

T.C
HİTİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TOPRAK ALKALİ METAL KATYONLARININ
KUMARİLİK ASİT VE KUMARİLİK
ASİT/NİKOTİNAMİD KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ
VE YAPISAL ÖZELLİKLERİ

Emrah KARAER

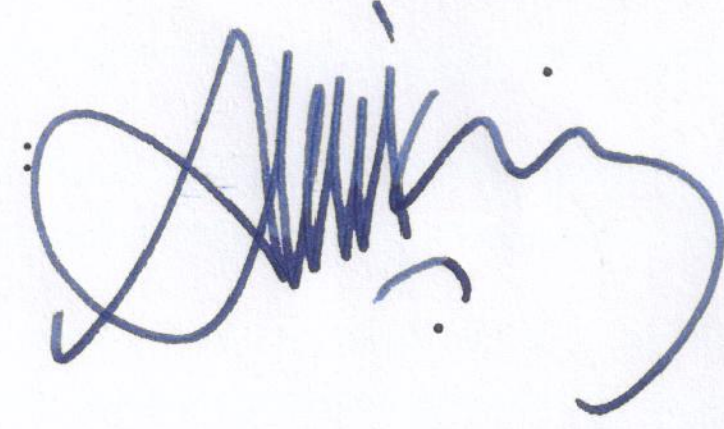
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
Prof. Dr. Dursun Ali KÖSE

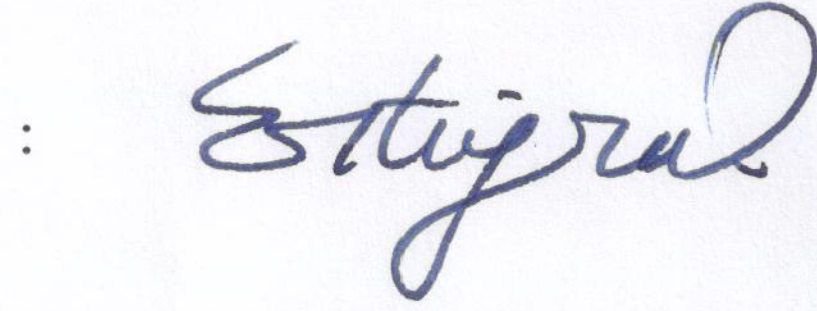
KASIM 2019
ÇORUM

Emrah KARAER tarafından hazırlanan “Toprak Alkali Metal Katyonlarının Kumarilik Asit Ve Kumarilik Asit/Nikotinamid Komplekslerinin Sentezi Ve Yapısal Özellikleri” adlı tez çalışması 26.11.2019 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

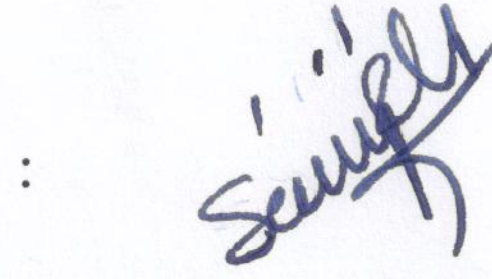
Prof. Dr. Dursun Ali KÖSE



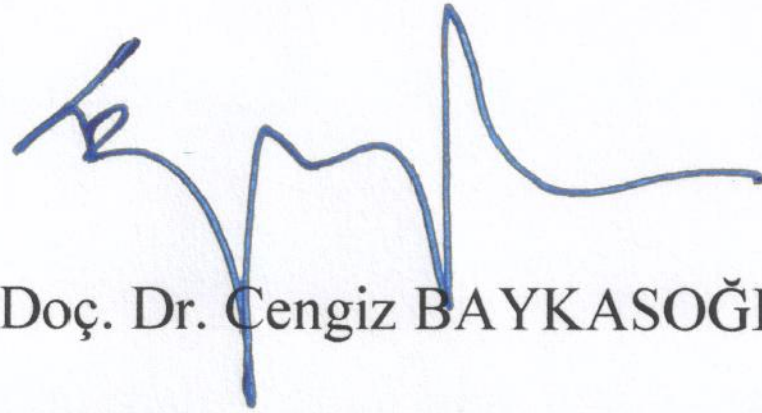
Doç. Dr. Ertuğrul Gazi SAĞLAM



Doç. Dr. Sevil ÖZKINALI



Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun 18.12.2019 Tarih ve 2019/320 sayılı kararı ile Emrah KARAER’in Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans derecesi alması onanmıştır.

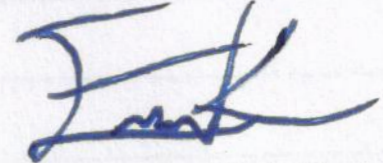


Doç. Dr. Cengiz BAYKASOĞLU

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ 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.


Emrah KARAER



**TOPRAK ALKALİ METAL KATYONLARININ KUMARİLİK ASİT VE
KUMARİLİK ASİT/NİKOTİNAMİD KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE
YAPISAL ÖZELLİKLERİ**

Emrah KARAER

HİTİT ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KASIM 2019

ÖZET

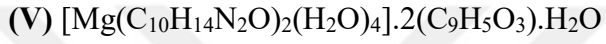
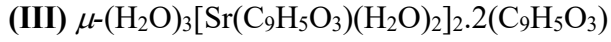
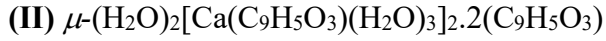
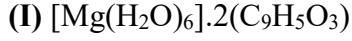
Günümüzde, yapılarında heteroatom ihtiva eden halkalı bileşikler ile bunların türevleri, tıp ve tarım gibi çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Bu halkalı bileşiklerden birisi de kumarilik asittir. Kumarilik asit bir benzen halkası ve bu halkaya birleşmiş 2-furan karboksilik asit halkasından oluşan çift halkalı bir yapıya sahiptir.

Halen, doğal veya sentetik türevlerinin kullanımı ile ilgili birçok farmasötik uygulama çalışması vardır. Kumarilik asit türevleri hakkında çok sayıda çalışma yapılmış olmasına rağmen (Masche ve ark., 1999; Karaliota ve ark., 2001), metal kompleksleri üzerindeki çalışmaların sayısı sınırlıdır. Bu çalışmalar da daha çok geçiş metal kompleksleri ağırlıklı olup yapısal karakterizasyonları tamamlanmış moleküllerdir (Köse, 2014).

Bu çalışmada, 2+ yükseltgenme basamağına sahip 2A grubu toprak alkali metal katyonlarının (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+}) kumarilik asit ve kumarilik asit/nikotinamid koordinasyon bileşikleri sentezlendi. Elde edilen yeni moleküllerin yapısal özellikleri erime noktası, elemental analiz, infrared spektroskopi, tek kristal X-ışını difraktometresi (SC-XRD) ve toz X-ışını difraktometresi ile çalışıldı. Ayrıca

bileşiklerin termal kararlılıkları inert azot atmosferinde termal analiz (TGA/DTA) eğrileri ile incelendi.

Yapılan karakterizasyon sonuçları göz önüne alındığında, sentezlenen komplekslerin molekül formüllerinin aşağıdaki gibi olduğu önerilmektedir:



Anahtar kelimeler: Kumarilik asit, Nikotinamid, Toprak alkali metalleri, Kristal yapı, Termal analiz, Spektroskopi

**SYNTHESIS AND STRUCTURAL PROPERTIES OF COUMARILIC ACID
AND COUMARILIC ACID / NICOTINAMIDE COMPLEXES OF
ALKALINE EARTH METAL CATIONS**

Emrah KARAER

HITIT UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

NOVEMBER 2019

ABSTRACT

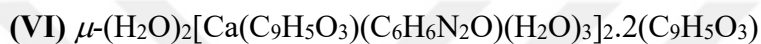
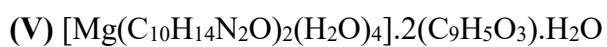
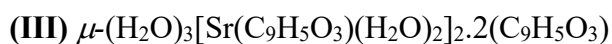
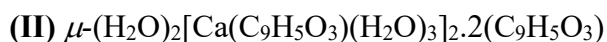
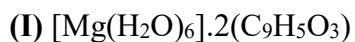
Today, cyclic compounds containing heteroatoms in their structures and derivatives thereof are used in various fields such as medicine and agriculture. One of these cyclic compounds is coumarilic acid. Coumarilic acid has a bicyclic structure consisting of a benzene ring and a 2-furan carboxylic acid ring fused to this ring.

There are currently several pharmaceutical application studies related to the use of natural or synthetic derivatives. Although numerous studies have been conducted on the derivatives of coumarilic acid (Masche ve ark., 1999; Karaliota ve ark., 2001), the number of studies on metal complexes is limited. In these studies, mostly transition metal complexes are predominantly molecules with structural characterizations completed. (Köse, 2014).

In this study, the coordination compounds of coumarilic acid and coumarilic acid / nicotinamide were synthesized from 2A group alkaline earth metal cations (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+}) with 2+ oxidation steps. Structural properties of the new molecules were studied by melting point, elemental analysis, infrared spectroscopy, single crystal X-ray diffraction spectroscopy (SC-XRD) and X-ray powder diffraction. In addition,

thermal stability of the compounds was investigated by thermal analysis (TGA / DTA) curves under inert nitrogen atmosphere.

Considering the characterization results, it is suggested that the molecular formulas of the synthesized complexes are as follows:



Key words: Coumarilic acid, Nicotinamide, Alkaline earth metals, Crystal structure, Thermal analysis, Spectroscopy

TEŞEKKÜR

Danışmanlığımı üstlenerek tez çalışmalarım süresince benden bilgi, deneyim ve yardımlarını esirgemeyen, her zaman desteğini üzerimde hissettiğim değerli hocam Prof. Dr. Dursun Ali KÖSE'ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, Kimya Bölümünün bütün Öğretim elemanlarına teşekkür ederim.

Tek kristal XRD çalışmaları için Sinop Üniversitesi SUBİTAM'dan Doç. Dr. Onur ŞAHİN'e, teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen annem ve babama her zaman yanımda olan ve bugünlere gelmemde çok büyük emeğe sahip olan eşim Meryem CANBOLAT KARAER'e teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca yanımda olup yardımlarını esirgemeyen, Arş. Gör. Ömer YURDAKUL hocama, arkadaştan da öte duygularla varlıklarını hissettiren sevgili dostlarım Öğr. Gör. Tuğrul YILDIRIM, Öğr. Gör. Melda BOLAT BÜLTER ve Murat YÜCE'ye çok teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasına, FEF 19004.18.001 numaralı proje kapsamında vermiş oldukları destekten dolayı, Hitit Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüęü'ne teşekkür ederiz.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	v
ABSTRACT.....	vii
TEŞEKKÜR.....	ix
İÇİNDEKİLER	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiv
RESİMLER DİZİNİ.....	xviii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xix
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	2
2.1. Benzofuran Türevi Bileşiklerin Genel Yapısı ve Kullanım Alanları.....	2
2.2. Benzofuran-2-Karboksilik Asit (Kumarilik asit).....	3
2.2.1. Kumarilik Asidin Biyolojik Aktiviteleri.....	4
2.2.2. Kumarilik Asit (Benzofuran-2-karboksilik asit) ile Yapılan Çalışmalar....	5
2.3. Nikotinamid.....	7
2.3.1. Nikotinamid ile Yapılan Çalışmalar	9
3. MATERYAL VE YÖNTEM	12
3.1. Materyal	12
3.2. Sentez	12
3.2.1. Kumarilik Asit Metal Kompleksleri	12
3.2.2. Kumarilik Asit / Nikotinamid Metal Kompleksi	12
3.3. Analiz Yöntemleri	13
3.3.1 Elemental analiz.....	13

Sayfa

3.3.2. Infrared spektroskopisi	13
3.3.3. Termal analiz	13
3.3.4. Tek kristal X-ışını difraktometresi (SC-XRD)	14
3.3.5. Erime noktası tayini	15
3.3.6. Toz X-ışını difraktometresi (XRD).....	15
4. ARAŞTIRMA SONUCU VE TARTIŞMA	17
4.1. Termal Analiz.....	17
4.2. ELEMENTAL.....	35
4.3. Infrared (FT-IR) Spektroskopisi	35
4.3.1. Metal-kumarilat komplekslerin IR spektrumları	35
4.3.2. Metal-kumarilat/nikotinamid karışık ligandlı komplekslerin IR spektrumları.....	38
4.4. Tek Kristal X-Işını Difraktometresi (SC-XRD)	42
4.4.1. $2(C_9H_5O_3) \cdot H_{12}MgO_6$ kompleksinin kristal yapısı	42
4.4.2. $C_{18}H_{24}O_{13}Sr_2 \cdot 2(C_9H_5O_3)$ kompleksinin kristal yapısı	44
4.4.3. $C_9H_{13}BaO_7 \cdot C_9H_5O_3$ kompleksinin kristal yapısı	49
4.5. Toz X-Işını Difraktometresi	54
4.6. Kristallerin Mikroskop Görüntüleri	60
4.7. Erime Noktesi Tayini Analizi	64
5. SONUÇLAR	66
KAYNAKLAR	75
ÖZGEÇMİŞ	82

