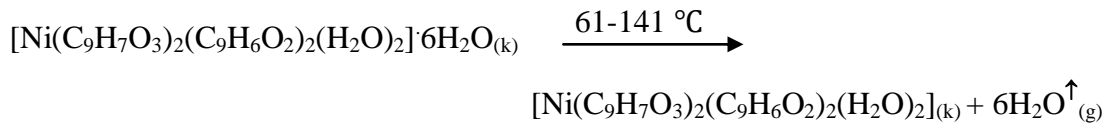
185-345 °C sıcaklık aralığında komplekste ligand olan cou ve pca bozularak ortamdaki uzaklaşmaktadır. Bozunma ürünü olarak geriye siyah renkli  $\text{CoO}$  bileşiği kalmaktadır.



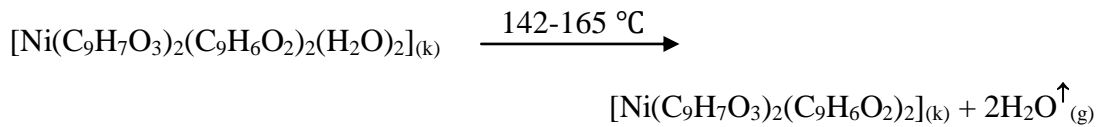


Şekil 4.12.  $[\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin termal analiz eğrileri

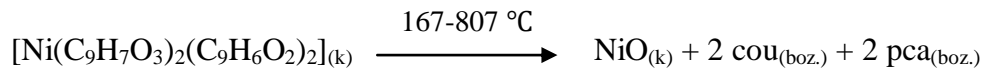
$\text{Ni}^{\text{II}}$  karışık ligandlı (II) kompleksinin DTG eğrisine bakıldığında 75;131, 151, 210, 400 ve 760 °C maksimum sıcaklıklara karşılık gelen beş basamakta bozunduğu görülmektedir. İlk bozunma basamağı kompleksteki 6 mol kristal suyunun yapıdan uzaklaşmasıdır.



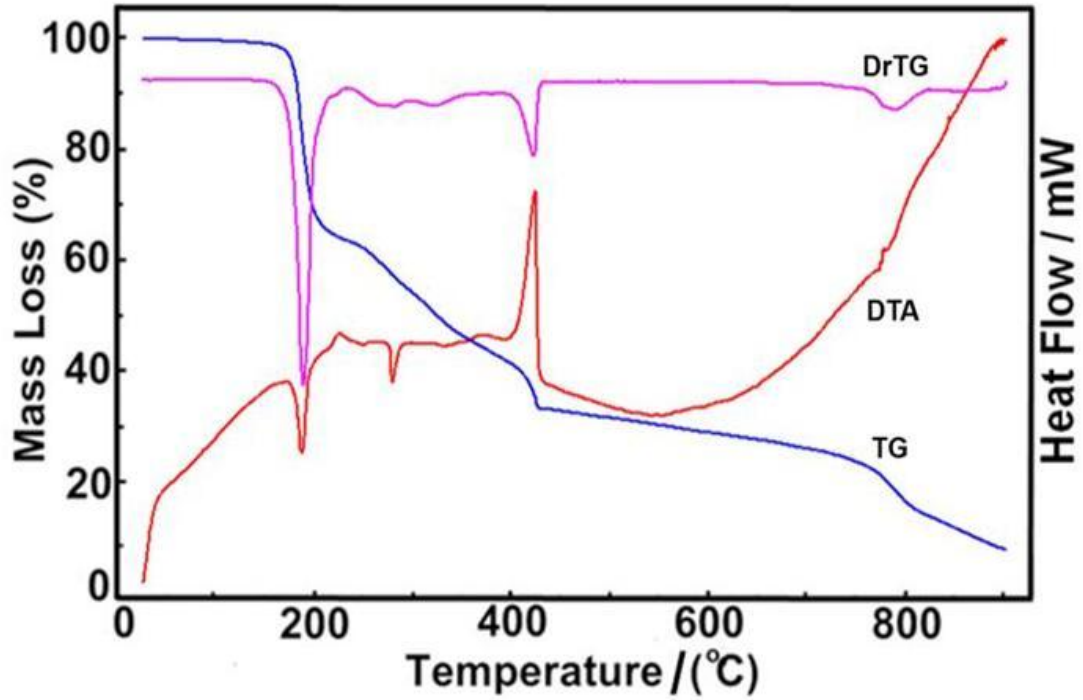
142-165 °C sıcaklık aralığında, 151 °C bozunma basamağında koordinasyon küresi içerisindeki 2 molekül ligand suyu tamamen yapıdan ayrılmaktadır.



167-807 °C sıcaklık aralığında komplekste ligand olan cou ve pca bozularak ortamdan uzaklaşmaktadır. Bozunma ürünü olarak geriye siyah renkli NiO bileşiği kalmaktadır.

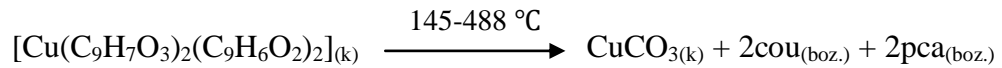




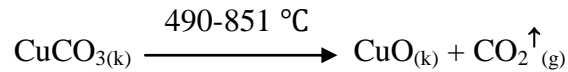


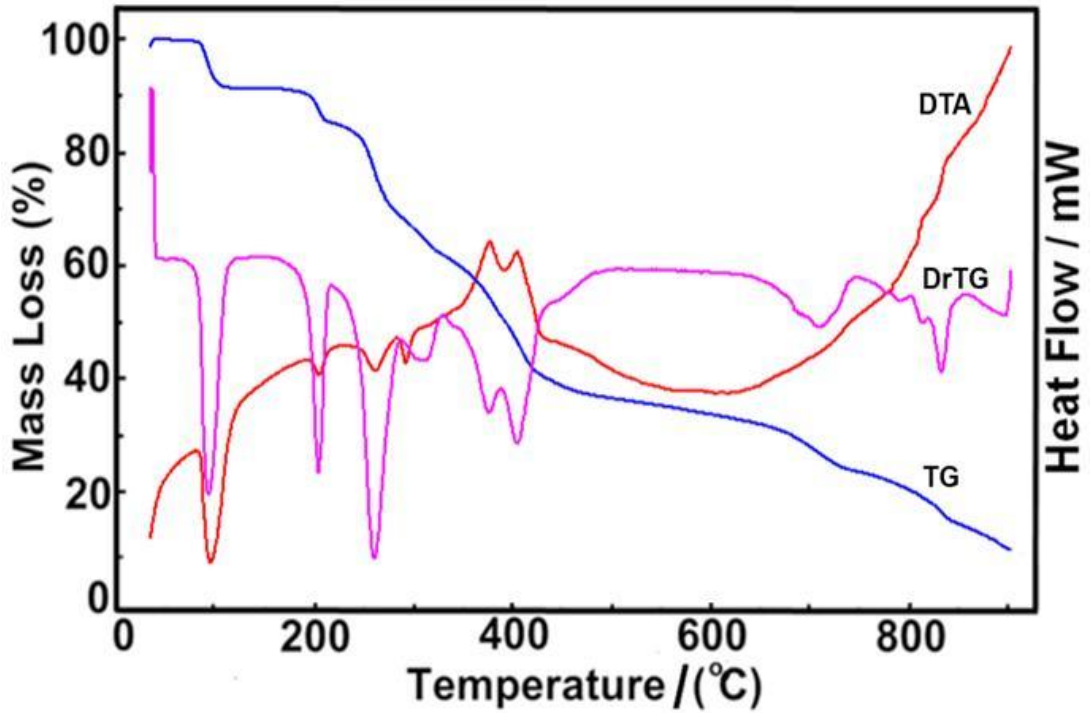
Şekil 4.13.  $[\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2)_2]$  kompleksinin termal analiz eğrileri

$\text{Cu}^{\text{II}}$  karışık ligandlı (III) kompleksinin DTA eğrisine bakıldığı zaman 208; -250, 310; -408, -471 ve 722 maksimum sıcaklıklara karşılık gelen dört basamakta bozulduğu görülmektedir. İlk bozunma basamağından kompleksteki cou ve pca bozunarak yapıdan uzaklaşmaktadır.



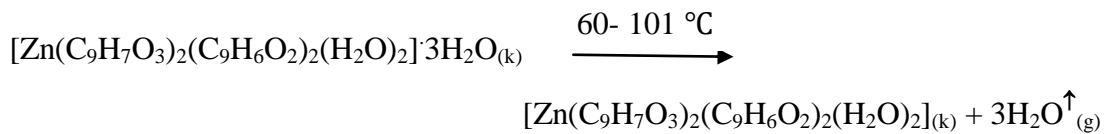
490-851 °C sıcaklık aralığında, 722 °C bozunma basamağında yapıdan  $\text{CO}_2$  uzaklaşmaktadır. Bozunma ürünü olarak geriye siyah renkli  $\text{CuO}$  bileşiği kalmaktadır.



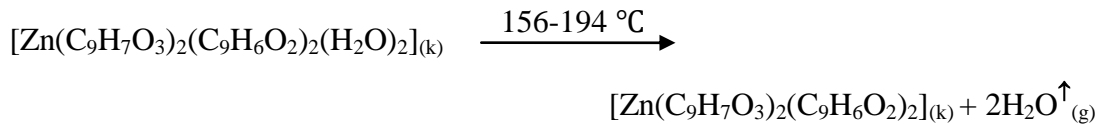


Şekil 4.14.  $[\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin termal analiz eğrileri

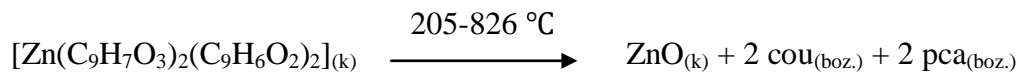
$\text{Zn}^{\text{II}}$  karışık ligandlı (IV) kompleksinin DTG eğrisine bakıldığında 92, 185, 288;295, -393; 408, 707 ve 812 °C maksimum sıcaklıklara karşılık gelen altı basamakta bozulduğu görülmektedir. İlk bozunma basamağı kompleksteki 3 mol kristal suyunun yapıdan uzaklaşmasıdır.



156-194 °C sıcaklık aralığında, 185 °C bozunma basamağında koordinasyon küresi içerisindeki 2 molekül aqua ligandı tamamen yapıdan ayrılmaktadır.

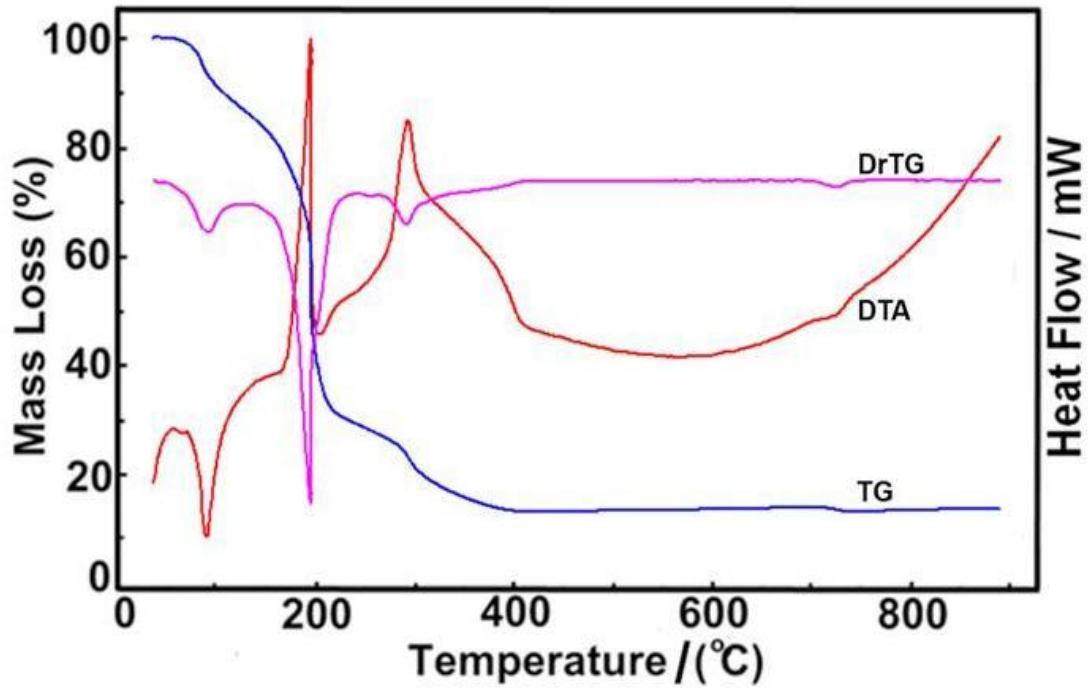


205-826 °C sıcaklık aralığında komplekste ligand olan cou ve pca bozunarak ortamdan uzaklaşmaktadır. Bozunma ürünü olarak geriye gri renkli ZnO bileşiği kalmaktadır.