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.1. Metal-Kumarilat komplekslerin termal analiz verileri.....	24
Çizelge 4.2. Metal-kumarilat / nikotinamid karışık ligandlı komplekslerin termal analiz verileri.....	33
Çizelge 4.3. Moleküllerin elementel analiz verileri.....	35
Çizelge 4.4. Metal-Kumarilat komplekslerin IR spektrumları.....	38
Çizelge 4.5. Metal-kumarilat / nikotinamid karışık ligandlı komplekslerin IR spektrumları.....	41
Çizelge 4.6. $2(C_9H_5O_3) \cdot H_{12}MgO_6$ kompleksine ait kristal veriler.....	43
Çizelge 4.7. $2(C_9H_5O_3) \cdot H_{12}MgO_6$ molekülüne ait geometrik parametreler ($\text{Å}, ^\circ$).....	43
Çizelge 4.8. $2(C_9H_5O_3) \cdot H_{12}MgO_6$ molekülüne ait hidrojen bağ geometrisi($\text{Å}, ^\circ$).....	44
Çizelge 4.9. $C_{18}H_{24}O_{13}Sr_2 \cdot 2(C_9H_5O_3)$ kompleksine ait kristal veriler.....	45
Çizelge 4.10. $C_{18}H_{24}O_{13}Sr_2 \cdot 2(C_9H_5O_3) 2(C_9H_5O_3)$ molekülüne ait geometrik parametreler ($\text{Å}, ^\circ$).....	46
Çizelge 4.11. $C_{18}H_{24}O_{13}Sr_2 \cdot 2(C_9H_5O_3) 2(C_9H_5O_3) \cdot$ molekülüne ait hidrojen bağ geometrisi($\text{Å}, ^\circ$).....	48
Çizelge 4.12. $C_9H_{13}BaO_7 \cdot C_9H_5O_3$ kompleksine ait kristal veriler.....	51
Çizelge 4.13. $C_9H_{13}BaO_7 \cdot C_9H_5O_3$ molekülüne ait geometrik parametreler ($\text{Å}, ^\circ$).....	51
Çizelge 4.14. $C_9H_{13}BaO_7 \cdot C_9H_5O_3$ molekülüne ait hidrojen bağ geometrisi($\text{Å}, ^\circ$).....	53
Çizelge 4.15. Erime noktası tayini analiz verileri.....	64

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Kumarilik asidin yapısı.....	1
Şekil 2.1. (a) Kumaron, (b) İzobenzofuran açık yapısı.....	2
Şekil 2.2. Angelicin, Bergapten, Nodakenetin, Amiodarane ait açık yapılar.	2
Şekil 2.3. Kumarin yapısı.....	3
Şekil 2.4. 2H-kromen-2-one (Kumarin) ile 1-benzofuran-2-karboksilik (kumarilik asit) sentezi (Perkin, 1870, 1871; Bowden ve Battah, 1998)....	3
Şekil 2.5. Amiodaron, benzobromaron ve benziodaron yapıları.	4
Şekil 2.6. Khellinon ve visnaginon yapıları.....	5
Şekil 2.7. HL1, HL2 ve HL3 ligandlarının molekül yapısı.....	6
Şekil 2.8. Bakır (II) kompleksinin molekül yapısı.....	7
Şekil 2.9. Çinko (II) kompleksinin molekül yapısı.....	7
Şekil 2.10. Nikotinamidin yapısı.....	8
Şekil 2.11. $[M(NA)_2(H_2O)_4](Sac)_2$ genel formüllü Co(II), Ni(II), Zn(II) komplekslerinin yapıları.....	10
Şekil 2.12. $[Cu(NA)_2(Sac)_2(H_2O)]$ genel formüllü Cu kompleksinin yapısı.	10
Şekil 2.13. $[Zn(C_9H_9O_2)_2(C_6H_6N_2O)_2]$ kompleksinin yapısı.	11
Şekil 3.1. Kumarilik asit metal kompleks sentezi.....	12
Şekil 3.2. Kumarilik asit / nikotinamid metal kompleks sentezi.....	13
Şekil 3.3. Zaman/sıcaklığa karşı kütle kaybı eğrisi.....	14
Şekil 4.1. $[Mg(H_2O)_6].2(C_9H_5O_3)$ kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri.	17
Şekil 4.2. $\mu-(H_2O)_2[Ca(C_9H_5O_3)(H_2O)_3].2(C_9H_5O_3)$ kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri.....	19
Şekil 4.3. $\mu-(H_2O)_3[Sr(C_9H_5O_3)(H_2O)_2].2(C_9H_5O_3)$ kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri.....	20

Şekil	Sayfa
Şekil 4.4. μ -(H ₂ O) ₃ [Ba(C ₉ H ₅ O ₃)(H ₂ O)] ₂ .2(C ₉ H ₅ O ₃) kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri.....	22
Şekil 4.5. [Mg(C ₆ H ₆ N ₂ O) ₂ (H ₂ O) ₄].2(C ₉ H ₅ O ₃).H ₂ O kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri.....	25
Şekil 4.6. μ -(H ₂ O) ₂ [Ca(C ₉ H ₅ O ₃)(C ₆ H ₆ N ₂ O)(H ₂ O) ₃] ₂ .2(C ₉ H ₅ O ₃) kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri.....	26
Şekil 4.7. μ -(H ₂ O) ₂ [Sr(C ₉ H ₅ O ₃)(C ₆ H ₆ N ₂ O)(H ₂ O) ₂] ₂ .2(C ₉ H ₅ O ₃) kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri.....	28
Şekil 4.8. μ -(H ₂ O) ₂ [Ba(C ₉ H ₅ O ₃)(C ₆ H ₆ N ₂ O)(H ₂ O) ₂] ₂ .2(C ₉ H ₅ O ₃) kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri.....	30
Şekil 4.9. [Mg(H ₂ O) ₆].2(C ₉ H ₅ O ₃) kompleksine ait FT-IR spektrumu.....	36
Şekil 4.10. μ -(H ₂ O) ₂ [Ca(C ₉ H ₅ O ₃)(H ₂ O) ₃] ₂ .2(C ₉ H ₅ O ₃) kompleksine ait FT-IR spektrumu.....	36
Şekil 4.11. μ -(H ₂ O) ₃ [Sr(C ₉ H ₅ O ₃)(H ₂ O) ₂] ₂ .2(C ₉ H ₅ O ₃) kompleksine ait FT-IR spektrumu.....	37
Şekil 4.12. μ -(H ₂ O) ₃ [Ba(C ₉ H ₅ O ₃)(H ₂ O)] ₂ .2(C ₉ H ₅ O ₃) kompleksine ait FT-IR spektrumu.....	37
Şekil 4.13. [Mg(C ₆ H ₆ N ₂ O) ₂ (H ₂ O) ₄].2(C ₉ H ₅ O ₃).H ₂ O kompleksine ait FT-IR spektrumu.....	39
Şekil 4.14. μ -(H ₂ O) ₂ [Ca(C ₉ H ₅ O ₃)(C ₆ H ₆ N ₂ O)(H ₂ O) ₃] ₂ .2(C ₉ H ₅ O ₃) kompleksine ait FT-IR spektrumu.....	39
Şekil 4.15. μ -(H ₂ O) ₂ [Sr(C ₉ H ₅ O ₃)(C ₆ H ₆ N ₂ O)(H ₂ O) ₂] ₂ .2(C ₉ H ₅ O ₃) kompleksine ait FT-IR spektrumu.....	40
Şekil 4.16. μ -(H ₂ O) ₂ [Ba(C ₉ H ₅ O ₃)(C ₆ H ₆ N ₂ O)(H ₂ O) ₂] ₂ .2(C ₉ H ₅ O ₃) kompleksine ait FT-IR spektrumu.....	40
Şekil 4.17. 2(C ₉ H ₅ O ₃)·H ₁₂ MgO ₆ kompleksinin moleküler yapısı.....	42
Şekil 4.18. [Mg(H ₂ O) ₆].2(C ₉ H ₅ O ₃) kompleksinin 3D görünümü.....	42
Şekil 4.19. C ₁₈ H ₂₄ O ₁₃ Sr ₂ ·2(C ₉ H ₅ O ₃) kompleksinin moleküler yapısı.....	45
Şekil 4.20. C ₁₈ H ₂₄ O ₁₃ Sr ₂ ·2(C ₉ H ₅ O ₃) kompleksine ait 1D zincir görünümü.....	45
Şekil 4.21. C ₁₈ H ₂₄ O ₁₃ Sr ₂ ·2(C ₉ H ₅ O ₃) kompleksinin 2D görünümü.....	49

Şekil	Sayfa
Şekil 4.22. $C_9H_{13}BaO_7 \cdot C_9H_5O_3$ kompleksinin moleküler yapısı.	50
Şekil 4.23. $C_9H_{13}BaO_7 \cdot C_9H_5O_3$ kompleksine ait 1D zincir görünümü.....	50
Şekil 4.24. $[Mg(H_2O)_6] \cdot 2(C_9H_5O_3)$ kompleksine ait toz x-ışını difraktometresi spektrumu.	54
Şekil 4.25. $\mu-(H_2O)_2[Ca(C_9H_5O_3)(H_2O)_3]_2 \cdot 2(C_9H_5O_3)$ kompleksine ait toz x-ışını difraktometresi spektrumu.....	55
Şekil 4.26. $\mu-(H_2O)_3[Sr(C_9H_5O_3)(H_2O)_2]_2 \cdot 2(C_9H_5O_3)$ kompleksine ait toz x-ışını difraktometresi spektrumu.....	55
Şekil 4.27. $\mu-(H_2O)_3[Ba(C_9H_5O_3)(H_2O)]_2 \cdot 2(C_9H_5O_3)$ kompleksine ait toz x-ışını difraktometresi spektrumu.....	56
Şekil 4.28. $[Mg(C_6H_6N_2O)_2(H_2O)_4] \cdot 2(C_9H_5O_3) \cdot H_2O$ kompleksine ait toz x-ışını difraktometresi spektrumu.....	56
Şekil 4.29. $\mu-(H_2O)_2[Ca(C_9H_5O_3)(C_6H_6N_2O)(H_2O)_3]_2 \cdot 2(C_9H_5O_3)$ kompleksine ait toz x-ışını difraktometresi spektrumu.	57
Şekil 4.30. $\mu-(H_2O)_2[Sr(C_9H_5O_3)(C_6H_6N_2O)(H_2O)_2]_2 \cdot 2(C_9H_5O_3)$ kompleksine ait toz x-ışını difraktometresi spektrumu.	57
Şekil 4.31. $\mu-(H_2O)_2[Ba(C_9H_5O_3)(C_6H_6N_2O)(H_2O)_2]_2 \cdot 2(C_9H_5O_3)$ kompleksine ait toz x-ışını difraktometresi spektrumu.	58
Şekil 4.32. Komplekslere ait toz x-ışını difraktometresi spektrumunun birlikte gösterimi.....	58
Şekil 4.33. $[Mg(H_2O)_6] \cdot 2(C_9H_5O_3)$ kompleksine ait teorik toz x-ışını difraktometresi spektrumu.....	59
Şekil 4.34. $\mu-(H_2O)_3[Sr(C_9H_5O_3)(H_2O)_2]_2 \cdot 2(C_9H_5O_3)$ kompleksine ait teorik toz x-ışını difraktometresi spektrumu.	59
Şekil 4.35. $\mu-(H_2O)_3[Ba(C_9H_5O_3)(H_2O)]_2 \cdot 2(C_9H_5O_3)$ kompleksine ait teorik toz x-ışını difraktometresi spektrumu.	60
Şekil 5.1. $[Mg(H_2O)_6] \cdot 2(C_9H_5O_3)$ kompleksine ait açık yapı formülü.	70
Şekil 5.2. $\mu-(H_2O)_2[Ca(C_9H_5O_3)(H_2O)_3]_2 \cdot 2(C_9H_5O_3)$ kompleksine ait tahmini açık yapı formülü.	70
Şekil 5.3. $\mu-(H_2O)_3[Sr(C_9H_5O_3)(H_2O)_2]_2 \cdot 2(C_9H_5O_3)$ kompleksine ait açık yapı formülü.	71

Şekil	Sayfa
Şekil 5.4. μ -(H ₂ O) ₃ [Ba(C ₉ H ₅ O ₃)(H ₂ O) ₂] ₂ .2(C ₉ H ₅ O ₃) kompleksine ait tahmini açık yapı formülü.	71
Şekil 5.5. [Mg(C ₆ H ₆ N ₂ O) ₂ (H ₂ O) ₄].2(C ₉ H ₅ O ₃).H ₂ O kompleksine ait tahmini açık yapı formülü.	72
Şekil 5.6. μ -(H ₂ O) ₂ [Ca(C ₉ H ₅ O ₃)(C ₆ H ₆ N ₂ O)(H ₂ O) ₃] ₂ .2(C ₉ H ₅ O ₃) kompleksine ait tahmini açık yapı formülü.	72
Şekil 5.7. μ -(H ₂ O) ₂ [Sr(C ₉ H ₅ O ₃)(C ₆ H ₆ N ₂ O)(H ₂ O) ₂] ₂ .2(C ₉ H ₅ O ₃) kompleksine ait tahmini açık yapı formülü.	73
Şekil 5.8. μ -(H ₂ O) ₂ [Ba(C ₉ H ₅ O ₃)(C ₆ H ₆ N ₂ O)(H ₂ O) ₂] ₂ .2(C ₉ H ₅ O ₃) kompleksine ait tahmini açık yapı formülü.	73
Şekil 5.9. [Mg(C ₆ H ₆ N ₂ O) ₂ (H ₂ O) ₄].2(C ₉ H ₅ O ₃).H ₂ O kompleksine ait teorik kristal yapı.	74