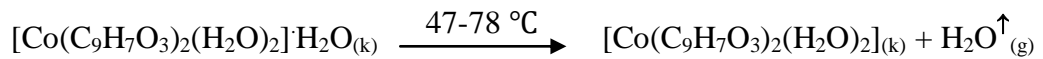
Çizelge 4.6. Karışık ligandlı komplekslerin termal analiz verileri

Kompleks	Sıcaklık Aralığı (°C)	DTA <sub>max</sub> (°C)	Uzaklaşan Grup	Ağırlık Kaybı (%)		Kalıntı Ürün (%)		Bozunma Ürünü	Renk
				Deney.	Teorik	Deney.	Teorik		
[Co(C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O <b>785.61 g/mol</b>	1	55-121	84	4H <sub>2</sub> O <sub>(hidrat)</sub>	9.27	9.17			Pembe
	2	123-182	158	2H <sub>2</sub> O <sub>(kristal)</sub>	4.59	4.68			
	3	185-267	-236	2C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O; 2C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	55.57	56.82			
	4	268-345	315	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	6.12	6.63			
	5	352-650	518	CO <sub>2</sub>	10.91	11.72	11.42	9.56	
[Ni(C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O <b>821.40 g/mol</b>	1	61-141	75;133	6H <sub>2</sub> O <sub>(hidrat)</sub>	13.32	13.15			Yeşil
	2	142-165	151	2H <sub>2</sub> O <sub>(kristal)</sub>	4.48	4.39			
	3	167-248	210	2C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O	32.47	31.67			
	4	256-653	400	2C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	21.33	22.65			
	5	657-807	760	2C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	17.91	17.30	10.77	9,10	
[Cu(C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <b>682,13 g/mol</b>	1	145-266	208;-250	2C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O	37.87	38.31			Mavi
	2	267-431	310;-408	2C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	25.91	27.27			
	3	433-488	-471	2C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	8.53	7.63			
	4	490-851	722	2CO <sub>2</sub>	12.21	12.90	12.83	11.67	
[Zn(C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O <b>774,04 g/mol</b>	1	60-101	92	3H <sub>2</sub> O <sub>(hidrat)</sub>	6.09	6.97			Beyaz
	2	156-194	185	2H <sub>2</sub> O <sub>(kristal)</sub>	4.16	4.65			
	3	205-360	288;295	2C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O	34.26	33.59			
	4	363-418	-393;408	2C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	22.13	24.03			
	5	420-772	707	2C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	7.12	6.72			
	6	773-826	812	CO <sub>2</sub>	10.41	11.37	11.68	10.52	

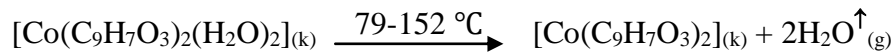


Şekil 4.15.  $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  kompleksine ait termal analiz eğrileri

$\text{Co}^{\text{II}}$  *p*-kumarik asit ligandlı (V) kompleksinin DTG eğrisinde 58, 84, 228, 314 °C maksimum sıcaklıklara karşılık gelen dört basamakta bozunduğu görülmektedir. İlk bozunma basamağı yapıdaki 1 mol kristal suyunun yapıdan uzaklaşmasıdır.

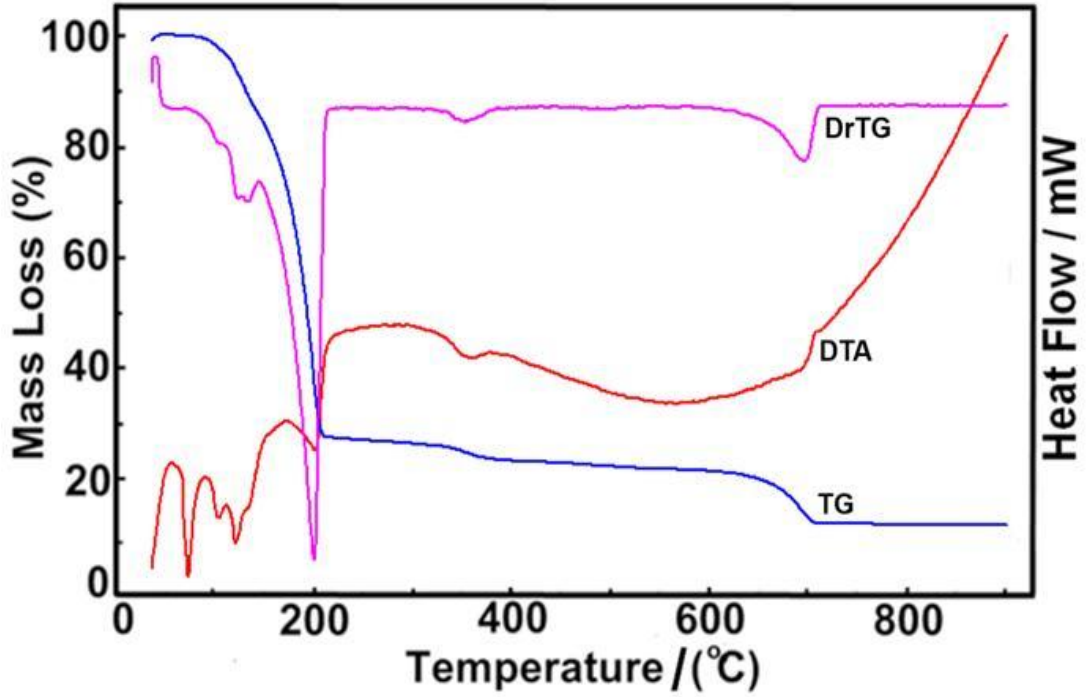


79-152 °C sıcaklık aralığında, 84 °C bozunma basamağında koordinasyon küresi içerisindeki 2 molekül ligand suyunun tamamen yapıdan ayrılmasıdır.



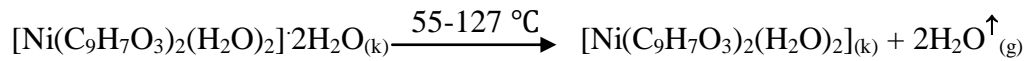
155-385 °C sıcaklık aralığında komplekste ligand olan pca bozularak ortamdan uzaklaşmaktadır. Bozunma ürünü olarak geriye siyah renkli CoO bileşiği kalmaktadır.



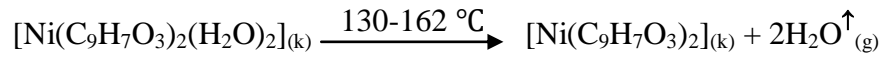


Şekil 4.16.  $[\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kompleksine ait termal analiz eğrileri

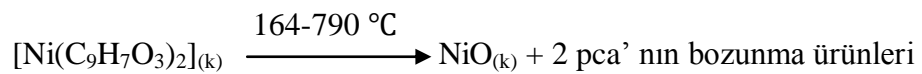
$\text{Ni}^{\text{II}}$  *p*-kumarik asit ligandlı (VI) kompleksinin DTG eğrisinde 76, 139, 219 ve 398; 775 °C maksimum sıcaklıklara karşılık gelen dört basamakta bozunduğu görülmektedir. İlk bozunma basamağı yapıdaki 2 mol kristal suyunun yapıdan uzaklaşmasıdır.

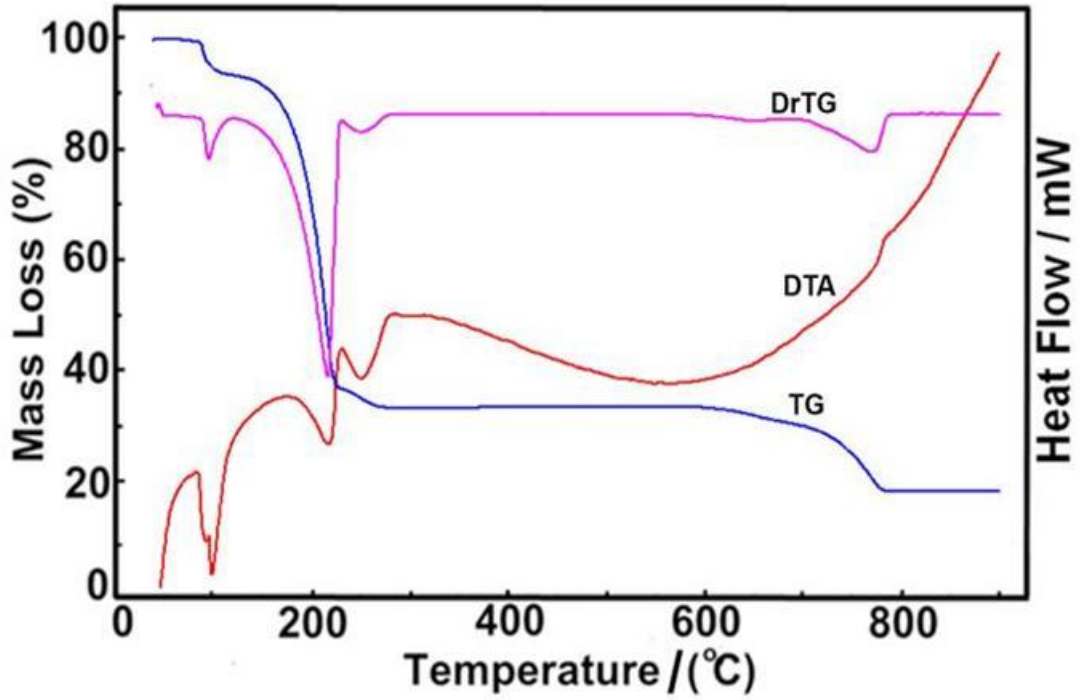


130-162 °C sıcaklık aralığında, 139 °C bozunma basamağında koordinasyon küresi içerisindeki 2 molekül aqua ligandının tamamen yapıdan ayrılmasıdır.



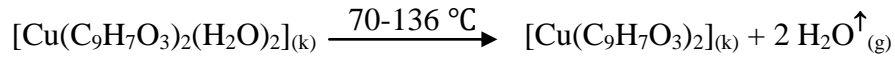
164-790 °C sıcaklık aralığında komplekste ligand olan *pca* bozularak ortamdaki uzaklaşmaktadır. Bozunma ürünü olarak geriye siyah renkli NiO bileşiği kalmaktadır.





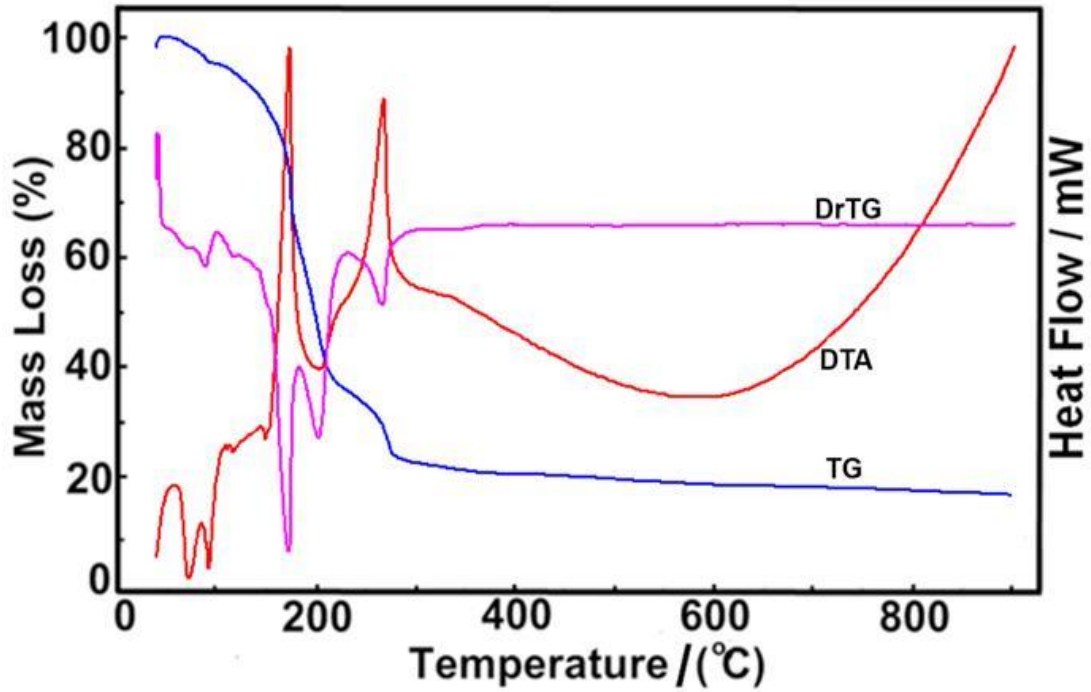
Şekil 4.17.  $[\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  kompleksine ait termal analiz eğrileri

$\text{Cu}^{\text{II}}$  *p*-kumarik asit ligandlı (VII) kompleksinin DTG eğrisinde 83, 223; 260, 856 °C maksimum sıcaklıklara karşılık gelen üç basamakta bozunduğu görülmektedir. İlk bozunma basamağı kompleksteki 2 mol ligand suyunun yapıdan uzaklaşmasıdır.



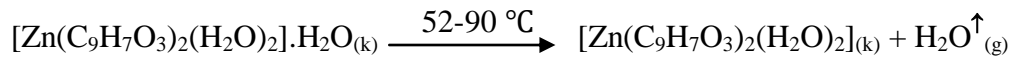
138-871 °C sıcaklık aralığında komplekste ligand olan pca bozularak ortamdan uzaklaşmaktadır. Bozunma ürünü olarak geriye siyah renkli  $\text{CuO}$  bileşiği kalmaktadır.