RESİMLER DİZİNİ

Resim	Sayfa
Resim 4.1. $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]_2 \cdot 2(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)$ kompleksine ait mikroskop görüntüsü..	60
Resim 4.2. $\mu\text{-(H}_2\text{O)}_2[\text{Ca}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)(\text{H}_2\text{O})_3]_2 \cdot 2(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)$ kompleksine ait mikroskop görüntüsü.....	61
Resim 4.3. $\mu\text{-(H}_2\text{O)}_3[\text{Sr}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 2(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)$ kompleksine ait mikroskop görüntüsü.....	61
Resim 4.4. $\mu\text{-(H}_2\text{O)}_3[\text{Ba}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 2(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)$ kompleksine ait mikroskop görüntüsü.....	62
Resim 4.5. $[\text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4]_2 \cdot 2(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait mikroskop görüntüsü.....	62
Resim 4.6. $\mu\text{-(H}_2\text{O)}_2[\text{Ca}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})_3]_2 \cdot 2(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)$ kompleksine ait mikroskop görüntüsü	63
Resim 4.7. $\mu\text{-(H}_2\text{O)}_2[\text{Sr}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 2(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)$ kompleksine ait mikroskop görüntüsü	63
Resim 4.8. $\mu\text{-(H}_2\text{O)}_2[\text{Ba}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 2(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)$ kompleksine ait mikroskop görüntüsü	64

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

Açıklama

°C

Santigrat derece

Å

Ångström

μ

Manyetik süseptibilite

ç

Çözelti

g

Gaz

k

Katı

Kısaltmalar

Açıklama

BM

Bohr Magnetonu

DTA

Diferansiyel Termal Analiz

TG

Termogravimetri

DTG

Derivatif Termogravimetri

FTIR

Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi

SC-XRD

Tek Kristal X-ışını Difraktometresi

NA

Nikotinamid

Teo.

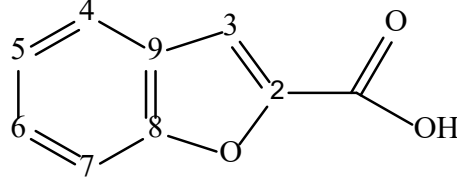
Teorik

Den.

Deneysel

1. GİRİŞ

Günümüzde, yapılarında heteroatom ihtiva eden halkalı bileşikler ile bunların türevleri tıp ve tarım gibi çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Bu halkalı bileşiklerden biriside kumarilik asittir. Kumarilik asit bir benzen halkası ve bu halkayla birleşmiş 2-furan karboksilik asit halkasından oluşan çift halkalı bir yapıya sahiptir (Şekil 1.1.).



Şekil 1.1. Kumarilik asidin yapısı.

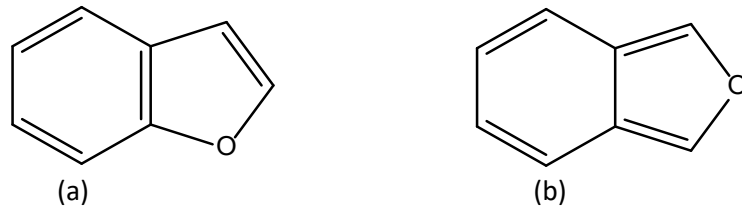
Bu bileşik IUPAC sisteminde 1-benzofuran-2-karboksilik asit olarak adlandırılır. 162,14 g/mol'lük molekül kütlesine sahip olan kumarilik asidin kapalı formülü $C_9H_6O_3$ şeklindedir. Bileşiğin erime noktası 193 – 196 °C aralığındadır.

Halen, doğal veya sentetik türevlerinin kullanımı ile ilgili birçok farmasötik uygulama çalışması vardır. Kumarilik asit türevleri hakkında çok sayıda çalışma yapılmış olmasına rağmen (Masche ve ark., 1999; Karaliota ve ark., 2001), metal kompleksleri üzerindeki çalışmaların sayısı sınırlıdır. Bu çalışmalar da daha çok geçiş metal kompleksleri ağırlıklı olup yapısal karakterizasyonları tamamlanmış moleküllerdir (Köse, 2014).

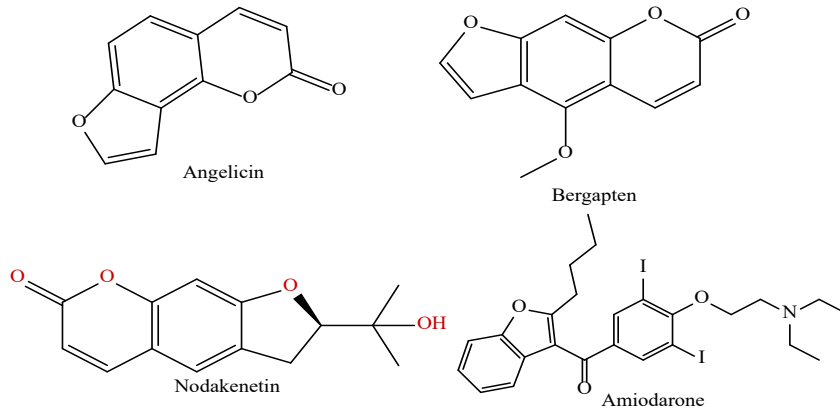
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Benzofuran Türevi Bileşiklerin Genel Yapısı ve Kullanım Alanları

Benzen ve furan halkalarının birleşmesi ile benzofuran olarak adlandırılan yapı meydana gelir. Furanın monobenzen şeklinde 3,4 benzofuran (izobenzofuran) ve daha kararlı olan 2,3 benzofuran (benzofuran) olmak üzere 2 çeşidi vardır. Birçok doğal üründe benzofuran bulmak mümkündür. Doğal ürünlerin yanısıra kozmetik ve sentetik tıbbi ürünlerde oldukça fazla miktarlarda benzofuran mevcuttur. 2,3 benzofuran (benzofuran) aynı zamanda kumaron olarak da adlandırılır (Şekil 2.1). Kumaron renksiz bir sıvıdır ve kaynama noktası 170°C'dır. Kumarondan elde edilen sentetik reçineler, yağlı boyada katkı maddesi olarak kullanılır. Benzofuran heterosiklik furan halkasından dolayı antimikrobiyel özelliğe sahiptir. Ayrıca oksijen içeren heterosiklik bileşiklerin çoğunun antiaritmik, spazmolitik, antiviral, antikanser, antifungal ve antiinflamatuvar aktivite gibi önemli biyolojik özellikler gösterdiği iyi bilinmektedir (Hattori ve ark., 1986; Erber ve ark., 1991; Cui ve ark., 1997; Lee ve ark., 1998; Kodama ve ark., 1999; Hayakawa ve ark., 2004; Hwang ve ark., 2004). (Şekil 2.1.)'de kumaron (2,3 benzofuran) ve izobenzofuran (3,4 benzofuran) gösterilmiştir. Diğer benzofuran türevleri ise (Şekil 2.2.)'de gösterilmiştir.



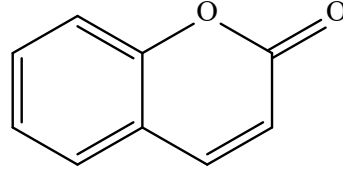
Şekil 2.1. (a) Kumaron, (b) İzobenzofuran açık yapısı.



Şekil 2.2. Angelicin, Bergapten, Nodakenetin, Amiodarone ait açık yapıları.

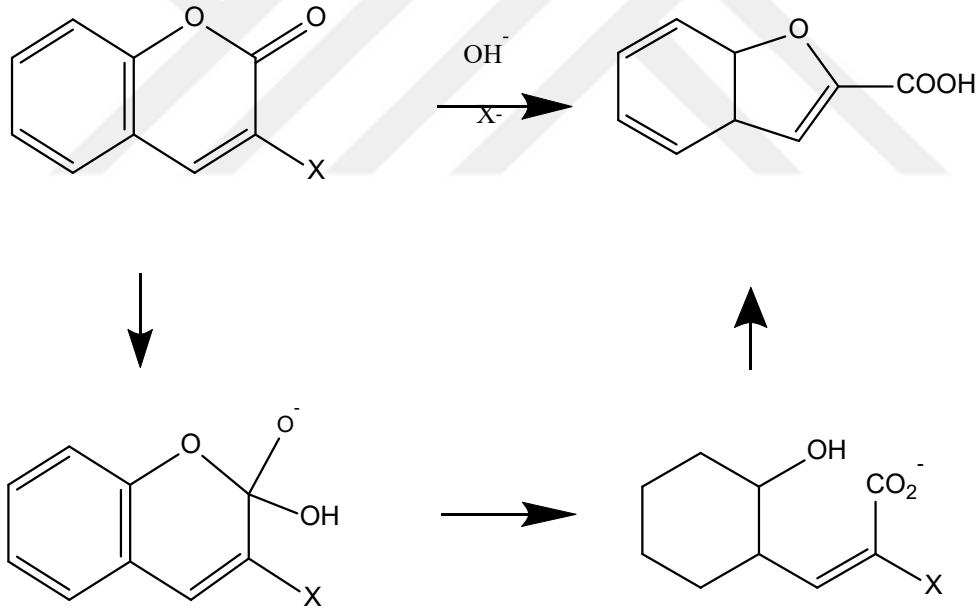
2.2. Benzofuran-2-Karboksilik Asit (Kumarilik asit)

Kumarilik asit kumarinden sentezlenen bir kumarin türevidir. Kumarin ise benzopironlar olarak bilinen bileşik grubundandır (Anonim, 2013a) ve Perkin tarafından ilk kumarin sentezi 1868 yılında gerçekleştirilmiştir (Çamur, 2005, Şekil 2.3.).



Şekil 2.3. Kumarin yapısı.

Kumarin ve türevleri meyve sebze gibi doğal kaynaklarda da kendiliğinden bulunabilir (Kleiner ve ark., 2001). Kumarinden kumarilik asit sentezi Şekil 2.4.'de gösterilmiştir.

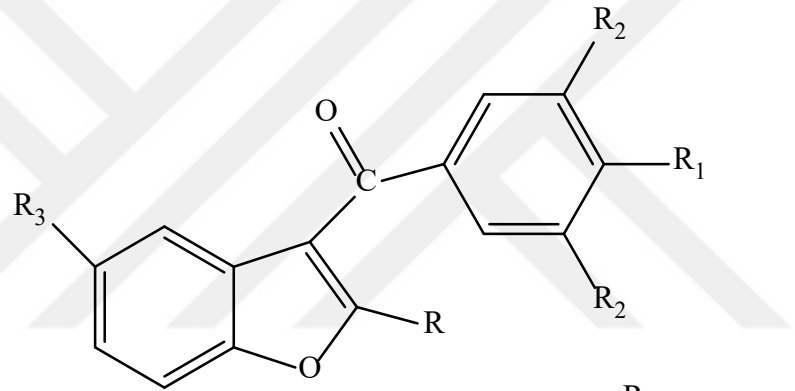


Şekil 2.4. 2H-kromen-2-one (Kumarin) ile 1-benzofuran-2-karboksilik (kumarilik asit) sentezi (Perkin, 1870, 1871; Bowden ve Battah, 1998).

Kumarilik asidin heterosiklik yapısının eldesi için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bunların önemli kısmı ise formilfenoksiasetik asit türevleri ara ürünlerinin siklizasyonu üzerinden takip edilen haloasetatlar ile salisilaldehitlerin tepkimesinden oluşur (Dumont ve Kostanecki, 1909; Kwiecień, 1998; D'Sa ve ark., 2001; Bogdal ve ark., 2006; Korthals ve Wulff, 2008; Guo ve ark., 2010; Kumaraswamy ve ark., 2010).

2.2.1. Kumarilik Asidin Biyolojik Aktiviteleri

Benzo[b]furan sistemi, tıp alanında üretilen ilaçların ana maddelerinden birisidir (amiodarone ve bergapten gibi) (Tanew ve ark., 1988; Gill ve ark., 1992). Oksijen içeren heterosiklik bileşiklerin çoğunun antiaritmik, spazmolitik, antiviral, antikanser, antifungal ve antiinflamatuvar aktivite gibi önemli biyolojik özellikler gösterdiği iyi bilinmektedir (Hattori ve ark., 1986; Erber ve ark., 1991; Cui ve ark., 1997; Lee ve ark., 1998; Kodama ve ark., 1999; Hayakawa ve ark., 2004; Hwang ve ark., 2004). Bu heterosiklik bileşikler furobenzopiranon, benzofuran ve benzopyranone sistemleri içerir. Yukarıda bahsedilen örnekler amiodaron, benziodarone ve benzobromaron ilaçlarıdır (Şekil 2.5.).