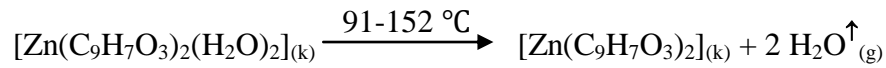


Şekil 4.18.  $[\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  kompleksine ait termal analiz eğrileri

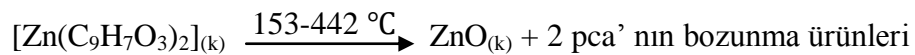
$\text{Zn}^{\text{II}}$  *p*-kumarik asit ligandlı (VIII) kompleksinin DTG eğrisinde 62; 86, 113; 150, 178, 285 °C maksimum sıcaklıklara karşılık gelen dört basamakta bozunduğu görülmektedir. İlk bozunma basamağı yapıdaki 1 mol kristal suyunun yapıdan uzaklaşmasıdır.



91-152 °C sıcaklık aralığında, 113; 150 °C bozunma basamağında koordinasyon küresi içerisindeki 2 molekül aqua ligandının tamamen yapıdan ayrılmasıdır.



153-442 °C sıcaklık aralığında komplekste ligand olan pca bozularak ortamdaki uzaklaşmaktadır. Bozunma ürünü olarak geriye gri renkli ZnO bileşiği kalmaktadır.



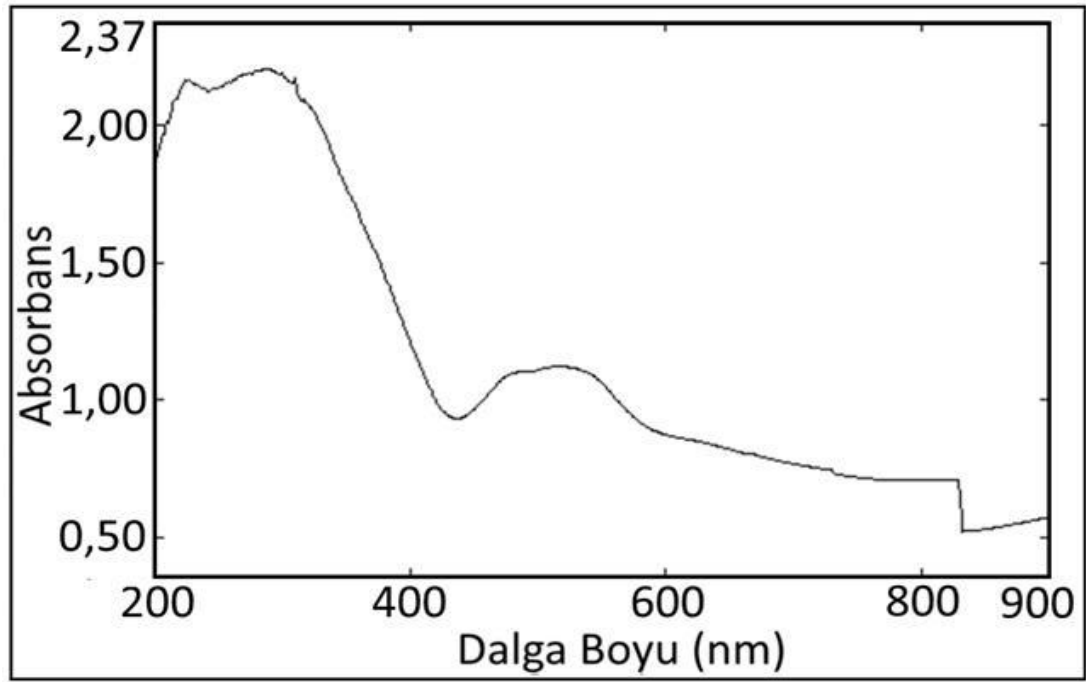
Çizelge 4.7. *p*-kumarik asit ligandlı komplekslerin termal analiz verileri

Kompleks	Sıcaklık Aralığı (°C)	DTA <sub>max</sub> (°C)	Uzaklaşan Grup	Ağırlık Kaybı (%)		Kalıntı Ürün (%)		Bozunma Ürünü	Renk
				Deney.	Teorik	Deney.	Teorik		
[Co(C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].H <sub>2</sub> O <b>439,28 g/mol</b>	1	47-78	58	H <sub>2</sub> O <sub>(hidrat)</sub>	4.09	4.20			Pembe
	2	79-152	84	2H <sub>2</sub> O <sub>(kristal)</sub>	8.41	8.40			
	3	155-262	228	2C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O	55.12	54.22			
	4	265-385	314	2CO	11.82	12.76	16,33	15,74	CoO
[Ni(C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].2H <sub>2</sub> O <b>457,05 g/mol</b>	1	55-127	76	2H <sub>2</sub> O <sub>(hidrat)</sub>	6.93	7.88			Yeşil
	2	130-162	139	2H <sub>2</sub> O <sub>(kristal)</sub>	8.26	7.88			
	3	164-253	219	2C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O	53.63	52.08			
	4	331-790	398;775	2CO	12.63	12.25	16.97	16.35	NiO
[Cu(C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <b>425,88 g/mol</b>	1	70-136	83	2H <sub>2</sub> O <sub>(hidrat)</sub>	4.62	4.23			Mavi
	2	138-290	223;260	2C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O	57.31	56.33			
	3	660-871	856	2CO	12.98	13.15	19.12	18.66	CuO
[Zn(C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].H <sub>2</sub> O <b>445,73 g/mol</b>	1	52-90	62;86	H <sub>2</sub> O <sub>(hidrat)</sub>	4.32	4.22			Beyaz
	2	91-152	113;150	2H <sub>2</sub> O <sub>(kristal)</sub>	8.51	8.41			
	3	153-255	178	2C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O	54.12	55.61			
	4	256-442	285	2CO	12.50	13.01	20.12	19.02	ZnO

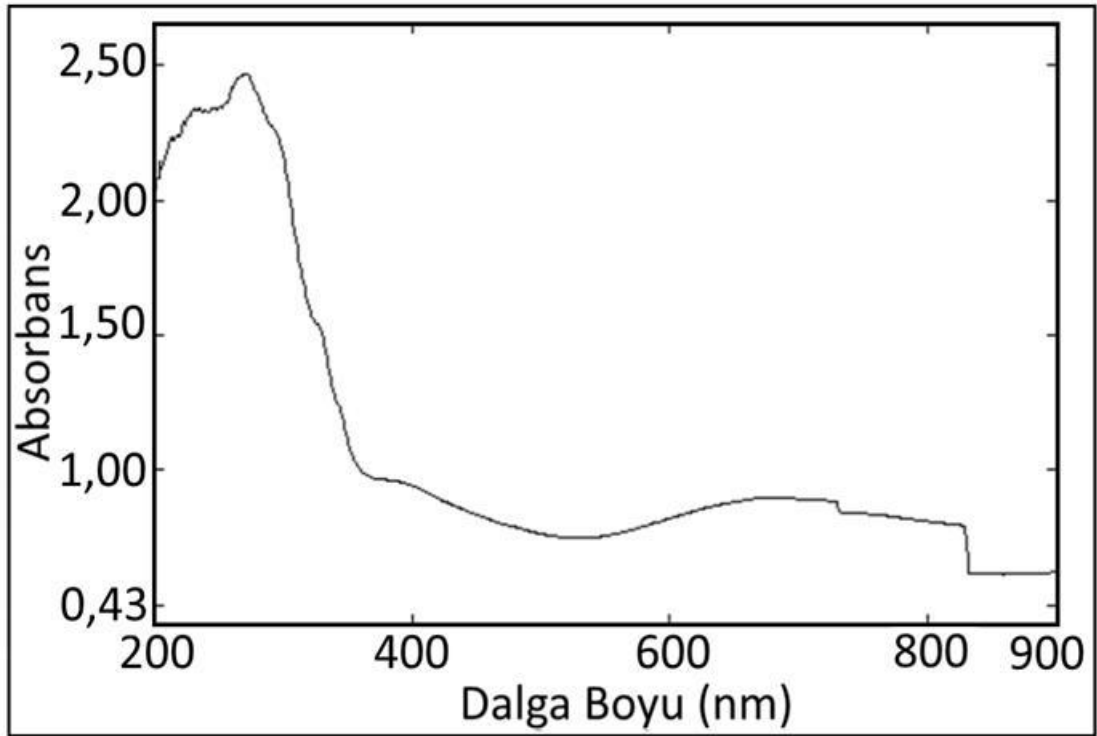


#### 4.6. Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi

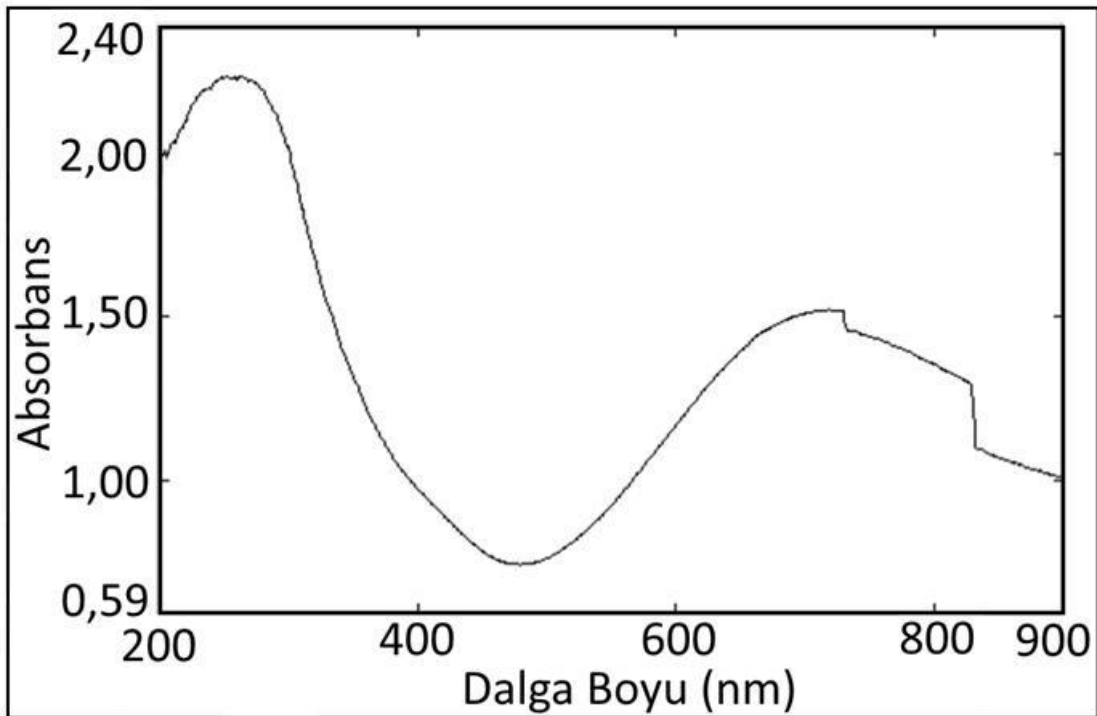
Sentezlenen kumarin/*p*-kumarik asit içeren geçiş metallerinin karışık ligandlı kompleks yapılarının 900-200 nm aralığında kaydedilen Uv-vis spektrumları Şekil 4.19 ile Şekil 4.26 arasında verilmiştir.



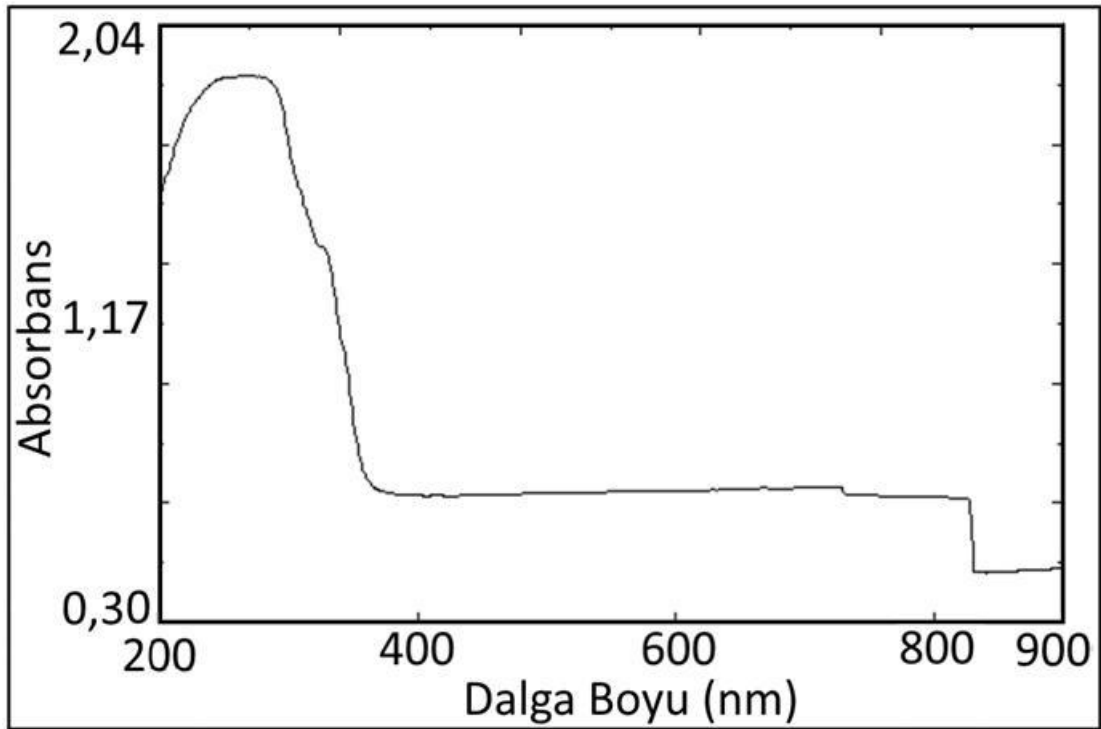
Şekil 4.19.  $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  kompleksine ait UV-vis spektrumu



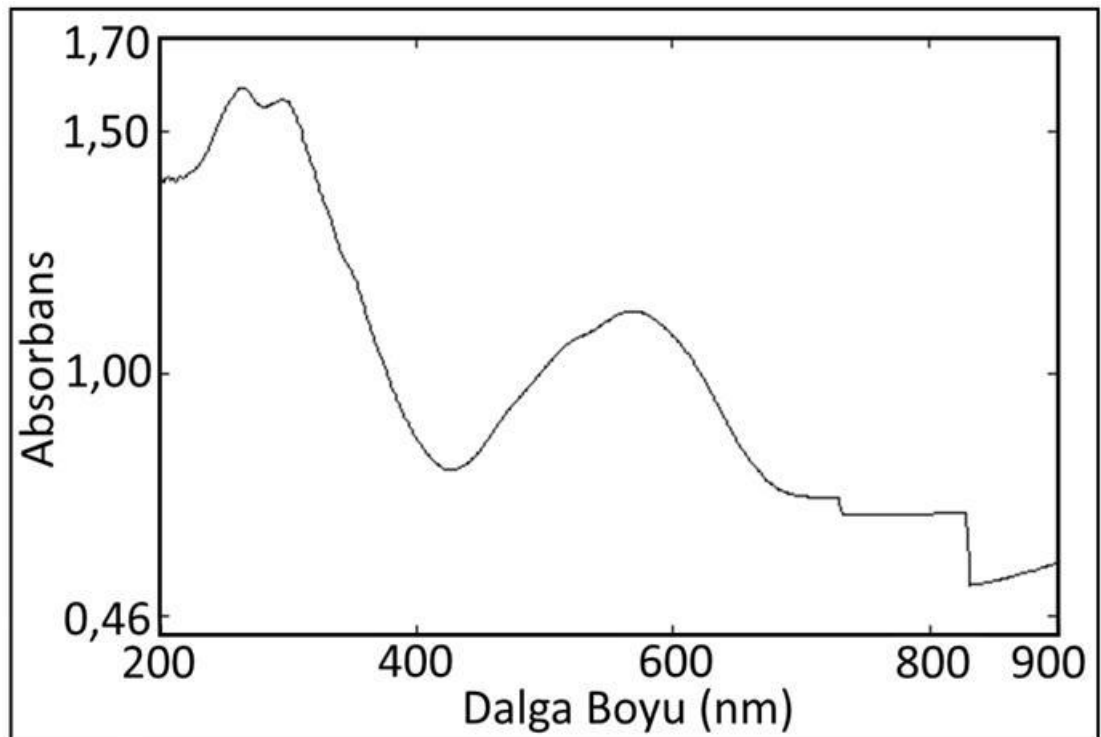
Şekil 4.20. [Ni(C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]·6H<sub>2</sub>O kompleksine ait UV-vis spektrumu



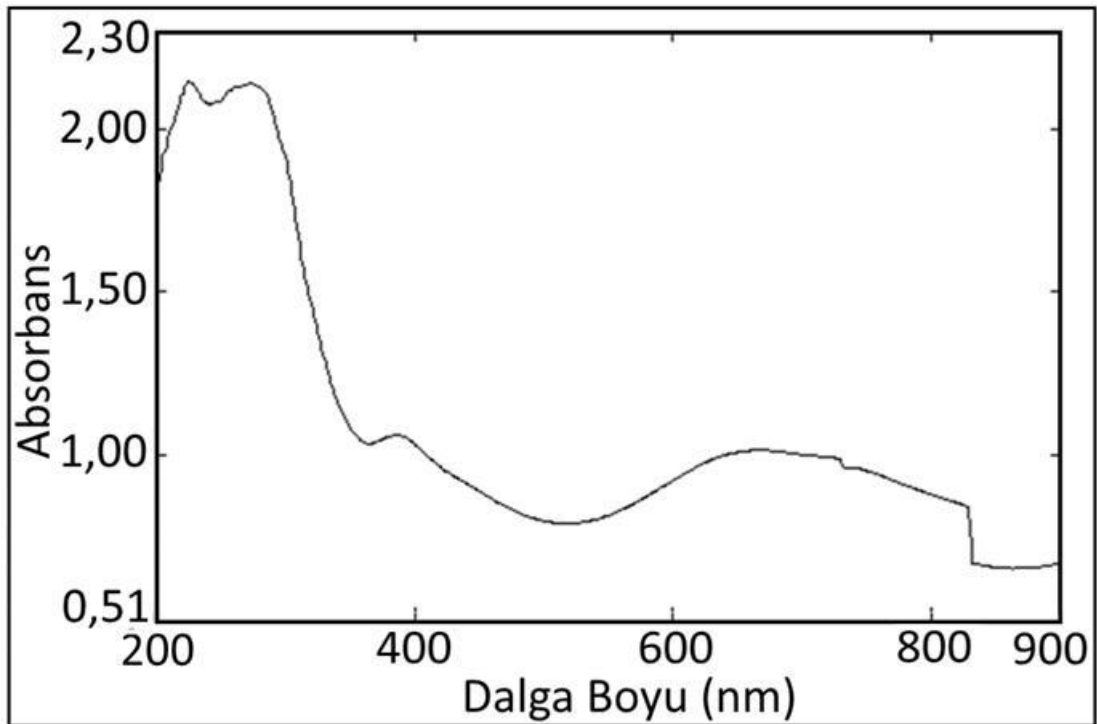
Şekil 4.21. [Cu(C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] kompleksine ait UV-vis spektrumu



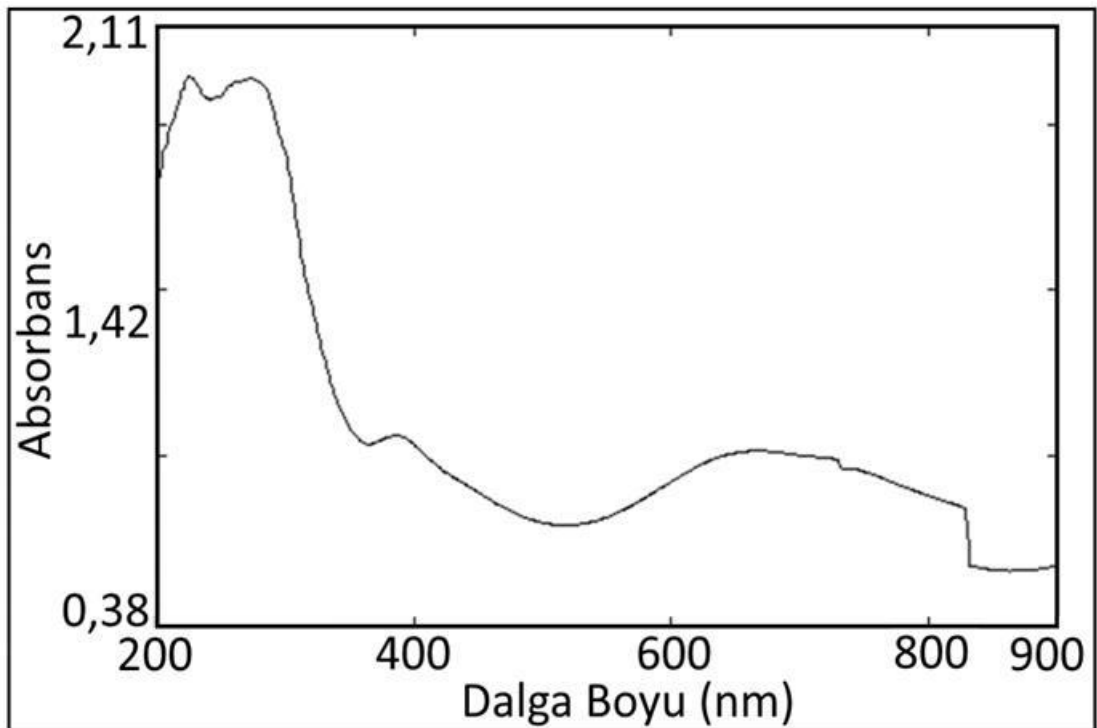
Şekil 4.22.  $[\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  kompleksine ait UV-vis spektrumu



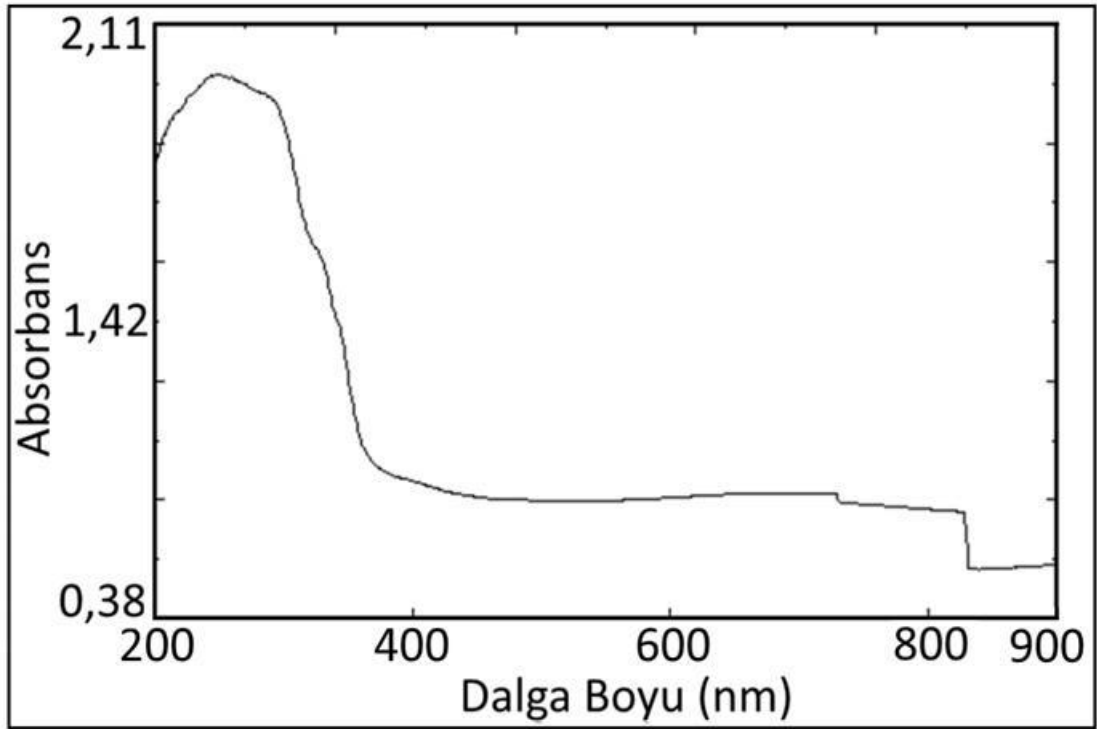
Şekil 4.23.  $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  kompleksine ait UV-vis spektrumu



Şekil 4.24. [Ni(C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]·2H<sub>2</sub>O kompleksine ait UV-vis spektrumu



Şekil 4.25. [Cu(C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] kompleksine ait UV-vis spektrumu



Şekil 4.26.  $[Zn(C_9H_7O_3)_2(H_2O)_2] \cdot H_2O$  kompleksine ait UV-vis spektrumu

#### 4.7. Biyolojik Uygulamaları

Sentezlenen komplekslere ait antimikrobiyal aktivite ve toplam antioksidan aktivite (TAS) sonuçları Çizelge 4.8 ve Çizelge 4.9' da verilmiştir.