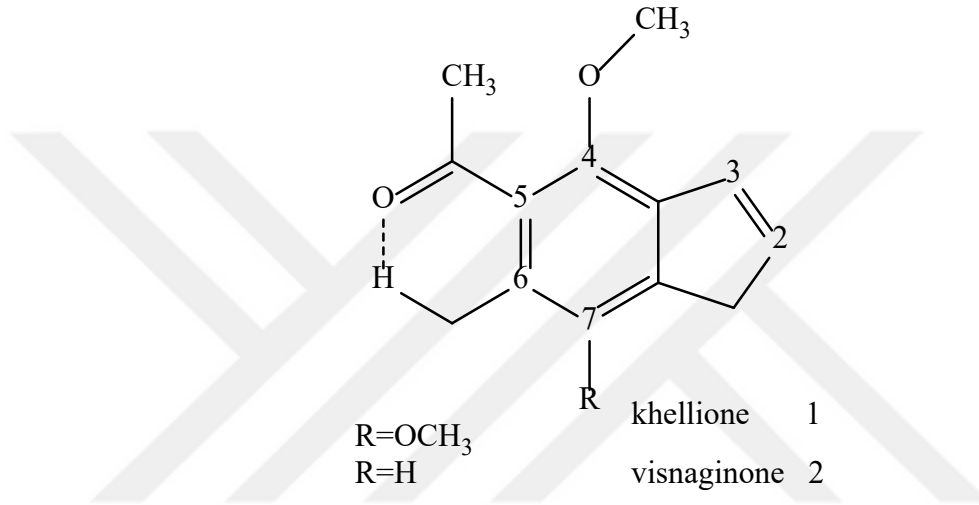
Amiodarone: R=Bu R₁=OCH₂CH₂N(C₂H₅)₂ R₂=I R₃=H
 Benzobromarone: R=Et R₁=OH R₂=Br R₃=H
 Benziodarone: R=Et R₁=OH R₂=I R₃=H

Şekil 2.5. Amiodaron, benzobromaron ve benziodarone yapıları.

Amiodaron, antiaritmik ve bunun yanı sıra antifungal etkiye de sahiptir (Gill ve ark., 1992; Kodama ve ark., 1999; Nattel ve ark., 1999; Courchesne, 2002, 2003). *Benziodarone*, bir damar genişleticidir (Pizzichini ve ark., 1982). *Benzobromaron* ise, gut hastalığının tedavisinde ürik asit seviyesinin azaltılmasında kullanılmaktadır (Heel ve ark., 1977; Masberbard ve Gudicelli, 1981). Benziodarone ve benzobromaron yan etkilerinden dolayı piyasadan toplatılmıştır.

Benzofuran-2-karboksilik asit türevlerinin sentezi ile elde edilen biyolojik aktif moleküller kanser tedavisinin yanı sıra olası merkezi sinir sistemi düzensizlikleri için de kullanılır (Bettinetti ve ark., 2002; Campiani ve ark., 2003; Schlotter ve ark., 2006; Xiang ve ark., 2011).

Khellin ve Visnagin (Şekil 2.6.) hidroliz ürünü olarak elde edilen khellinon ve visnaginon iki benzofuran türevidir. Bunlar akdeniz ülkelerinde geleneksel tıpta astım ve böbrek taşı tedavisinde kullanılır (Quimby, 1953). Sentetik türevleri ise antimikrobiyal ve antibakteriyal etkiler göstermektedir (Ismail ve ark., 1977; Ruiz ve ark., 2012; Hafez ve ark., 1990; Mandour ve ark., 1994; El-Shihi ve ark., 2005). Bu özelliklerinin yanısıra antiaritmik, antiaterosklerotik veya kardiyovasküler, böcekler için zehirli yem gibi etkiler sergilerler (Luthria ve ark., 1993).



Şekil 2.6. Khellinon ve visnaginon yapıları.

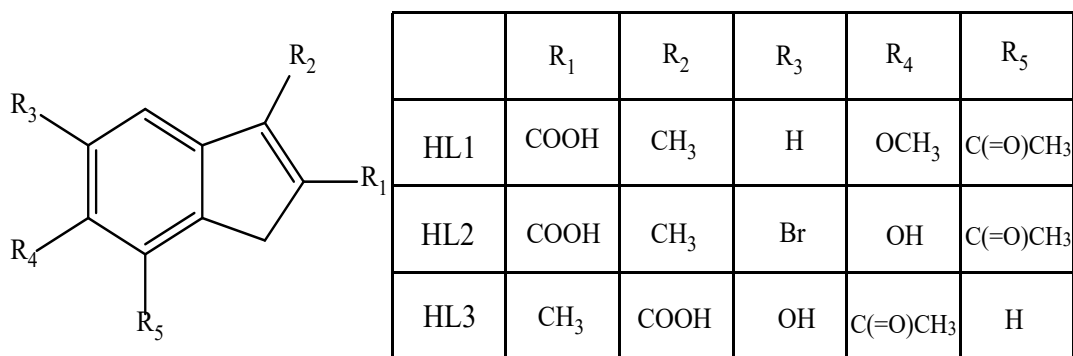
Kemoterapi yönteminde kullanılan ilaçlar sitotoksik yapıdadırlar. Benzo[b]furan sistemlerde sitotoksik özellik gösterebilirler (Kossakowski ve ark., 2005). Ağız epidermoid kanseri, akciğer adenokanseri ve kolon adenokanseri gibi insan kanser hücreleri için benzo[b]furan sitotoksiktir (Tsai ve ark., 1998). Bunların yanısıra benzofuran türevlerinin antimikrobiyal, antitümör, anti-inflamatuar gibi birçok biyolojik aktiviteye sahip olduğu bilinmektedir (Jang ve ark., 2003; Hayakawa ve ark., 2004; Galal ve ark., 2009, 2010). Günümüzde yapısında azot bulunduran heterosiklik halkalı bileşikler antimikrobiyal, antelmintik, anti-depresan ve Alzheimer rahatsızlığının teşhisinde kullanılan ajanların sentezlenmesi için yoğun bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır (Cheng ve ark., 2010; Watanabe ve ark., 2011).

2.2.2. Kumarilik Asit (Benzofuran-2-karboksilik asit) ile Yapılan Çalışmalar

Benzofuran ve türevlerinin biyolojik aktiviteleri ile ilgili yapılan birçok çalışmaya rağmen bunların metal kompleksleri hakkındaki bilgi miktarı oldukça sınırlıdır

(Drzewiecka ve ark., 2013). Bakır ve çinko metalleri ile hazırlanan yapılar ise bu komplekslere verilebilecek örneklerdendir. Özellikle bakır elementinin kanser, Parkinson, Alzheimer, şeker, kalp ve damar gibi çağımızın yaygın hastalıklarına karşı tedavi edici özelliği sayesinde bu komplekslerin sentezi önem kazanmıştır (Weder, 2002; Tisato ve ark., 2010; Bareggi ve Cornelli, 2012; Duncan, 2012). Bakır ve çinko vücudumuzdaki sistemler için birer iz elementidir. Proteinlerin biyolojik işlemlerinde, enzimlerin yapısında veya katalizör olarak görev alır (Solomon ve ark., 1996; Klinman, 1996; Faa, 2008).

Bakır (II) kompleksleri elektrokimyasal yöntem kullanan Drzewiecka ve arkadaşları (2013a) tarafından sentezlenmiştir. Yine aynı şekilde çinko (II) kompleksleride kendileri tarafından oluşturulmuştur. Bu komplekslerin oluşumunda üçer tane ligand kullanılmıştır. Bu ligantlar sırasıyla şu şekildedir. Bunlar 7-asetil-6-metoksi-3-metil-benzo[b]furan-2-karboksilik asit (HL1), 7-asetil-5-bromo-6hidroksi-3-metil-benzo[b]furan-2-karboksilik asit (HL2) ve 6-asetil-5-hidroksi-2metil-benzo[b]furan-3-karboksilik asit (HL3) (Şekil 2.7.) (Limaye ve Sathe, 1936; N.M Shah 1960; P.M. Shah, 1960; Zawadowski ve ark., 1977).

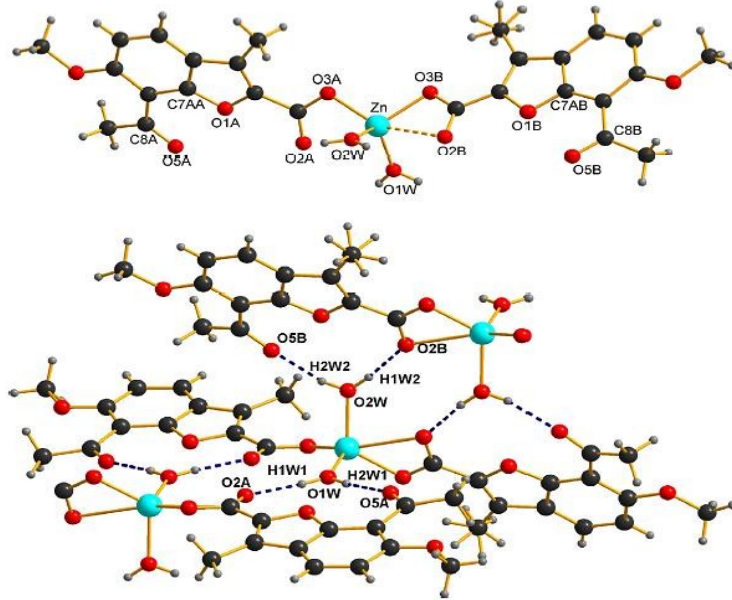


Şekil 2.7. HL1, HL2 ve HL3 ligandlarının molekül yapısı.

2 ve 3-benzo[b]furankarboksilik asit türevleriyle bakır ve çinko komplekslerinin sentezlenmesiyle hem bu kompleksleri tedavi amaçlı kullanma hemde karboksilik ligandların metal katyonlara bağlanma şekilleri incelenmiştir. Elde edilen bakır(II) ve çinko(II) komplekslerinin yapısı, IR spektroskopisi, tek kristal X-ışını difraktometresi, elementel analiz ve termogravimetrik çalışmalar kullanılarak belirlenmiştir.



Şekil 2.8. Bakır (II) kompleksinin molekül yapısı.



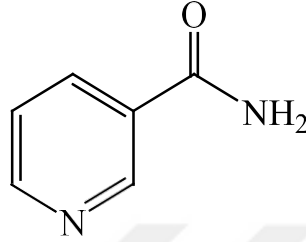
Şekil 2.9. Çinko (II) kompleksinin molekül yapısı.

(Şekil 2.8.) ve (Şekil 2.9.)’da ise Köse ve arkadaşları (2014) tarafından geliştirilen, bakır(II) ve çinko(II)’nin kumarilat-nikotinamid kompleks sentezi gösterilmektedir. Sentezlenen bu bileşiklerin elementel analiz, manyetik süseptibilite, UV-Vis, FT-IR spektroskopisi, termoanalitik TG-DTG/DTA ve SC-XRD ile yapıları aydınlatılmıştır.

2.3. Nikotinamid

$C_6H_6N_2O$ kapalı formülüne sahip olan nikotinamid (Şekil 2.10.) bileşiğinin molekül ağırlığı 122,12 g/mol’dür. Renksiz, karakteristik kokusu ve tadı olan kristalin yapı

bir maddedir. Erime noktası 128-131°C aralığındadır. IUPAC ismi 3-piridin karboksamid'dir. Eterde çok yavaş çözünen nikotinamid yağda çözünmez. Sudaki çözünürlüğü 20°C'de 100 g/100 mL iken, etanoldeki çözünürlüğü 666 g/100 mL'dir. Nikotinamid esas olarak nikotinic asidin bir amididir. Ancak farmakolojik etkileri birbirinden çok farklıdır.



Şekil 2.10. Nikotinamidin yapısı.

Yapı sahip olduğu piridin halkasından dolayı piridin karakteristlik tepkimelerini vermektedir (Tsivadze ve ark., 1975a).

Nikotinamid, tütünün yapısındaki nikotin oksidasyonu ile 1887 yılında keşfedilmiştir. Ancak önemli bir vitamin olduğunun anlaşılması yaklaşık 40 yıl kadar sürmüştür. Biyolojik açıdan önemi ise özellikle geçtiğimiz son 30 yıldan itibaren başlar (Tsivadze ve ark., 1977). Nikotinic asit ve nikotinamid birbirleri ile özdeş vitaminlerdir. Fiziksel ve kimyasal özellikleri uzun zamandır bilinmektedir (Tsivadze ve ark., 1978).

B₃ vitamini olan nikotinamid ve niyasin suda kolayca çözünebilir ve bundan dolayı fazlası böbreklerden atılır (Tsivadze ve ark., 1975b). Nikotinamid de diğer B vitaminleri gibi biyolojik oksidasyon ve redüksiyon koenzimlerinin yapıtaşlarıdır.

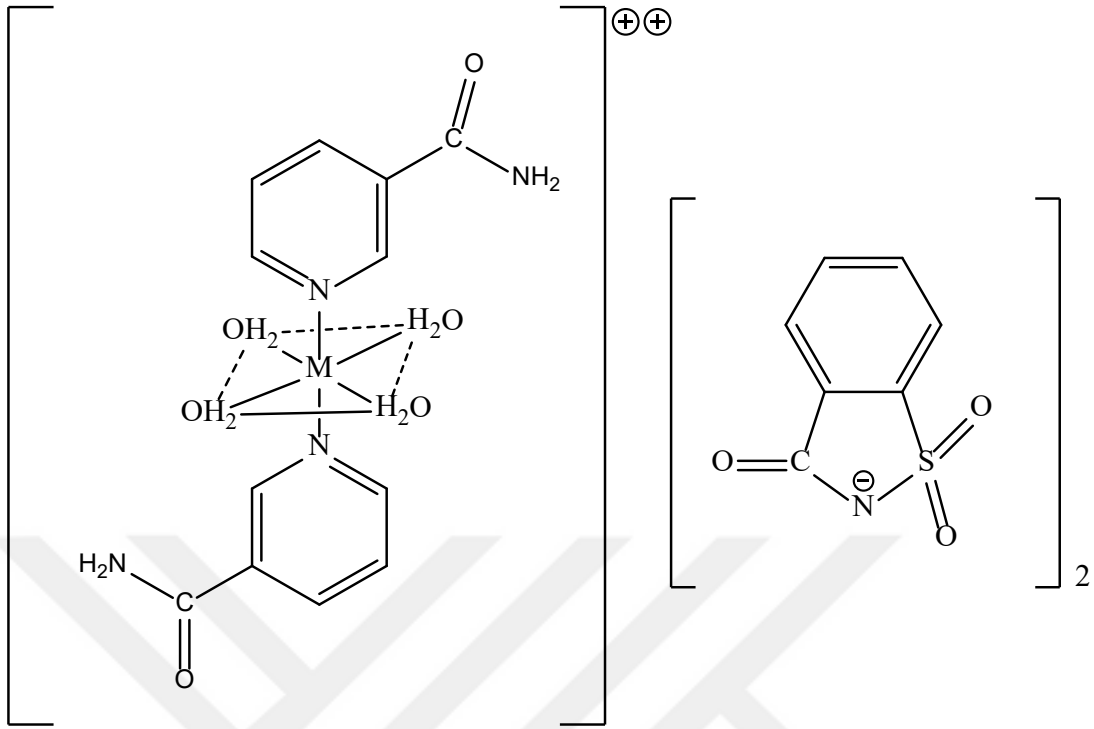
Canlılarda nikotinamid, nikotinamid adenin dinükleotid (NAD) ve nikotinamid adenin dinükleotid fosfat (NADP) şeklinde bulunur (Tsivadze ve ark., 1975b). Vitaminin nikotinic asit formunda değil de nikotinamid formunda kullanılması daha sağlıklıdır. Eğer nikotinic asit formu vücuda alınırsa bazı alerjik etkiler gösterebilir. Ancak nikotinamid şeklinde alınırsa bu etkileri göstermez. Nikotinamid, yer fıstığı ve bira mayasında bol miktarda bulunmaktadır. Bunların yanısıra meyveler, tahıllar, sebzeler, yeşil bitkiler, karaciğer ve böbrekte çokça bulunmaktadır (Tsivadze ve ark., 1975b; Tsivadze ve ark., 1977; Hökelek ve Necefoğlu., 1998). Birçok canlı bu vitamini

triptofandan sentezleyebilir. Kediler haricindeki memeliler, bakteriler, bitkiler ve kanatlılar bu canlılar dahildir (Hökelek ve Necefoglu, 1998; Hoang ve ark., 1999; Hoang ve ark., 1995). Beslenme şekilleri mısır ağırlıklı olan hayvanlarda, mısırdaki triptofan miktarı oldukça düşük olduğu için B₃ vitamin eksikliği görülmüş ve bu durum pallegra hastalığına davetiye çıkarmıştır (Hoang ve ark, 1995).

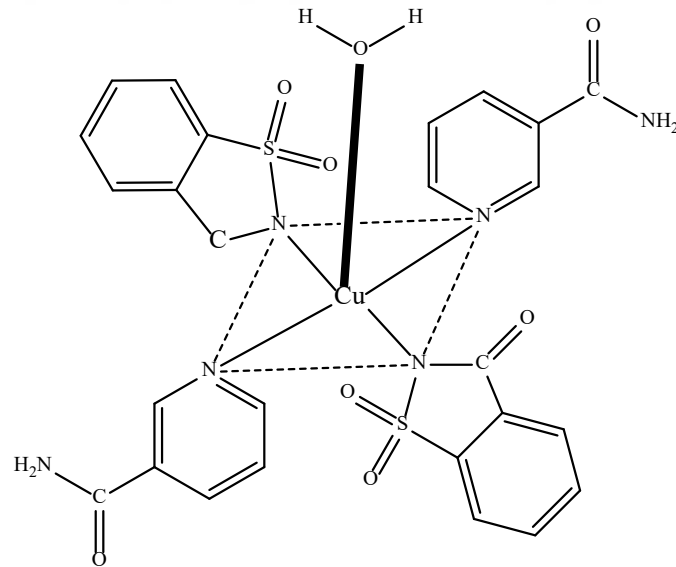
2.3.1. Nikotinamid ile Yapılan Çalışmalar

Nikotinamid B₃ vitamini olduğu için ilaçlarda kullanımı artmıştır. Bu yüzden son zamanlarda geçiş metalleri ile oluşturdukları kompleksler hakkında olan çalışmalar bir hayli önem kazanmıştır (Bukowska-Strezewsta, 1965). Yapılan bu çalışmalar sonucunda ise nikotinamidin tek dişli bir ligand olduğu anlaşılmıştır (Kirijima ve ark., 1954; Tsintadze ve ark., 1984; Usabaliyev ve ark., 1980).

Nikotinamid ve sakkarin ile Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) metal iyonlarının karışık ligandlarının kompleksleri sentezlenmiş (Şekil 2.11.) ve (Şekil 2.12.). Ardından elemental analiz, FT-IR spektroskopik incelemeleri UV-Vis spektroskopisi, manyetik duyarlılık ile karakterize edilmiştir. Sakkarinat ligandının Co(II), Ni(II), Zn(II) ile yaptığı komplekslerde tamamlayıcı iyon halinde olduğu, Cu(II) kompleksinde ise metal iyonu ile koordine olduğu gözlemlenmiştir. Bunun sebebi CO ve SO₂ donör gruplarının Cu(II) metaline olan ilgisinden dolayıdır. Komplekslerin yapıları aşağıda verilmiştir (Çakır ve ark., 2001).



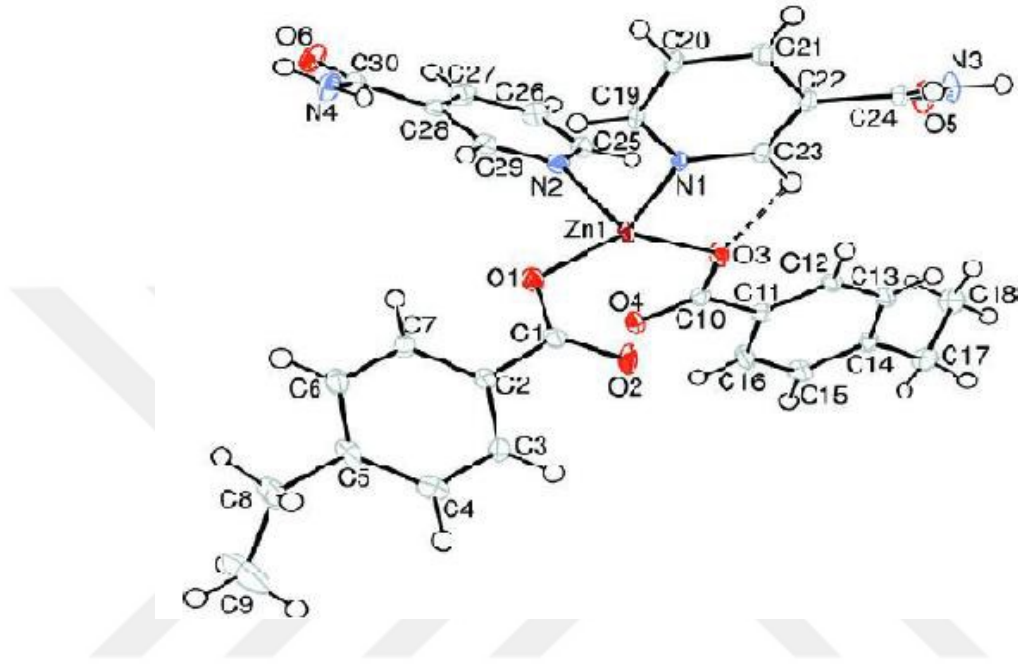
Şekil 2.11. $[M(NA)_2(H_2O)_4](Sac)_2$ genel formüllü Co(II), Ni(II), Zn(II) komplekslerinin yapıları.



Şekil 2.12. $[Cu(NA)_2(Sac)_2(H_2O)]$ genel formüllü Cu kompleksinin yapısı.

Necefoğlu ve arkadaşları tarafından $[Zn(C_9H_9O_2)_2(C_6H_6N_2O)_2]$ kompleks yapısı X-ışını difraktometresi ile aydınlatılmıştır (Şekil 2.13.). Bu yapıda piridin ve benzen halkaları arasındaki açılar sırasıyla 68.46° ve 81.09° dir. Karboksilat grupları ile

kendilerine komşu benzen halkaları arasındaki açılara bakılacak olursa 10.33° ve 2.38° dir. Kompleksin monoklinik düzlemde kristallendiği keşfedilmiştir (Necefoğlu ve ark, 2011).



Şekil 2.13. $[Zn(C_9H_9O_2)_2(C_6H_6N_2O)_2]$ kompleksinin yapısı.

$[Co(C_7H_5O_3)_2(C_6H_6N_2O)(H_2O)_2]$ (Davey ve Stephens, 1970), $[Co(p-H_2NC_6H_4COO)_2(C_6H_6N_2O)(H_2O)_4]$ (Minacheva ve ark., 1979), $[Co(C_7H_4NO_4)_2(C_6H_6N_2O)_2(H_2O)_2]$ (Antsyshkina ve ark., 1980), $[Cu(C_7H_5O_3)_2(C_6H_6N_2O)_2]$ (Davidovich ve ark., 1995), trans $[Cu(C_7H_3ClFO_2)_2(C_6H_6N_2O)_2]$ (Skorsepa ve ark., 1995) formüllü arilkarboksilat komplekslerinin yapısı incelendiğinde piridin halkası üzerindeki heteroazot atomunun üzerinden nikotinamidin koordine olduğu görülmüştür. Molekül yapıları benzerlik göstermektedir.

3.MATERYAL VE YÖNTEM

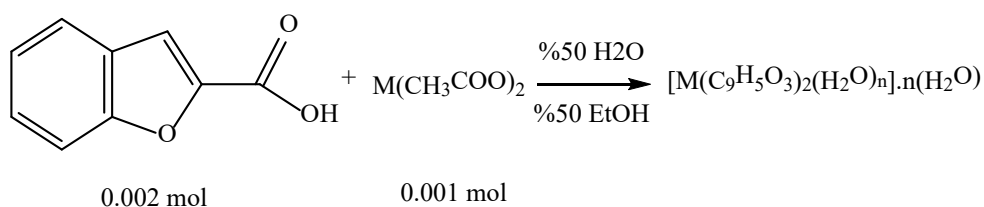
3.1. Materyal

Komplekslerin sentezinde kullanılan $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ve nikotinamid Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.

3.2. Sentez

3.2.1. Kumarilik Asit Metal Kompleksleri

0.001'er mol $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ alınarak 30 ml saf suda çözüldü ve cam balonlara aktarıldı. Üzerlerine ayrı ayrı 0.002 mol kumarilik asitin 30 mL etil alkolde hazırlanmış çözeltileri eklendi (Şekil 3.1.). Bu çözeltiler reflux düzeneğinde 70°C ile 80°C aralığındaki sıcaklıkta 5 saat kaynatıldı. Daha sonra çözelti 1 gün bekletildi. Ardından her madde ayrı ayrı beherlere alınıp ısıtıcıya yerleştirildi ve 50 mL su ile 50 mL etil alkolden elde edilen karışım üzerlerine zamanla eklenerek ve bir miktarda ısıtılarak HAc uçuruldu (70°C - 75°C). Çözelti kristallenmeye bırakıldı.

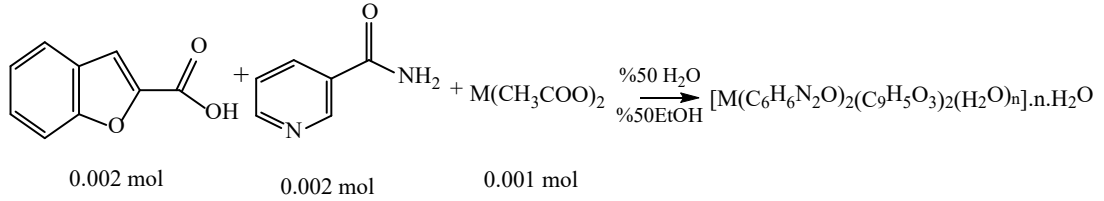


Şekil 3.1. Kumarilik asit metal kompleks sentezi.