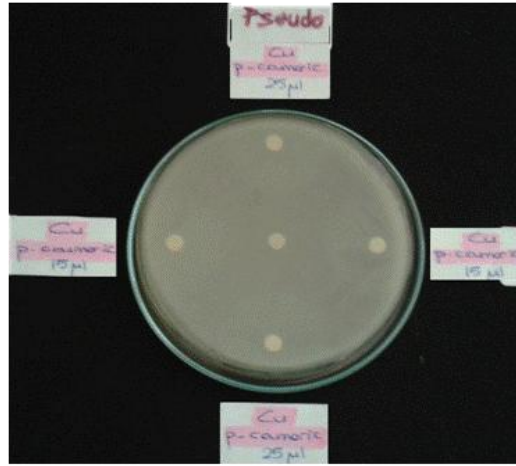
**Çizelge 4.8.** Sentezlenen komplekslerin invitro antimikrobiyal aktivitesi

Kompleksler	Suşlar (İnhibisyon zonları±SD)				
	<i>S. aureus</i> ATCC 25923	<i>E. faecalis</i> ATCC 29212	<i>E. coli</i> ATCC 25922	<i>P. aeruginosa</i> ATCC 27853	<i>C. albicans</i> ATCC 10231
<b>Kumarin+Kumarik asit</b>					
+Co	10,0±2,0	9,0±1,0	-*	-	12,0±1,0
+ Ni	-	10,0±0,1	-	-	11,0±1,0
+Cu	-	-	9,0±1,0	8,5±0,5	12,5±0,5
+Zn	11,0±1,0	10,5±0,5	12,0±1,0	12,0±1,0	12,5±1,0
<b>p-kumarik asit</b>					
+Co	-	-	-	-	9,0±1,0
+ Ni	-	-	-	-	11,5±0,5
+Cu	-	-	7,5±0,5	8,0±2,0	10,0±0,1
+Zn	-	-	11,0±1,0	10,5±1,5	11,5±0,5

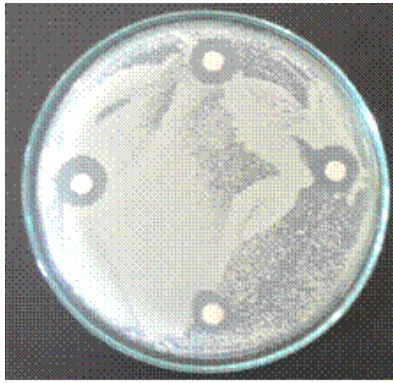
(\*: inhibisyon yok, kullanılan kompleks miktarı: 25µl)

**Çizelge 4.9.** Sentezlenen komplekslerin toplam antioksidan aktivite sonuçları

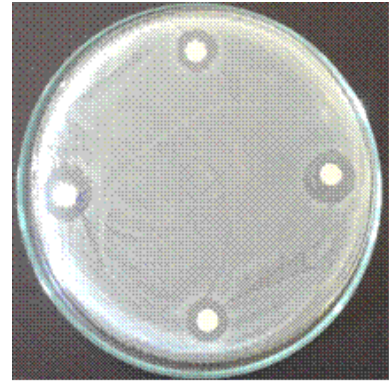
Metal Kompleksleri	Toplam Antioksidan Değerleri (mmol Trolox Eq./ L)
Co <sup>II</sup> (I)kompleksi	1,47
Ni <sup>II</sup> (II)kompleksi	1,33
Cu <sup>II</sup> (III)kompleksi	1,73
Zn <sup>II</sup> (IV)kompleksi	1,66
Co <sup>II</sup> (V)kompleksi	0,79
Ni <sup>II</sup> (VI)kompleksi	0,84
Cu <sup>II</sup> (VII)kompleksi	0,81
Zn <sup>II</sup> (VIII)kompleksi	0,89



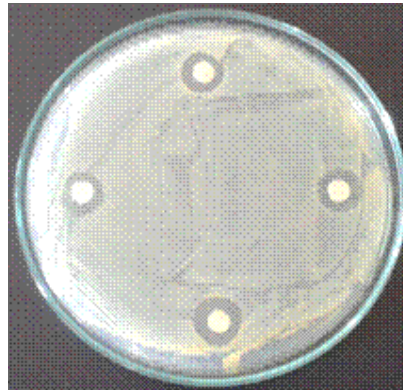
**Resim 4.1.**  $\text{Cu}^{\text{II}}$  (VII) kompleksinin bazı mikroorganizmalar üzerindeki etkisi



*Candida albicans*



*P.aeruginosa*



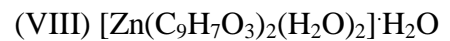
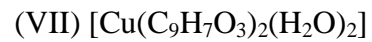
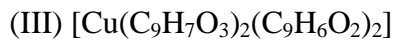
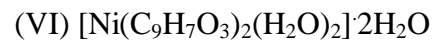
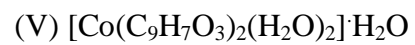
*S.aureus*

**Resim 4.2.**  $\text{Zn}^{\text{II}}$  (IV) kompleksinin bazı mikroorganizmalar üzerindeki etkisi

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmamızda geçiş metal katyonları ( $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Zn}^{\text{II}}$ ) ile kumarin/*p*-kumarik asit ve *p*-kumarik asit, karışık ve tek ligandlı kompleksleri sentezlendi. Sentezlediğimiz komplekslerin yapıları elemental analiz, infrared ve ultraviyole-görünür bölge spektroskopileri, manyetik ölçüm, erime noktası ve termal analiz yöntemleriyle aydınlatılmaya çalışıldı.

Sentezlenen komplekslerin yapılan elemental analiz sonucu tek ligandlı komplekslerde metal:ligand oranlarının 1:2 ve karışık ligandlı komplekslerde de 1:2:2 oldukları saptanmıştır.  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -kumarin/*p*-kumarik asit karışık ligandlı kompleksinin yapısında su bulunmazken diğer komplekslerin yapılarında su bulunduğu termal analiz verileri ve IR spektrumundan tespit edilmiştir (İçbudak ve ark., 2004). Yapılan elemental analiz sonuçlarına göre (Çizelge 4.1) komplekslerin formülleri aşağıdaki gibi oldukları belirlenmiştir.



Komplekslerde, metal katyonlarının koordinasyon çevrelerinin oktahedral geometriye sahip oldukları tahmin edilmektedir. Sentezlediğimiz  $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$  ve  $\text{Zn}^{\text{II}}$  geçiş metali katyonlarının kumarin/*p*-kumarik asit içeren karışık ligandlı metal komplekslerinin incelenen infrared spektrumlarına (Çizelge 4.2) göre öne sürdüğümüz bağlanma modeli desteklenmektedir. Kumarin ligandının  $1753 \text{ cm}^{-1}$ ' de görülen  $\text{C}=\text{O}$  grubuna ait olan gerilme piki bu gruptan metal katyonuna elektron aktarımı ile gerçekleşen kovalent bağlanma sonucunda  $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$  ve  $\text{Zn}^{\text{II}}$  metal kompleksleri için sırasıyla  $1704 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1706 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1697 \text{ cm}^{-1}$  ve  $1705 \text{ cm}^{-1}$  bölgelerine kaymaktadır. Aynı şekilde elektron aktarımı sonucu oluşan *p*-kumarik asit-metal katyonu arasında gerçekleşen bağlanmaya ait olan kayma ise, serbest *p*-kumarik



asitte  $1688\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen karboksilik asidin C=O grubuna ait olan pik metal kationuna koordine olduktan sonra  $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$  ve  $\text{Zn}^{\text{II}}$  metal kompleksleri için sırasıyla  $1621\text{ cm}^{-1}$ ,  $1620\text{ cm}^{-1}$ ,  $1628\text{ cm}^{-1}$  ve  $1619\text{ cm}^{-1}$  bölgelerine kaymaktadır (Nakamoto, 2009). Kumarin ligandına göre *p*-kumarik asitte kayma değerinin yüksek oluşu bağlanmanın kovalent karakter yanı sıra iyonik karakter de taşımasından kaynaklanmaktadır (Köse ve ark., 2014). *p*-kumarik asidin tek dişli bağlanmasını destekleyen en önemli gösterge ise karboksilik asit grubunun simetrik ve asimetric gerilme titreşimlerinin arasındaki fark gösterilebilir. Sentezlenen karışık ligandlı komplekslerin infrared spektrumları (Çizelge 4.2) incelendiğinde,  $\text{Co}^{\text{II}}$  kompleksi için bu farkın  $252\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$  kompleksi için  $248\text{ cm}^{-1}$  ve  $\text{Zn}^{\text{II}}$  kompleksi için  $255\text{ cm}^{-1}$  değerleri elde edilmiş olup *p*-kumarik asit ligandının monoanyonik monodentate olarak metal kationlarına koordine olurken bu değer  $\text{Cu}^{\text{II}}$  kompleksinde  $115\text{ cm}^{-1}$  olup bu ligand monoanyonik bidentate olarak bağlanmaktadır. Her bir metal kationuna bağlanan iki mol *p*-kumarik asidinde counter ion (yük dengeleyici iyon) olarak kompleksin yük denklğini sağladı görülmektedir. Köse ve arkadaşları (2007, 2012), benzoik asit komplekslerinin infrared spektrumları incelendiğinde monoanyonik monodentate (tek dişli) bağlanmanın gerçekleştiği sodyum tuzlarındaki  $\text{COO}^-$  grubuna ait simetrik ve asimetric gerilme titreşimleri arasındaki farktan  $145\text{ cm}^{-1}$  küçük olduğu durumlarda monoanyonik bidentate (çift dişli) bağlanmayı desteklediği, bu farka eşit veya daha büyük değerler elde edildiğinde ise monoanyonik monodentate bağlanmanın gerçekleştiğini belirtmişlerdir.

Kumarin ligandı içermeyen sadece *p*-kumarik asit ligandı içeren metal kationu komplekslerinin infrared spektrumları incelendiğinde (Çizelge 4.3), *p*-kumarik asidin bağlanma özelliklerinin değişim gösterdiği saptanmıştır. Monoanyonik olarak bağlanıp komplekslerin yük denklğini sağlayan *p*-kumarik asit ligand için karboksilik asit grubunun simetrik ve asimetric gerilme titreşimleri incelendiğinde bağlanmanın monoanyonik bidentate şeklinde gerçekleştiği tespit edilmektedir (Köse ve Necefoğlu, 2008).  $\text{COO}^-$  grubunun simetrik ve asimetric gerilme titreşimleri arasındaki farklar;  $\text{Co}^{\text{II}}$  kompleksi için  $128\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$  kompleksi için  $119\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$  kompleksi için  $107\text{ cm}^{-1}$  ve  $\text{Zn}^{\text{II}}$  kompleksi için ise  $128\text{ cm}^{-1}$  değerleri elde

edilmektedir. *p*-kumarik asidin sodyum tuzunun COO<sup>-</sup> grubuna ait olan simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri arasındaki fark 145 cm<sup>-1</sup> olup, sadece *p*-kumarik asit içeren geçiş metal komplekslerinde monoanyonik bidentate olarak bağlandığı görülmektedir.

Sentezlediğimiz kumarin/*p*-kumarik asit içeren geçiş metallerinin karışık ligand kompleks yapılarının 900-200 nm aralığında kaydedilen görünür bölge spektroskopisine (UV-vis) göre elektronik geçiş değerleri spektrum desenlerinden çıkarılmıştır (Şekil 4.19- 4.22). Bu verilere göre; Co<sup>II</sup> (**I**) kompleksine atfedilebilecek *d-d* geçişleri 537,23 nm (<sup>4</sup>T<sub>1g</sub>→<sup>4</sup>T<sub>2g</sub>)(F) ve 469,45 nm (<sup>4</sup>T<sub>1g</sub>→<sup>4</sup>T<sub>1g</sub>)(P) dalga boylarında görülmektedir (Şekil 4.19). Ni<sup>II</sup> (**II**) kompleksinin sahip olduğu üç adet spin-izinli *d-d* geçişi 821,52 nm (<sup>3</sup>A<sub>2g</sub>→<sup>3</sup>T<sub>1g</sub>)(P), 684,87 nm (<sup>3</sup>A<sub>2g</sub>→<sup>3</sup>T<sub>1g</sub>)(F) ve 402,17 nm (<sup>3</sup>A<sub>2g</sub>→<sup>3</sup>T<sub>2g</sub>)(F) dalga boylarına denk gelmekte olup bu geçiş bantları Ni<sup>2+</sup> metal katyonunun *d* orbitallerinin oktahedral geometriyi destekleyecek şekilde yarılmasını desteklemektedir (Şekil 4.20). Bu geçişlerden iki tanesi görünür bölgeye düşerken 402,17 nm (<sup>3</sup>A<sub>2g</sub>→<sup>3</sup>T<sub>2g</sub>)(F) geçişi yük aktarım bantları tarafından perdelenmektedir. Cu<sup>II</sup> (**III**) kompleksinin sahip olduğu çoklu absorpsiyon bandı üst üste çakışmış piklerden meydana gelmiş, geniş bir aralıkta yayvan bir görünüme sahip olup 877,39–519,63 nm aralığına denk gelmektedir (Şekil 4.21). Bu spektrum verileri Cu<sup>2+</sup> metal katyonunun Jahn–Teller bozunması etkisiyle “pseudo-oktahedral” yapısını desteklediği düşünülmektedir. Cu<sup>II</sup> (**III**) kompleksine ait yayvan spektrumun maksimum absorpsiyon bandı yaklaşık olarak 709,71 nm (<sup>2</sup>E<sub>g</sub>→<sup>2</sup>T<sub>2g</sub>) dalga boyuna karşılık gelmektedir (Köse ve ark., 2008, 2014). Magnetik duyarlılık verilerinde de görüldüğü gibi diamagnetik özelliğe sahip olan Zn<sup>II</sup> (**IV**) kompleksindeki metal katyonunun son yörüngesindeki *d* orbitalleri tam dolu olduğundan oluşabilecek olan oktahedral bir yarılmada herhangi bir *d-d* elektronik geçişi görülmemektedir (Şekil 4.22) (Köse ve ark., 2012).