3.2.2. Kumarilik Asit / Nikotinamid Metal Kompleksi

0.001'er mol $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ alınarak 30 mL saf suda çözüldü ve cam balonlara aktarıldı. Üzerlerine ayrı ayrı 0.002 mol kumarilik asitin 30 mL etil alkolde hazırlanmış çözeltileri ve 0.002 mol nikotinamidin 30 mL su içerisinde hazırlanmış çözeltileri eklendi (Şekil 3.2.). Bu çözeltiler reflux düzeneğinde 70°C ile 80°C aralığındaki sıcaklıkta 5 saat kaynatıldı. Daha sonra çözelti 1 gün bekletildi. Ardından her madde ayrı ayrı beherlere alınıp ısıtıcıya yerleştirildi ve 50 mL su ile 50 mL etil alkolden elde edilen karışım

üzerlerine zamanla eklenerek ve bir miktarda ısıtılarak HAc uçuruldu (70°C-75°C). Çözelti kristallenmeye bırakıldı



Şekik 3.2. Kumarilik asit / nikotinamid metal kompleks sentezi.

3.3. Analiz Yöntemleri

3.3.1 Elemental analiz

Elemental analiz cihazı, katı, sıvı veya gaz örneklerde bulunan anorganik ve organik maddelerin yapısında bulunan Karbon (C), Hidrojen (H), Azot (N) ve Kükürt (S)'ün aynı anda tayinine yönelik bir cihazdır. Ayrıca yapıdaki oksijenin tayinine de imkân sağlamaktadır. Elemental analiz cihazı ile petrokimya endüstrisi (yağlar ve türevleri), endüstriyel kimya (polimer), çevre (toprak, sediment, su), ilaçlar ve protein analizi gibi homojen olan bütün organik bileşiklerin mikro analizi yapılabilmektedir.

Komplekslerin elemental analizleri (C, H ve N), Korloerva 1106 model cihazı ile ODTÜ Merkez Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirildi.

3.3.2. Infrared spektroskopisi

Infrared (kızılötesi) spektroskopisi, kızılötesi radyasyonun madde ile etkileşimini içerir. Çoğunlukla absorpsiyon spektroskopisine dayanan çeşitli teknikleri kapsar. Tüm spektroskopik tekniklerde olduğu gibi, kimyasal maddeleri tanımlamak ve incelemek için kullanılabilir. Örnekler katı, sıvı veya gaz olabilir.

Infrared çalışmaları Perkin Elmer Spektrum One B Spektrometresiyle gerçekleştirilmiştir. Komplekslerin IR spektrumları KBr ile disk hazırlanarak 4000-400 cm^{-1} aralığında kaydedilmiştir.

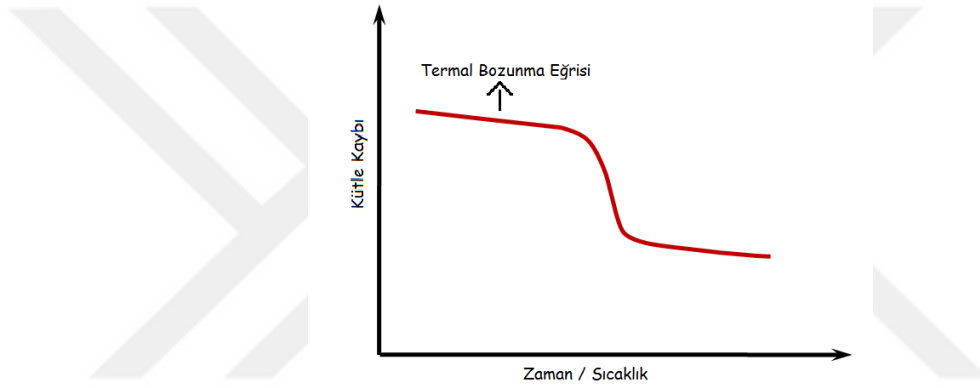
3.3.3. Termal analiz

Maddeye kontrollü sıcaklık programı uygulandığında, maddenin ve/veya reaksiyon ürünlerinin fiziksel özelliklerinin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü bir grup

yöntemdir (tekniktir). Bu yöntemler polimer, ilaç, killer ve mineraller, metaller alaşımlar gibi çok çeşitli endüstri ürünlerinin hem kalite kontrol hem de araştırma çalışmalarında yaygın olarak kullanılmaktadır.

Termogravimetrik analiz (TGA): Kontrollü bir atmosferde (programlı olarak sıcaklığın arttırıldığı bir ortamda) numune kütlesindeki değişikliğin, sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak incelendiği yöntemdir.

Termal Bozunma Eğrisi (Termogram): Değişen sıcaklığa veya zamana karşı, kütle veya kütle yüzdesinin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen eğridir.



Şekil 3.3. Zaman/sıcaklığa karşı kütle kaybı eğrisi.

Bu yöntemde çalışılan maddenin mutlaka ısıl olarak kütle değişimine uğraması gerekir. Bu değişiklik kütle kaybı (örneğin suyun uzaklaşması) olabileceği gibi kütle artışı da (örneğin metalden \rightarrow metal oksit oluşumu, O_2 'li ortam) olabilir.

Yapılan ısıl işlem sonucunda yapısında değişiklik olan her maddenin tayinini yapmak da mümkün olmayabilir. Çünkü madde ısıl etki ile ikiye parçalanıyor da olabilir.

3.3.4. Tek kristal X-ışını difraktometresi (SC-XRD)

X-Işını Difraktometresi, proteinler, kompleks makromoleküller, inorganik katılar gibi kristallin materyallerin tüm yapısını çözmek için kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntem sayesinde kristal yapı hakkında bilgiler elde edilebilir.

Yoğun bir X-ışını demeti, düzenli atom gruplarından oluşan kristal bir yapıya çarptığı zaman genel bir saçılım oluşur ve bu saçılım yapan ışın dalgaları birbirlerini etkiler ve girişim yaparak birbirlerini yok eder. Ancak belli açılarda bu dalgalar bir faz içinde

biri diğeriyle birleşmek suretiyle dalga yoğunluğunu artırır. Bu oluşum X-ışınlarının kırınımı olarak bilinir. Kırınımın olduğu bu yönler kristalin birim hücresinin boyutuna ve şekline bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Kırınımın şiddeti ise kristalin bazı yapısal özellikleri tarafından belirlenir.

Kristallerin yapı çözümünde kullanılacak olan bağımsız yansımalar Sinop Üniversitesi, Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi, X-ışınları laboratuvarında bulunan Bruker/D8 QUEST difraktometresi ile $MoK\alpha$ ışını kullanılarak toplandı.

3.3.5. Erime noktası tayini

Bir maddenin erime noktası, atmosfer basıncında sıvı ve katı fazlarının dengede olduğu sıcaklık olarak tanımlanır. Saf bir katının erime noktası genellikle keskindir ve basınçtaki değişimlerden pek fazla etkilenmez. Bu nedenle erime noktası, katılarının tanınmasında kullanılacak uygun bir sabittir. Bunun yanı sıra safsızlık içeren katıların erime noktası keskin değildir ve saf haldeki erime noktasından daha düşüktür. Bu da bize o maddenin saflığı hakkında önemli bilgiler verir.

Kristaller ısıtıldığında moleküllerin kinetik enerjisi artar ve daha büyük frekansta titreşirler. Sonuçta belli bir sıcaklıkta, molekülleri bir arada tutan kuvvetler yenilir ve kristal yapı bozulur, yani katı erir. Kristallerin eridiği bu sıcaklık o katı için karakteristiktir.

Erime noktası tayini, Bibby Scientific Stuart SMP30 model cihazı ile gerçekleştirildi. Ölçüm esnasında cihazın sıcaklık artışı $10^{\circ}C$ olacak şekilde ayarlandı.

3.3.6. Toz X-ışını difraktometresi (XRD)

Kristaller düzenli atom dizileridir ve X-ışınları elektromanyetik radyasyon dalgaları olarak düşünülebilir. Atomlar X-ışını dalgalarının primer olarak elektronları vasıtasıyla saçılmasına neden olur. Deniz fenerine çarpan bir okyanus dalgasının fenerden uzaklaşan sekonder dairesel dalgalar oluşturması gibi bir elektrona çarpan X-ışını dalgası da elektrondan uzaklaşan sekonder küresel dalgalar oluşturur. Bu olay esnek saçılma olarak bilinir ve elektron (veya deniz feneri) saçılıcı olarak bilinir. Düzenli olarak yerleştirilmiş saçılıcılar düzenli küresel dalgalar oluşturur. Bu dalgalar

yıkıcı girişimden dolayı çoğu yönlerde birbirini yok etseler de belli birkaç yönde birbirinin üstüne binerek yapıcı girişim oluştururlar ki, bu da Bragg saçılma kanunuyla bulunur:

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

Burada d kırınım yüzeyleri arasındaki mesafe, θ geliş açısı, n bir tam sayı ve λ demetin dalga boyudur. Özel yönler kırınım deseni üzerinde yansıma tabir edilen spotlar oluştururlar. Yani X-ışını difraktometresi bir elektromanyetik dalganın (X-ışını) düzenli yerleştirilmiş saçılıcılardan (kristal içindeki atomların tekrarlanan düzenli dizilişi) sekmesinin bir sonucudur.

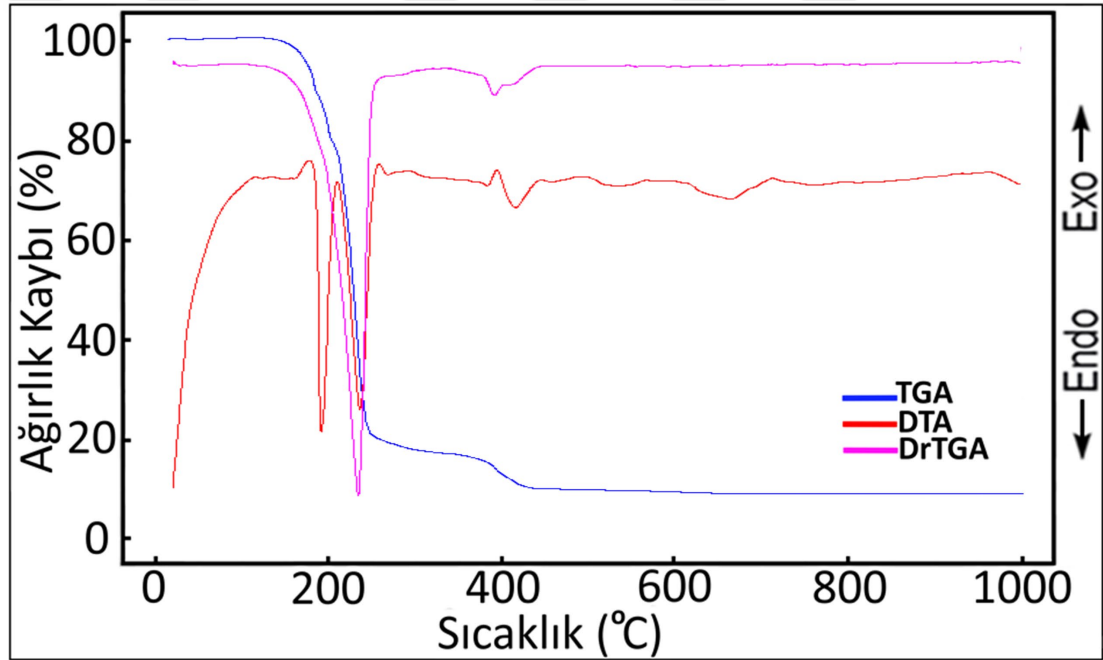
Kırınım deseni oluşturmada X-ışınları kullanılmaktadır çünkü dalga boyları λ , kristalin içindeki yüzeyler arasındaki mesafe d ile aynı büyüklük mertebesindedir (1–100 angstrom).

Toz X-ışını difraktometresi, Pananalytical empyrean P-XRD Diffractometer cihazı ile gerçekleştirildi.

4. ARAŞTIRMA SONUCU VE TARTIŞMA

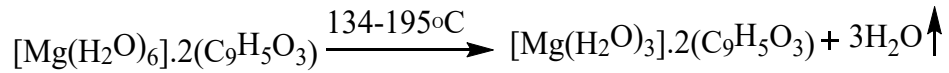
4.1. Termal Analiz

Sentezlenmiş olan toprak alkali metal katyonlarının saf kumarilat ve kumarilat/nikotinamid içeren karışık ligandlı koordinasyon bileşiklerinin termal davranışlarını gösteren termik analiz eğrileri (TG, DTG ve DTA) (Şekil 4.1–4.8.) arasında verilmiştir. Ayrıca komplekslerin ısıl davranışlarını gösteren veriler de (Çizelge 4.1 ve 4.2.)’de özetlenmiştir.

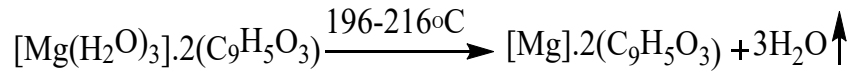


Şekil 4.1. $[Mg(H_2O)_6].2(C_9H_5O_3)$ kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri.