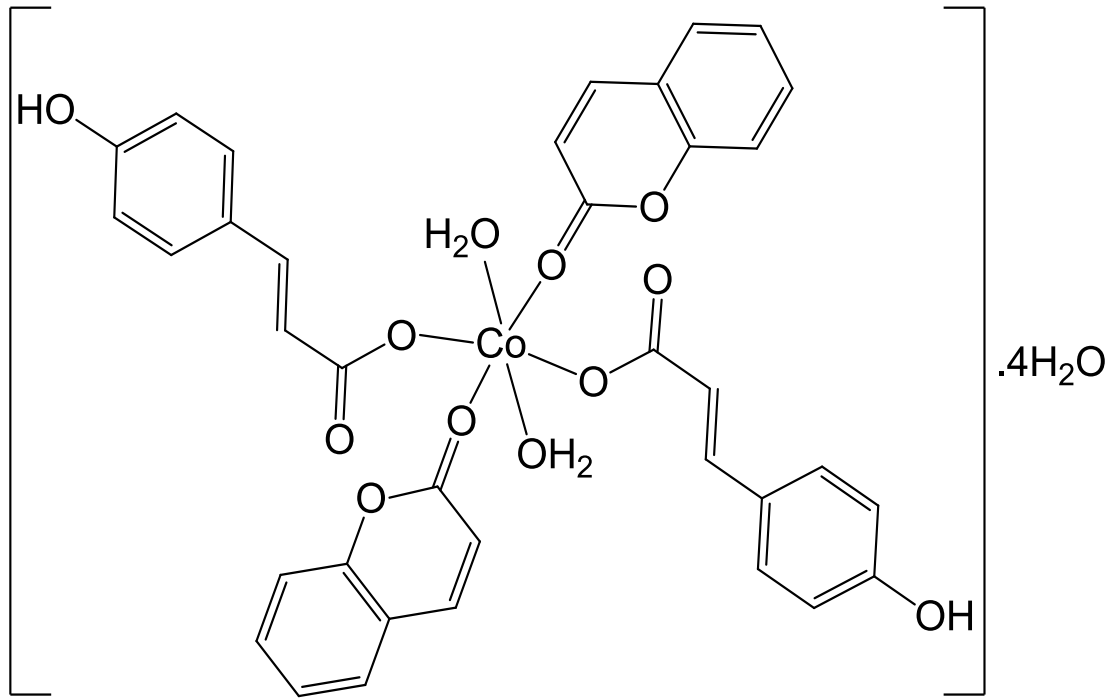
Yüksek şiddete sahip düşük dalga boyunda görülen absorpsiyon bantları *d-d* geçişlerine ait olmayıp, daha güçlü enerjiye sahip olan metal → ligand yük transfer geçişlerine aittir (Kaya, 2008; Köse ve Necefoğlu, 2008).

Co<sup>II</sup> (I) kompleksi için 219,35 ve 302,85 nm, Ni<sup>II</sup> (II) kompleksi için 211,12 ve 284,17 nm, Cu<sup>II</sup> (III) kompleksi için 257,61 nm dalga boylarında absorpsiyon bantları metal → ligand geçişlerine ait iken Zn<sup>II</sup> (IV) kompleksi için 281,15 nm dalga boyunda görülen şiddetli pik ligand → metal yük transferine atfedilebilir (Mihaylov ve ark., 2006; Köse ve ark., 2007; Patil ve ark., 2011; Köse ve ark., 2014).

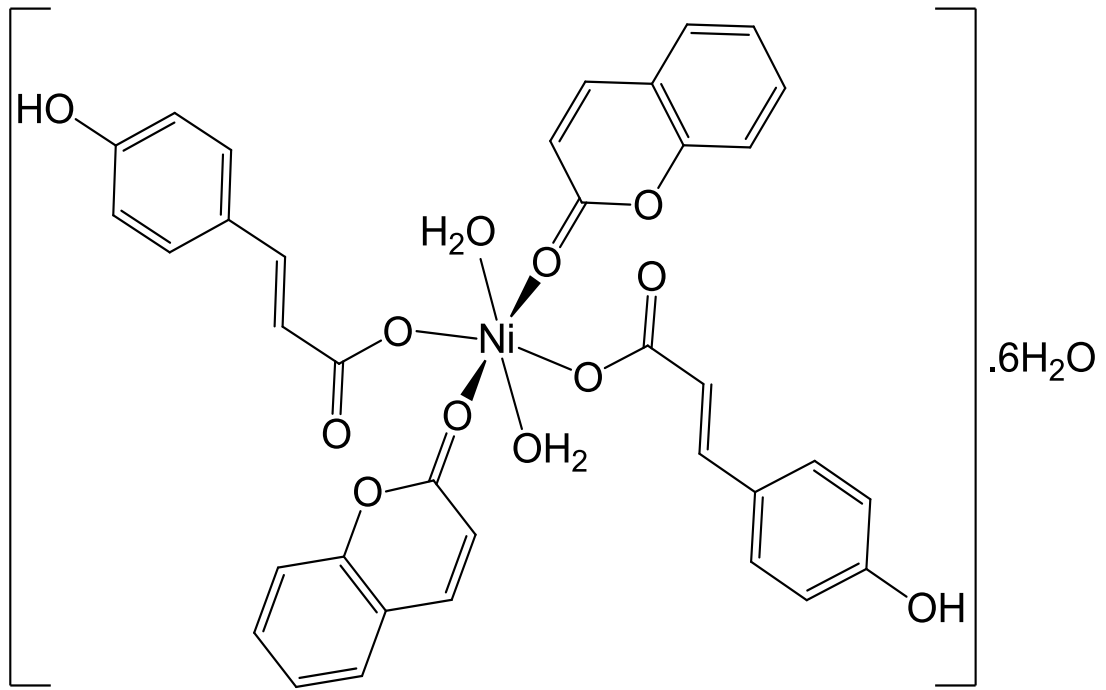
*p*-kumarik asit içeren geçiş metallerinin koordinasyon bileşiklerinin 900-200 nm aralığında kaydedilen görünür bölge spektroskopisine (UV-vis) göre elde edilen elektronik geçiş değerleri spektrum desenlerinden çıkarılmıştır (Şekil 4.23- 4.26). Bu verilere göre; Co<sup>II</sup> (V) kompleksine atfedilebilecek *d-d* geçişleri 564,12 nm (<sup>4</sup>T<sub>1g</sub>→<sup>4</sup>T<sub>2g</sub>)(F) ve 509,61 nm (<sup>4</sup>T<sub>1g</sub>→<sup>4</sup>T<sub>1g</sub>)(P) dalga boylarında görülmektedir (Şekil 4.23). Ni<sup>II</sup> (VI) kompleksinin sahip olduğu üç adet spin-izinli *d-d* geçişi 836,35 nm (<sup>3</sup>A<sub>2g</sub>→<sup>3</sup>T<sub>1g</sub>)(P), 641,24 nm (<sup>3</sup>A<sub>2g</sub>→<sup>3</sup>T<sub>1g</sub>)(F) ve 397,72 nm (<sup>3</sup>A<sub>2g</sub>→<sup>3</sup>T<sub>2g</sub>)(F) dalga boylarına denk gelmekte olup bu geçiş bantları Ni<sup>2+</sup> metal kationunun *d* orbitallerinin oktahedral geometriyi destekleyecek şekilde yarılmasını desteklemektedir (Şekil 4.24). Cu<sup>II</sup> (VII) kompleksinin sahip olduğu çoklu absorpsiyon bandı üst üste çakışmış piklerden meydana gelmiş, geniş bir aralıkta yayvan bir görünüme sahip olup 837,95–527,37 nm aralığına denk gelmektedir (Şekil 4.25). Bu spektrum verileri Cu<sup>2+</sup> metal kationunun Jahn–Teller bozunması etkisiyle “pseudo-oktahedral” yapısını desteklediği düşünülmektedir. Cu<sup>II</sup> (VII) kompleksine ait yayvan spektrumun maksimum absorpsiyon bandı yaklaşık olarak 677,49 nm (<sup>2</sup>E<sub>g</sub>→<sup>2</sup>T<sub>2g</sub>) dalga boyuna karşılık gelmektedir (Köse ve ark., 2007, 2008). Magnetik duyarlılık verilerinde de görüldüğü gibi diamanyetik özelliğe sahip olan Zn<sup>II</sup> (VIII) kompleksindeki metal kationunun son yörüngesindeki *d* orbitalleri tam dolu olduğundan oluşabilecek olan oktahedral bir yarılmada herhangi bir *d-d* elektronik geçişi görülmemektedir (Şekil 4.26 ) (Mihaylov ve ark., 2006; Patil ve ark., 2011; Köse ve ark., 2012).

Sentezlediğimiz komplekslerin manyetik ölçüm verileri incelendiğinde (Çizelge 4.4) teorik ve deneysel manyetik momentleri uyum içinde olup kompleksler oktahedral yapılara sahiptir (Köse ve ark., 2008).

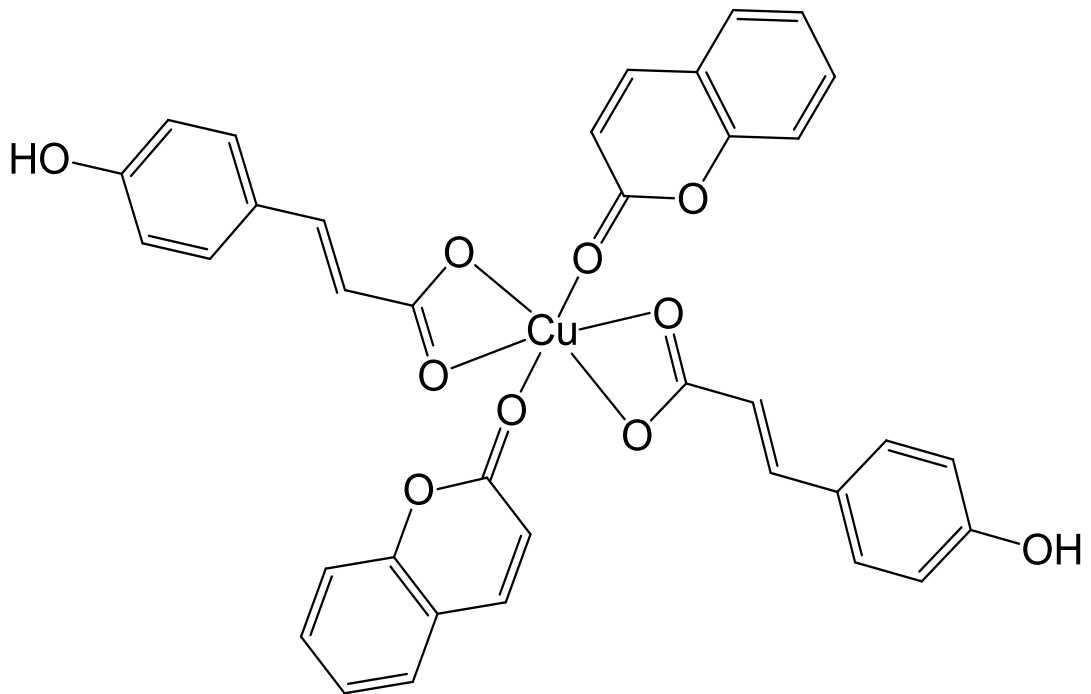
Yapılan analiz sonuçlarına ve daha önce literatürlerde belirtilmiş olan benzer metal komplekslerin yapılarına dayanılarak (Köse ve ark., 2012, 2014) sentezlediğimiz komplekslerin tahmini yapı formülleri aşağıda verilmiştir.



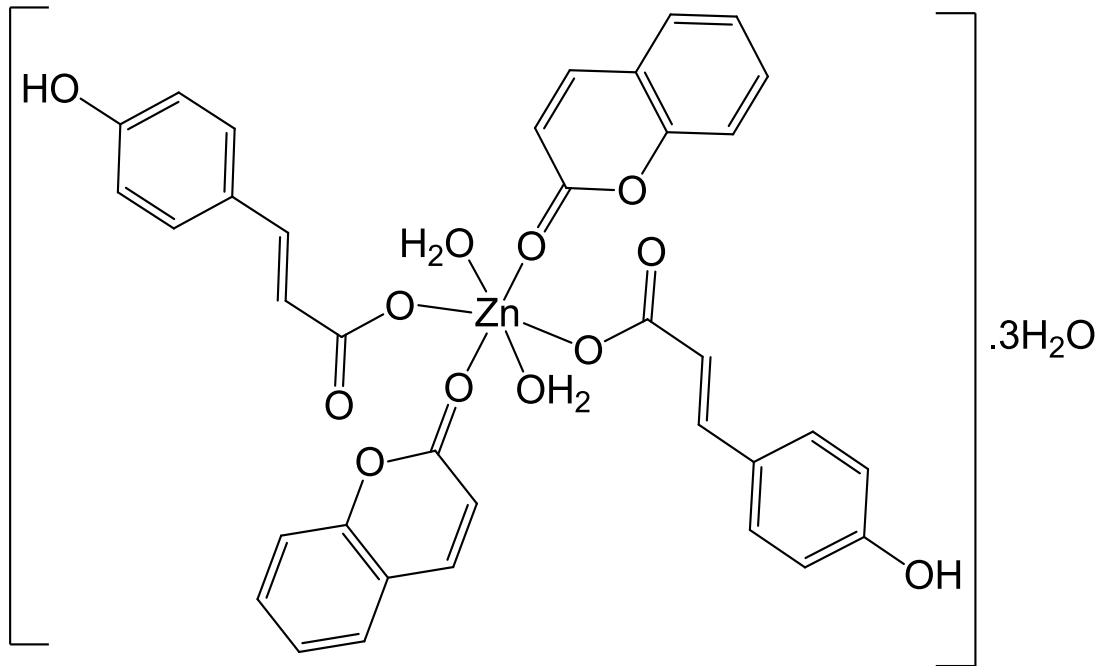
**Şekil 5.1.**  $[Co(C_9H_7O_3)_2(C_9H_6O_2)_2(H_2O)_2] \cdot 4H_2O$  kompleksinin muhtemel açık yapı formülü



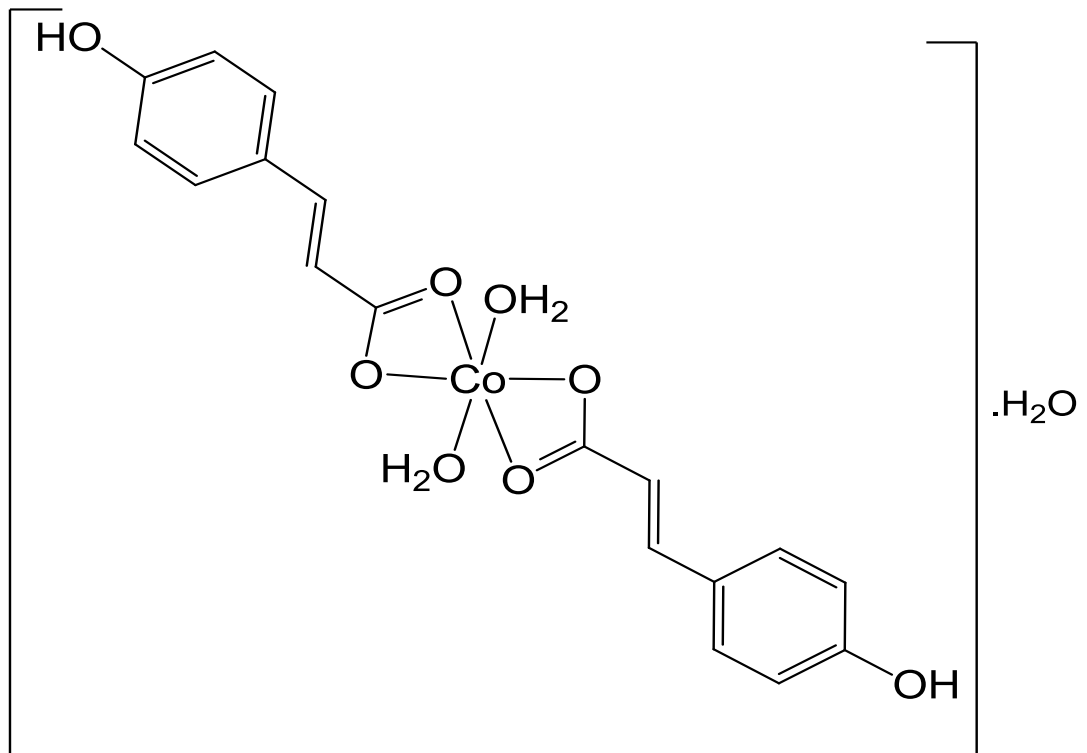
Şekil 5.2.  $[\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin muhtemel açık yapı formülü



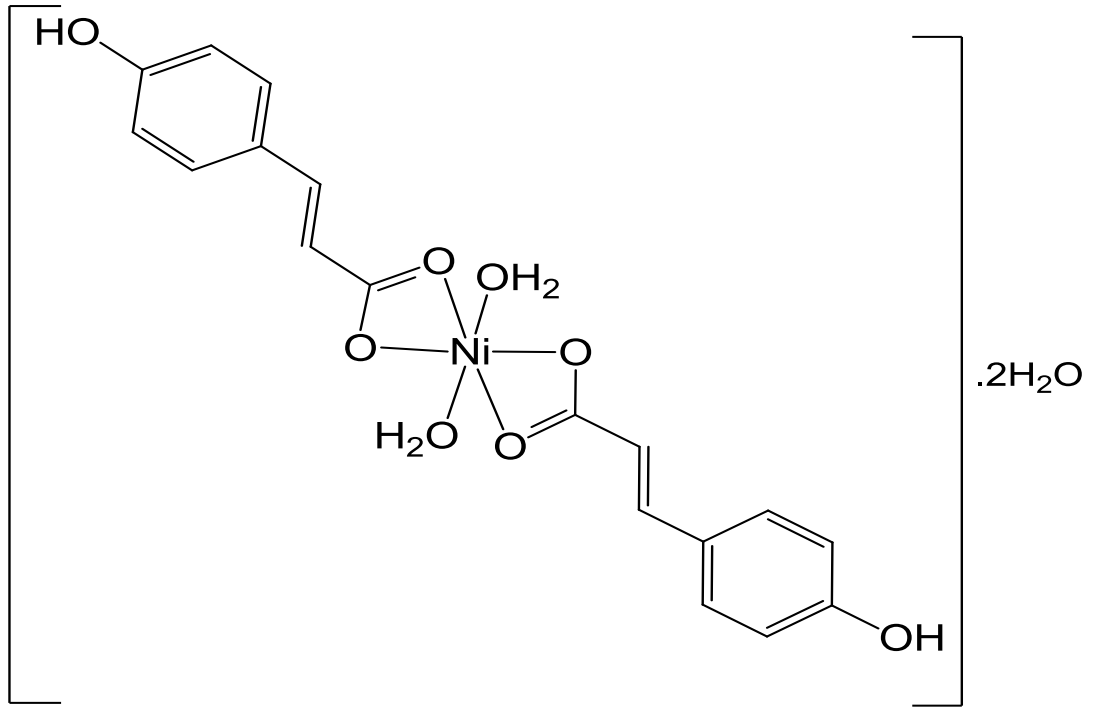
Şekil 5.3.  $[\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2)_2]$  kompleksinin muhtemel açık yapı formülü



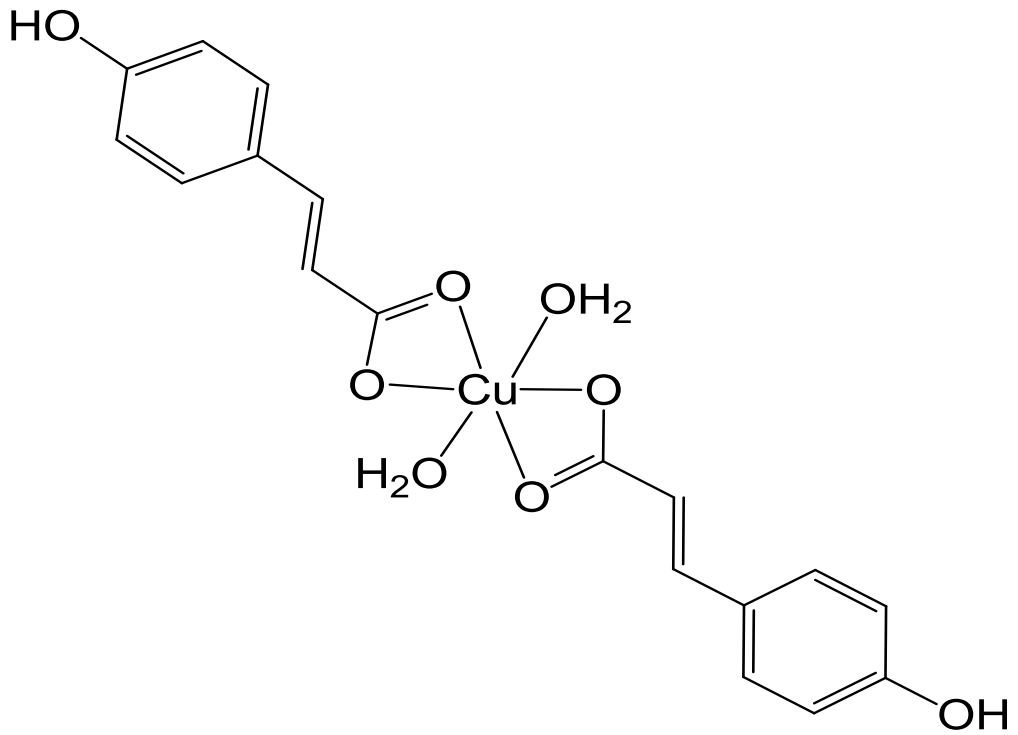
Şekil 5.4.  $[Zn(C_9H_7O_3)_2(C_9H_6O_2)_2(H_2O)_2] \cdot 3H_2O$  kompleksinin muhtemel açık yapı formülü



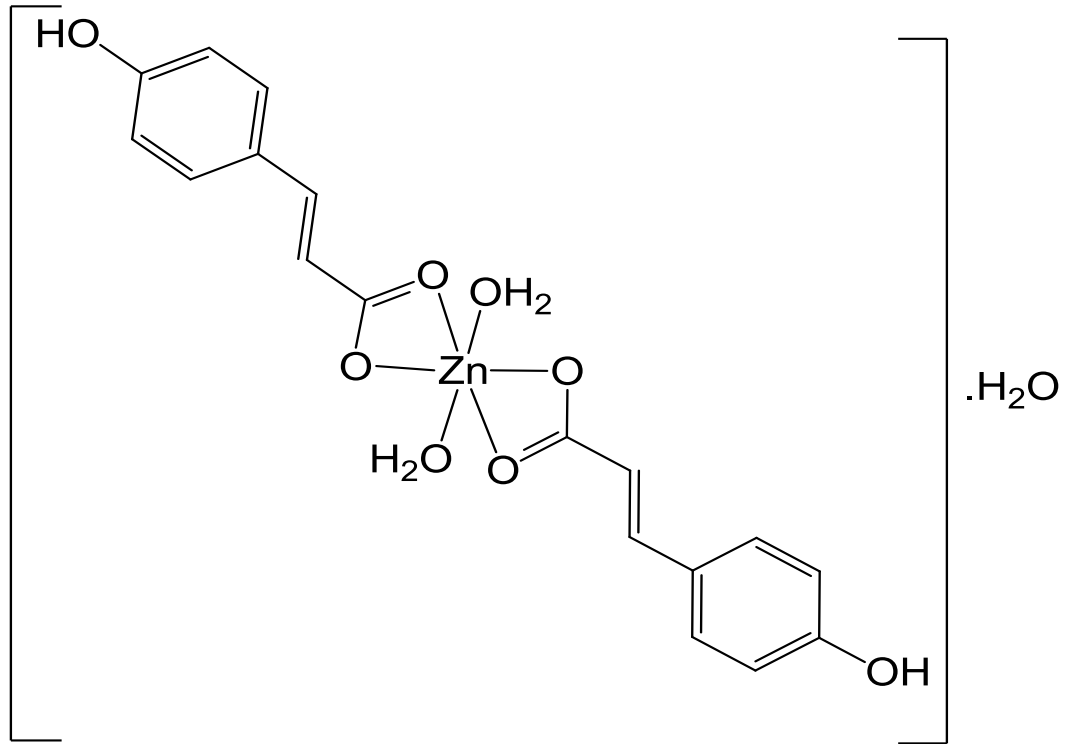
Şekil 5.5.  $[Co(C_9H_7O_3)_2(H_2O)_2] \cdot H_2O$  kompleksinin muhtemel açık yapı formülü



Şekil 5.6.  $[\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin muhtemel açık yapı formülü



Şekil 5.7.  $[\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  kompleksinin muhtemel açık yapı formülü



**Şekil 5.8.**  $[Zn(C_9H_7O_3)_2(H_2O)_2] \cdot H_2O$  kompleksinin muhtemel açık yapı formülü

Komplekslerin antioksidan aktiviteleri incelendiğinde (Çizelge 4.9), kumarin/*p*-kumarik asit içeren karışık ligandlı geçiş metal komplekslerinin antioksidan aktiviteleri diğer komplekslere göre daha yüksek görülmektedir. En düşük aktivite  $Co^{II}$  (V) kompleksi iken en yüksek aktivite  $Cu^{II}$  (III) kompleksine aittir. Komplekslerin antimikrobiyal aktiviteleri değerlendirildiğinde (Çizelge 4.8), metallere en etkin olanının çinko olduğu belirlenmiştir. Ayrıca geçiş metal kationları ( $Co^{II}$ ,  $Ni^{II}$ ,  $Cu^{II}$ ,  $Zn^{II}$ ) ile *p*-kumarik asit komplekslerinin elde edilen inhibisyon zonlarına göre özellikle mayalar ve gram negatif bakteriler üzerinde etkin olduğu görülmektedir. Sentezlenen bu komplekslere kumarin de ilave edildiğinde antimikrobiyal aktivitenin hem mayalar ve gram negatif bakteriler üzerine hem de gram pozitif bakteriler üzerinde değişen oranlarda etkin olduğu belirlenmiştir.

Bu tez çalışması için ilerki çalışmalarda komplekslerin NMR, X-ray analiz çalışmaları yapılarak muhtemel yapıların daha da kesinleştirilmesi mümkün olabilir.



Yapılan biyolojik aktive çalışmaları farklı bakteri türleri ile hücre kültürü ortamında geliştirilerek araştırılması yönünde çalışmalar yapılabilir.