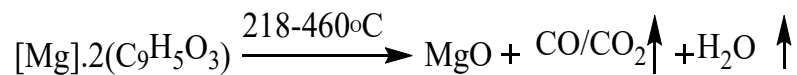
Mg(II) katyonunun kumarilat ligandlı (I) koordinasyon bileşiğinin DTG eğrisinde 170, 200 ve 242;274;422°C maksimum sıcaklıklara karşılık gelen 3 basamakta bozunma göstermektedir (Şekil 4.1.). İlk iki bozunma basamağı koordinasyon bileşiğinin yapısında bulunan ve metale koordine olmuş durumda yapıya katılmış olan altı molekül koordinasyon suyunun üçer mol şeklinde yapıdan uzaklaşmasına aittir. İlk üç mol su 134-195°C aralığında dehidratlaşmaktadır. Küresi içinde koordine kovalent bağ ile metale bağlanmış 4 mol su ligandının 2 molünün yapıdan uzaklaşmasıdır.

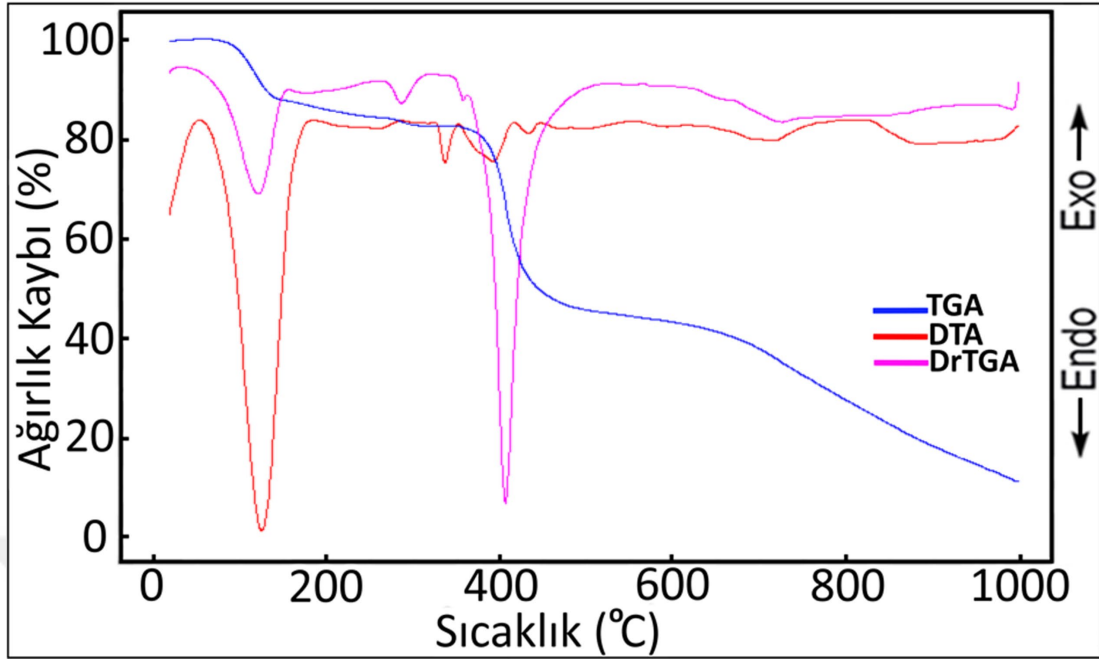


196-216°C sıcaklık aralığında 200°C maksimum bozunma basamağında gerçekleşmektedir. Üç mol kalan suyun uzaklaşmasıyla yapı bir nevi magnezyum kumarilat tuzuna dönüşmektedir.



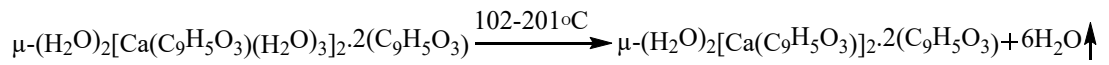
Son bozunma basamağı organik kalıntının yanma reaksiyonuna ait olup geriye yanma reaksiyonunun ürünü olarak metal oksit kalıntısının kaldığı tespit edilmiştir. 218-460°C sıcaklık aralığında gerçekleşen yanma reaksiyonları 242, 274 ve 422°C maksimum bozunma basamaklarında endotermik olarak gerçekleşmektedir. Bozunma ardışık şekilde meydana geldiğinde tam olarak bozunma ürünleri hakkında yorum yapılamamıştır. Son kalıntı ürünün kütlelerinin teorik kütlelerden yüksek olduğu tespit edilmiş ve bu durum inert azot atmosferinde gerçekleştirilen termal analize bağlı olduğu düşünülmektedir. Yapıda yeteri kadar oksijen bulunmaması organik moleküldeki tüm karbonun tam olarak yanamaması ve bir kısmının karbonize kömür olarak son kalıntı ürünü metal oksidin üzerine birikmesi kaynaklıdır. Son kalıntı ürünün beyaz olarak beklenen renginin grimsi siyah olması da bu durumu desteklemektedir. Koordinasyon bileşiğinin teorik ve deneysel termal analiz sonuçları da önerilen bozunma basamaklarını desteklemektedir (Çizelge 4.1.)



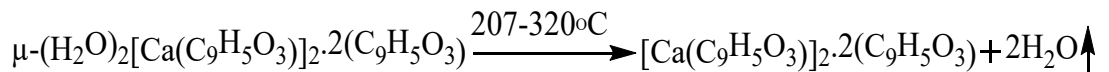


Şekil 4.2. $\mu\text{-(H}_2\text{O)}_2[\text{Ca}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)(\text{H}_2\text{O})_3]_2.2(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)$ kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri.

Kumarilat ligandının kalsiyum metal katyonu ile yapmış olduğu koordinasyon bileşiğine (II) ait termal analiz eğrisi (Şekil 4.2.)’de verilmiştir. Kompleksin DTG eğrisinde, 144, 274, 405;446;498 ve 720;902°C maksimum sıcaklıklara karşılık gelen dört endotermik bozunma basamağında bozunduğu görülmektedir. İlk bozunma basamağı birinci dehidratasyon basamağı olup Ca(II) katyonlarına terminal olarak bağlanmış olan altı molekül su ligandının uzaklaşmasına ait denilebilir (den. 12.52%; teo. 12.43%).

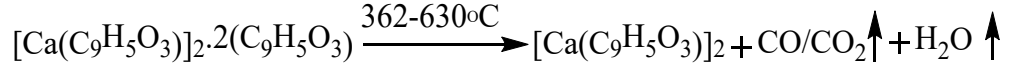


İkinci dehidratasyon basamağında iki metal katyonu arasında köprü konumunda bulunan ve metal katyonlarının birbirine bağlayan iki mol su ligandı parçalanarak yapıdan uzaklaşmaktadır. Bu bozunma basamağı ise 207-320°C sıcaklık aralığında 274°C bozunma basamağında gerçekleşmektedir. (den. 4.05%; teo. 4.14%).

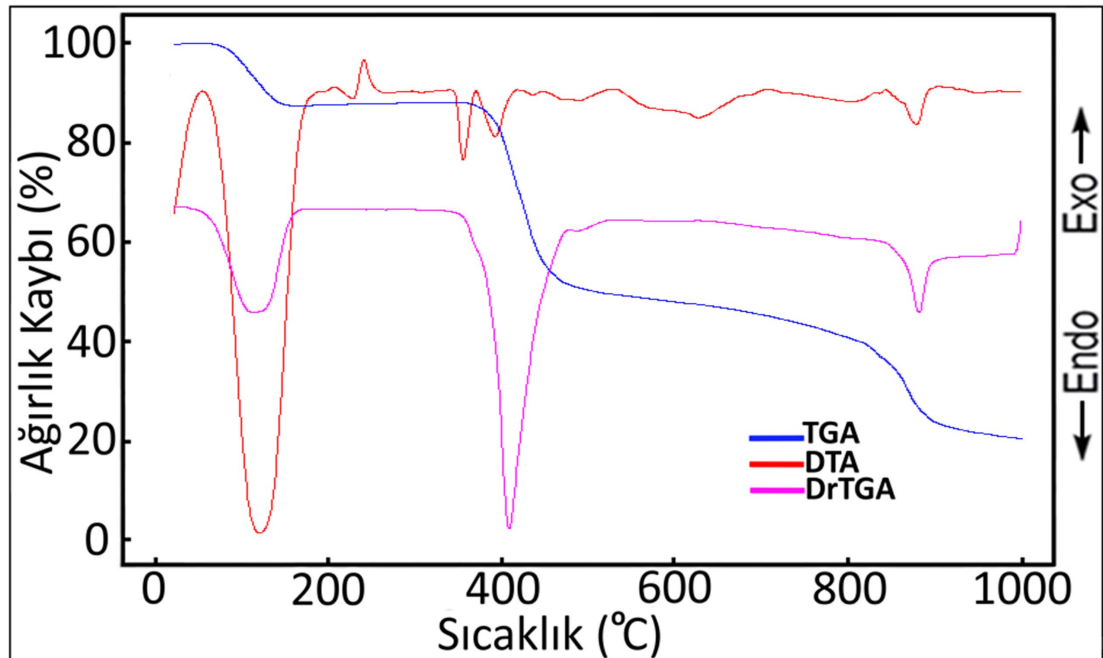
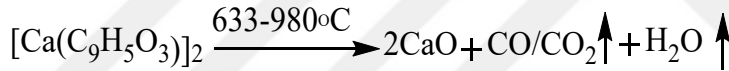


Sonraki bozunma basamakları organik ligand olan kumarilat kalıntılarının yanmasına ait denilebilir. İki farklı tür de kumarilat ligandının (ikisi Ca(II) metal katyonlarına birer tane koordine olmuş ve diğer ikisi koordinasyon küresinin dışında dengeleyici

anyon konumunda) bulunması bozunmalarının da farklı sıcaklık bölgelerinde gerçekleşmesine neden olmaktadır. İlk önce dengeleyici anyon olarak görev alan koordinasyon küresinin dışındaki iki mol kumarilat ligandı 362-630°C sıcaklık bölgesinde 405;446;498°C maksimum bozunma sıcaklıklarında endotermik olarak yanarak yapıdan uzaklaşmaktadır (den. 37.11%; teo. 37.06%).

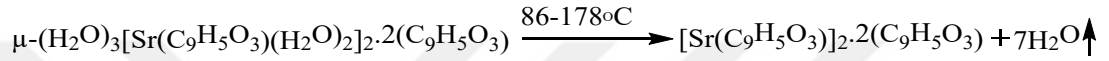


Son bozunma basamağı ise metal katyonlarına koordine olmuş kalan iki mol kumarilat ligandlarına atfedilebilir. 633-980°C sıcaklık bölgesinde 720;902°C maksimum bozunma basaklarında yanma sonucu CO/CO₂ ve H₂O moleküllerini oluşturarak yapıdan uzaklaşan son organik türevlerden sonra reaksiyon kabında son bozunma ürünü olarak iki mol kalsiyum oksit kalıntısının kaldığı (den. 13.20%; teo. 12.89%) ve renginin siyah olduğu tespit edilmiştir. Beyaz renk beklenirken rengin siyah olması yine ortamda tam yanmanın gerçekleşmemesine bağlı olarak yanmadan kalan karbonize kömürden kaynaklandığı söylenebilir.

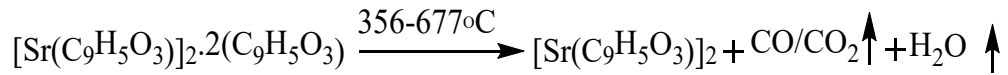


Şekil 4.3. $\mu\text{-(H}_2\text{O)}_3[\text{Sr}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 2(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)$ kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri.

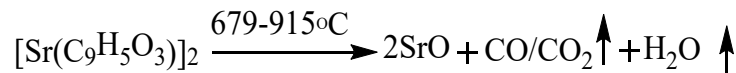
Sr(II) toprak alkali metal katyonu içeren kumarilat ligandlı (III) kompleksin DTG eğrisinde 135, 367;403;634 ve 804°C maksimum bozunma sıcaklıklarına karşılık gelen 3 bozunma basamağı görülmektedir (Şekil 4.3.). Birinci bozunma basamağı 86-178°C sıcaklık aralığında gerçekleşen ve koordinasyon bileşiğinde bulunan toplam yedi mol aqua ligandının (dört molü her iki Sr(II) katyonuna terminal koordinasyon gerçekleştirmiş ikişer mol aqua ve diğer üçü ise iki Sr(II) katyonu arasında köprü konumunda yerleşik aqua ligandı) dehidratasyon sonucu yapıdan uzaklaştığı düşünülmektedir (den. 13.17%; teo. 13.32%). 35-86°C sıcaklığında yapıdaki nem suyu uzaklaşmaktadır.