## KAYNAKLAR

- Abdel-Kader, M.S., 2003. New ester and furocoumarins from the roots of pituranthos tortuosus. *Journal of Chemical Education*, 14 (1), 48-51.
- Abdel-Wahab, M.H., El-Mahdy, M.A., Abd-Ellah, M.F., Helal, G.K., Khalifa F., Hamada, F.M.A., 2003. Influence of p-coumaric acid on doxorubicin-induced oxidative stress in rat's heart. *Pharmacological Research*, 48, 461-465.
- Akkan, A.C., 2008. Bazı Fenolik Asit Bileşiklerinin Kapiler Elektroferez Yöntemi ile Tayini. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Alghool, S., 2010. Metal complexes of azo coumarin derivatives: synthesis, spectroscopic, thermal and antimicrobial studies. *Journal of Coordination Chemistry*, 63(18), 3322-3333.
- Angelescu, E., Pavel, O.D., Bîrjega, R., Zăvoianu, R., Costentin, G., Che, M., 2006. Solid base catalysts obtained from hydrotalcite precursors, for knoevenagel synthesis of cinamic acid and coumarin derivatives. *Applied Catalysis A: General*, 308, 13-18.
- Anonim, 2010. Açık Kaynak Ders Notları. Fen ve Mühendislik Bilimleri için Enstrümental Analiz, <http://kimya.bilecik.edu.tr/Dosya/Arsiv/Ders%20Notlar%C4%B1%20ve%20Sorular%C4%B1/Enstrumental%20Analiz/Enstrumental%20Analiz%20Ders%20Notlar%C4%B1-1.pdf> (05.10.2014).
- Anonim, 2012, Phenols. <http://en.wikipedia.org/wiki/Phenols> (06.06.2012).
- Anonim, 2013a, Coumarin. <http://en.wikipedia.org/wiki/Coumarin> (05.04.2013).
- Anonim, 2013b, Gıda Mühendisliği Dergisi. Bitkisel Fenoliklerin Kullanım Olanakları ve İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri, [http://www.gidamo.org.tr/resimler/ekler/1f1f19176d38348\\_ek.pdf?dergi=14](http://www.gidamo.org.tr/resimler/ekler/1f1f19176d38348_ek.pdf?dergi=14) (06.04.2013).
- Anonim, 2014a, Flavon, Flavonoid. <http://www.organikoop.com> (20.04.2014)
- Anonim, 2014b, Flavonoid. <http://en.wikipedia.org/wiki/Flavonoid> (20.04.2014).
- Bose, D.S., Rudradas, A.P., Babu, M.H., 2002. The Indium (III) chloride-catalyzed von Pechmann reaction: A simple and effective procedure for the synthesis of 4-substituted coumarins. *Tetrahedron Letters*, 43, 9195-9197.

- Çamur, M., 2005. Bazı 4-Hidroksifenilasetikasit Türevi Ftalosiyanın Metal Komplekslerinin Sentezi ve Yapılarının Spektroskopik Yöntemlerle Aydınlatılması. Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Emandi, A., Calinescu, M., Badea, M., Olar, R., 2004. Synthesis and characterisation of some new metal complexes of 3-nitrozo-4-hydroxy-coumarin and antranilic acid. *Analele Universităţii din Bucureşti – Chimie, Anul XIII (serie nouă), I-II*, 161-166.
- Erdik, E., 2007. Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler. Gazi Kitabevi, Ankara, 10, 82 s.
- Evrenosoğlu, Y., 2002. Ateş Yanıklığına Duyarlı ve Dayanıklı Bazı Armutların Fenolik ve Mineral Madde İçeriklerinin Belirlenmesi Üzerine Bir Araştırma. Doktora Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Fessenden, R.J., Fessenden, J.S., Logue, M.W., 2001. Organik Kimya. Güneş Kitabevi, Ankara, 475 s.
- Gülcan, M., 2012. Anorganik Kimyada Spektroskopik Yöntemler, [http://www.yyu.edu.tr/abis/admin/dosya/4942/dosyalar/4942\\_041220131720\\_42\\_23946.pdf](http://www.yyu.edu.tr/abis/admin/dosya/4942/dosyalar/4942_041220131720_42_23946.pdf) (05.10.2014).
- Halli, M.B., Sumathi, R.B., Kinni, M., 2012. Synthesis, spectroscopic characterization and biological evaluation studies of Schiff's base derived from naphthofuran-2-carbohydrazide with 8-formyl-7-hydroxy-4-methyl coumarin and its metal complexes. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 99, 46-56.
- İçbudak, H., Köse, D.A., Necefoğlu, H., 2004. Bis(Nicotinamide) and bis(N,N-Diethylnicotinamide) p-Hydroxybenzoate complexes of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) spectrothermal studies. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 76(3), 837-851.
- Jones, C.J., 2002. d- and f-Block Chemistry. Wiley-Interscience, England, 1-3 p.
- Jung, J.C., Lee, J.H., Oh, S., Lee, J.G., Park, O.S., 2004. Synthesis and antitumor activity of 4-hydroxycoumarin derivatives. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 14, 5527-5531.
- Kaholek, M., Hrdlovic, P., 1997. Spectral properties of coumarin derivatives substituted at position 3. effect of polymer matrix. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 108, 283-288.
- Kaya C., 2008. İnorganik Kimya 2. Palme Yayıncılık, Ankara, 493 s.

- Kıncal A., Eroğlu, B., Gürler, F., Coşkun, Y. Fenolik Maddeler (Resveratrol), <http://gida.mersin.edu.tr/gm324/Resveratrol.pdf> (06.06.2012).
- Kostova I.P., Manolov I.I., Nicolova I.N., Danchev N.D., 2001. New metal complexes of 4-methyl-7-hydroxycoumarin sodium salt and their pharmacological activity. *II Farmaco*, 56, 707-713.
- Köse, D.A., 2001. Bakır (II), Nikel (II), Kobalt (II) ve Çinko (II) Asetilsalisilatların Nikotinamid ve Dietilnikotinamid Komplekslerin Sentezi ve Yapılarının İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kars.
- Köse, D.A., Kaya, A., Necefoğlu H., 2007. Synthesis and characterization of bis(N,N-Diethylnicotinamide) m-hydroxybenzoate complexes of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II). *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 33(6), 422-427.
- Köse, D.A., Necefoğlu, H., 2008. Synthesis and characterization of bis(Nicotinamide) m-hydroxybenzoate complexes of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II). *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 93(2), 509-514.
- Köse, D.A., Necefoğlu, H., İçbudak, H., 2008. Synthesis and characterization of N,N-diethylnicotinamide-acetylsalicylato complexes of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II). *Journal of Coordination Chemistry*, 61(21), 3508-3515.
- Köse, D.A., Necefoğlu, H., Şahin, O., Büyükgüngör, O., 2012. Synthesis, structural, spectroscopic characterization and structural comparison of 3-hydroxybenzoate and nicotinamide/ N,N-diethylnicotinamide mixed ligand complexes with Zn(II). *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 110(3), 1233-1241.
- Köse, D.A., Öztürk, B., Şahin, O., Büyükgüngör, O., 2014. Mixed ligand complexes of coumarilic acid/ nicotinamide with transition metal complexes, synthesis and structural investigation. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 115(2), 1515-1524.
- Kulkarni A., Patil S.A., Badami P.S., 2009. Synthesis, characterization, DNA cleavage and in vitro antimicrobial studies of La(III), Th(IV) and VO(IV) complexes with Schiff bases of coumarin derivatives. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 44, 2904-2912.
- Labieniec, M., Gabryelak, T., Falcioni, G., 2003. Antioxidant and pro-oxidant effects of Tannins in digestive cells of the freshwater mussel *unio tumidus*. *Mutation Research Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 539, 19-28.
- Marinova, E.M., Yanishlieva, N.V., 2003. Antioxidant activity and mechanism of action of some phenolic acids at ambient and high temperatures. *Food Chemistry*, 81, 189-197.

- Mihaylov, Tz., Trendafilova, N., Kostova, I., Georgieva, I., Bauer, G., 2006. DFT modeling and spectroscopic study of metal-ligand bonding in La(III) complex of coumarin-3-carboxylic acid. *Chemical Physics*, 327, 209-219.
- Nakamoto, K., 2009. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B, Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*. Wiley, ISBN: 978-0-471-74493-1.
- Özden, S., Ertan, R., Akı-Şener, E., Yalçın, İ., Nebioğlu, D., Büyükbingöl, E., Göker, H., Yıldız, İ., Altuntaş-Dinlenç, T.G., Tunçbilek, M., Ayhan-Kılıcıgil, G., Ölgün, S., Süzen, S., Temiz-Arapacı, Ö., Kuş, C., Bozdağ-Dündar, O., Tekiner-Gülbaş, B., Ateş-Alagöz, Z., 2004. *Farmasötik Kimya Pratikleri 3-4*. Ankara Üniversitesi Basımevi, Ankara, 23 s.
- Patil, S.A., Unki, S.N., Kulkarni, A.D., Naik, V.H., Badami, P.S., 2011. Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes with coumarin-8-yl Schiff-bases: spectroscopic, in vitro antimicrobial, DNA cleavage and fluorescence studies. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 79, 1128-1136.
- Peyrat-Maillard M. N., Bonnely S., Berset C., 2000. Determination of the antioxidant activity of phenolic compounds by coulometric detection. *Talanta* 51, 709-716.
- Refat, M.S., El-Deen, I.M., Anwer, Z.M., El-Ghol, S., 2009. Bivalent transition metal complexes of coumarin-3-yl thiosemicarbazone derivatives: spectroscopic, antibacterial activity and thermogravimetric studies. *Journal of Molecular Structure*, 920, 149-162.
- Rehman, S.U., Chohan, Z.H., Gulnaz, F., Supuran, C.T., 2005. In-vitro antibacterial, antifungal and cytotoxic activities of some coumarins and their metal complexes. *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, 20 (4), 333-3340.
- Romanelli, G.P., Bennardi, D., Ruiz, D.M., Baronetti, G., Thomas, H.J., Autino, J.C., 2004. A Solvent-free synthesis of coumarins using a Wells-Dawson heteropolyacid as catalyst. *Tetrahedron Letters*, 45, 8935-8939.
- Sathisha M.P., Shetti U.N., Revankar V.K., Pai K.S.R., 2008. Synthesis and antitumor studies on novel Co(II), Ni(II) and Cu(II) metal complexes of bis(3-acetylcoumarin)thiocarbohydrazone. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 43, 2338-2346.
- Shi, J., Yu, J., Pohorly, J.E., Kakuda, Y., 2003. Polyphenolics in grape seeds-biochemistry and functionality. *Journal of Medicinal Food*, 6 (4), 291-299.
- Sousa, W.R., Rocha, C., Cardoso, C.L., Silva, D.H.S., Zanoni, M.V.B., 2004. Determination of the relative contribution of phenolic antioxidants in orange

- juice by voltammetric methods. *Journal of Food Composition and Analysis*, 17, 619-633.
- Sroka, Z., Cisowski, W., 2003. Hydrogen peroxide scavenging, antioxidant and anti-radical activity of some phenolic acids. *Food and Chemical Toxicology*, 41, 753-758.
- Tapiero H., Tew K.D., Ba, N., Mathé G., 2002. Polyphenols: Do they play a role in the prevention of human pathologies. *Biomed Pharmacother*, 56, 200-207.
- Thimons, M., Chua, C.A., Achalabun, M., 1998. The Pechmann reaction. *Journal of The Brazilian Chemical Society*, 75, 12.
- Tunalı, N. K., Özkar, S., 2009. *Anorganik Kimya*. Gazi Kitabevi, Ankara.
- Tütem, E. Bitkisel Gıdaların Toplam Antioksidan Kapasiteleri ve Başlıca Fenolik Bileşenleri, [http://maycalistaylari.comu.edu.tr/calistay2011yibo5/sunumlar/danisman/esma\\_tutem.pdf](http://maycalistaylari.comu.edu.tr/calistay2011yibo5/sunumlar/danisman/esma_tutem.pdf) (20.04.2014).
- Yorulmaz, E., 2005. Schiff Bazlarının Termal Yöntemlerle İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Soyadı, Adı : KOÇ, Sineray  
 Uyuğu : T.C.  
 Doğum tarihi ve yeri : 22.11.1986 İZMİR/Menemen  
 Telefon : 0 554 974 13 52  
 e-mail : sineray\_koc@hotmail.com

### Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	Dumlupınar Üniversitesi/Matematik Bölümü	2011
Lisans	Dumlupınar Üniversitesi/Kimya Bölümü	2010
Lise	Çiğli Milli Piyango Anadolu Lisesi	2004

### Yabancı Dil

İngilizce

### Yayınlar

1. Koç, S., Köse, D.A., 2013. Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) Geçiş metallerinin kumarik asit ve kumarin içeren karışık ligandlı komplekslerin sentezi, yapısal karakterizasyonu. IV. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, 30 Mayıs-2 Haziran, Tokat, 114.
2. Koç, S., Köse, D.A., Bozkurt, Ö., Altun, S., 2013. Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) geçiş metallerinin halojenobenzoat ve quinaldin içeren karışık ligandlı komplekslerin sentezi ve yapısal karakterizasyonu. IV. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, 30 Mayıs-2 Haziran, Tokat, 115.