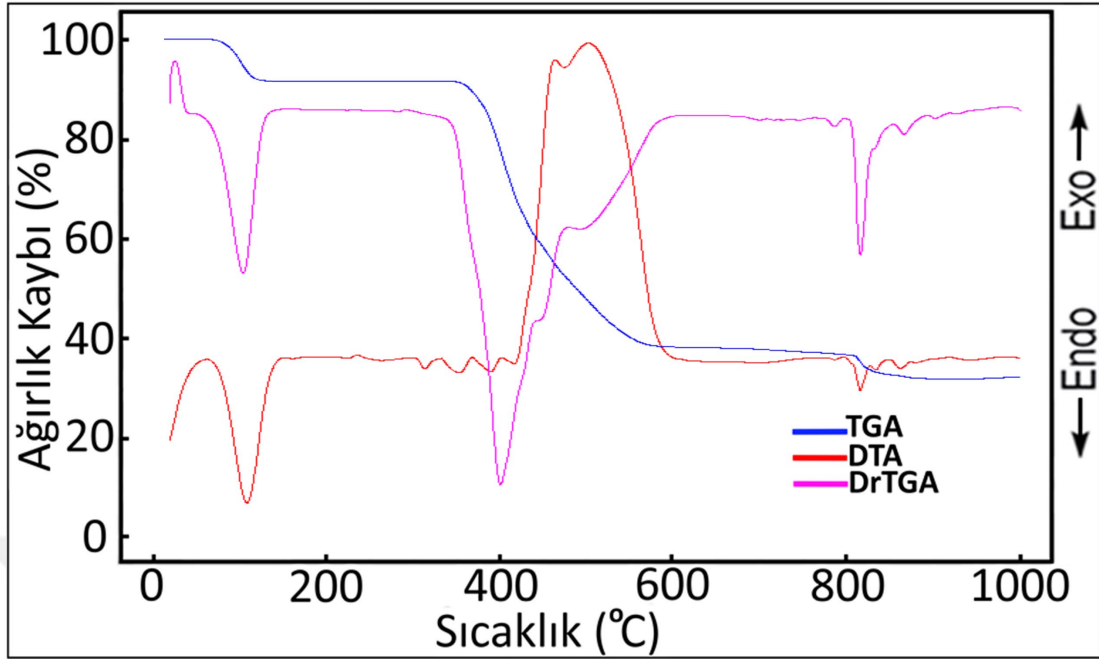


Yaklaşık olarak 200°C boyunca karalılığını koruyan dehidrate olmuş kompleks 356-677°C sıcaklık aralığında 367;403;634°C bozunma basamaklarında dengeleyici anyon olarak koordinasyon küresinin dışında yerleşik olan iki mol kumarilat ligandının bozunmasına ait olduğu düşünülmektedir (den. 34.12%; teo. 34.42%). Yanarak uzaklaşan organik ligand yanma ürünleri olarak CO/CO₂ ve H₂O türevlerini oluşturmaktadır.



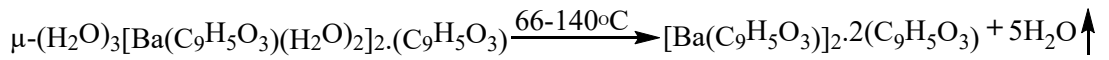
Son bozunma basamağı olarak 679-915°C sıcaklık bölgesinde 882°C maksimum bozunma sıcaklığında Sr(II) metal katyonuna koordine olarak yapıya katılmış olan iki mol kumarilat ligandı parçalanmaktadır (den. 30.18%; teo. 30.65%). Parçalanma yanma reaksiyonu ile gerçekleşirken organik türevler CO/CO₂ ve H₂O gaz ve buharları şeklinde yapıdan uzaklaşırlar. Geriye ilgili metal katyonunun oksidi kalmaktadır. Kalıntı oksidin renginin beyaz yerine koyu grimsi siyah olması azot atmosferinde gerçekleştirilen termal analizde yeteri kadar oksijen kaynağı olmadığından yanamayan karbonize karbonun kalıntı oksit üzerine yapışarak kalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Deneysel kalıntı miktarının teorik kalıntı miktarından yüksek olması da bu olguyu desteklemektedir (den. 22.53%; teo. 21.70%).



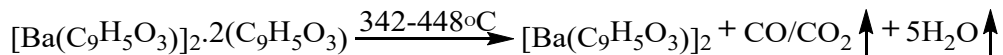


Şekil 4.4. $\mu\text{-(H}_2\text{O)}_3[\text{Ba}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)$ kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri.

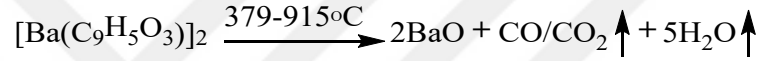
Sentezlenen toprak alkalı metal kation komplekslerinden Ba(II)-kumarilat kompleksinin (IV) termal bozunma eğrilerinden DTG eğrisine incelendiğinde 117, 360;396 ve 469;507;818°C maksimum bozunma sıcaklıklarına karşılık gelen 3 bozunma basamağı dikkat çekmektedir (Şekil 4.4). Diğer koordinasyon bileşiklerinde olduğu gibi yine ilk bozunma basamağı 66-140°C sıcaklık aralığında yapıda bulunan iki mol terminal ve üç mol köprü konumundaki aqua ligandlarının dehidratasyon sonucu bozunmalarına atfedilebilecek basamaktır. Toplamda yapıda bulunan beş molekül aqua ligandı tek basamakta yapıdan uzaklaşmaktadır (den. 8.19%; teo. 8.92%).



342-448°C sıcaklık bölgesine karşılık gelen bozunma, 360;396°C maksimum DTG piklerini verir. Bu bozunma basamakları endotermik olarak iki mol kumarilat ligandının CO/CO₂/H₂O ürünlerini oluşturarak yanmasından ibarettir. Teorik olarak hesaplanan parçalanma ürünü ile deneysel sonuç uyum içindedir (den. 31.45%; teo. 31.90%).

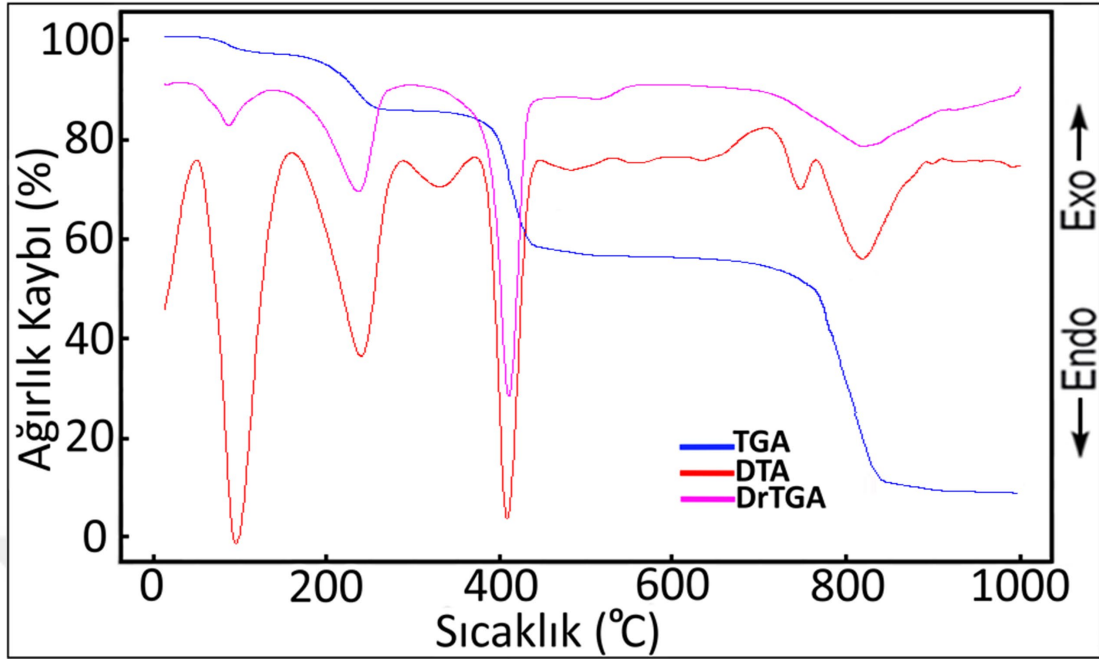


450-895°C sıcaklık aralığında 469;507;818°C maksimum bozunma sıcaklıklarında koordinasyon küresinin içerisinde yer alan kumarilat liganlarının yanarak parçalanması bozunmanın son basamağıdır. Yanma ürünleri olarak yine CO/CO₂ ve H₂O gaz ve buharlarının oluştuğu düşünülmektedir. Bozunmanın ilk iki adımı ekzotermik olurken son adım endotermik pik oluşturmuştur (den. 28.18%; teo. 28.73%). Son kalıntı ürünü olarak baryum katyonunun oksit bileşiği reaksiyon kabında siyah renkli olarak bulunmuştur. Siyah renk yine diğer yapıların bozunmalarında olduğu gibi inert azot atmosferine bağlı olarak tam yanma durumunun gerçekleşmemesine bağlanabilir. Kalıntı ürünün deneysel kütesinin teorik olarak hesaplanan kütlede yüksek bulunması da siyah rengin karbonize karbondan kaynaklandığını doğrulamaktadır (den. 31.86%; teo. 30.38%).



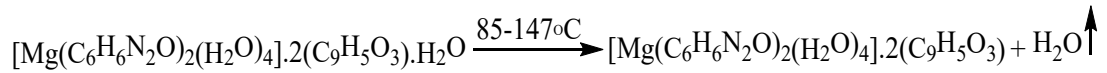
Çizelge 4.1. Metal-Kumarilat komplekslerin termal analiz verileri

Kompleks	Sıcaklık Aralığı (°C)	DTA _{max} (°C)	Uzaklaşan Grup	Ağırlık Kaybı (%)		Kalıntı Ürün (%)		Bozunma Ürünü	Renk	
				Deney.	Teorik	Deney.	Teorik			
[Mg(H ₂ O) ₆].2(C ₉ H ₅ O ₃)									Beyaz	
C ₁₈ H ₂₂ MgO ₁₂	1	134-195	170	3H ₂ O	11.42	11.88				
454.66 g/mol	2	196-216	200	3H ₂ O	11.93	11.88				
I	3	218-460	242, 274, 422	C ₉ H ₅ O ₂ ; C ₉ H ₅ O ₃	66.72	67.30				
							9.93	8.87	MgO	Siyah
μ-(H ₂ O) ₂ [Ca(C ₉ H ₅ O ₃)(H ₂ O) ₃] ₂ .2(C ₉ H ₅ O ₃)									Beyaz	
C ₃₆ H ₃₆ Ca ₂ O ₂₀	1	102-201	144	6 H ₂ O (<i>terminal</i>)	12.52	12.43				
868.82 g/mol	2	207-320	274	2 H ₂ O (<i>köprü</i>)	4.05	4.14				
II	3	362-630	405, 446, 498	2 C ₉ H ₅ O ₃	37.11	37.06				
	4	633-980	720, 902	2 C ₉ H ₅ O ₂	33.12	33.38				
							13.20	12.89	2 CaO	Siyah
μ-(H ₂ O) ₃ [Sr(C ₉ H ₅ O ₃)(H ₂ O) ₂] ₂ .2(C ₉ H ₅ O ₃)									Beyaz	
C ₃₆ H ₃₄ O ₁₉ Sr ₂	1	86-178	135	7 H ₂ O	13.17	13.32				
945.87 g/mol	2	356-677	367, 403, 634	2 C ₉ H ₅ O ₃	34.12	34.42				
III	3	679-915	882	2 C ₉ H ₅ O ₂	30.18	30.65				
							22.53	21.70	2 SrO	Siyah
μ-(H ₂ O) ₃ [Ba(C ₉ H ₅ O ₃)(H ₂ O) ₂] ₂ .2(C ₉ H ₅ O ₃)									Beyaz	
C ₃₆ H ₃₀ Ba ₂ O ₁₇	1	66-140	117	5 H ₂ O	8.19	8.92				
1009.27 g/mol	2	342-448	360, 396	2 C ₉ H ₅ O ₃	31.45	31.90				
IV	3	450-895	469, 507, 818	2 C ₉ H ₅ O ₂	28.18	28.73				
							31.86	30.38	2 BaO	Siyah

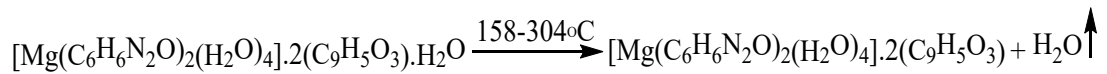


Şekil 4.5. $[\text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4].2(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3).\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri.

Toprak alkali metal katyonlarının kumarilat/nikotinamid içeren karışık ligandlı komplekslerinden Mg(II) katyonunun kompleks bileşiğinin (V) DTG eğrisi 125, 263, 428 ve 575;647;758;825°C maksimum sıcaklıklarına karşılık gelen dört basamakta bozunması tespit edilmiştir (Şekil 4.5.). Birinci bozunma basamağı olarak yapıda bulunan koordinasyona girmemiş hidrat suyunun uzaklaşması 85-147°C sıcaklık aralığında gerçekleşmiştir (den. 2.65%; teo. 2.65%). 125°C’de maksimum sıcaklık basamağına denk gelen bozunma endotermiktir.

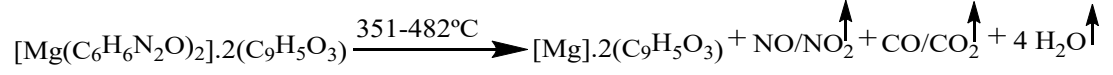


İkinci bozunma basamağı yine dehidrate bozunma basamağı olup 158-304°C sıcaklık aralığında, 263°C’de endotermik bozunma basamağında gerçekleşerek, koordinasyon küresi içerisinde kalan dört mol koordinasyon suyunun parçalanmasına aittir (den. 11.07%; teo. 10.58%).

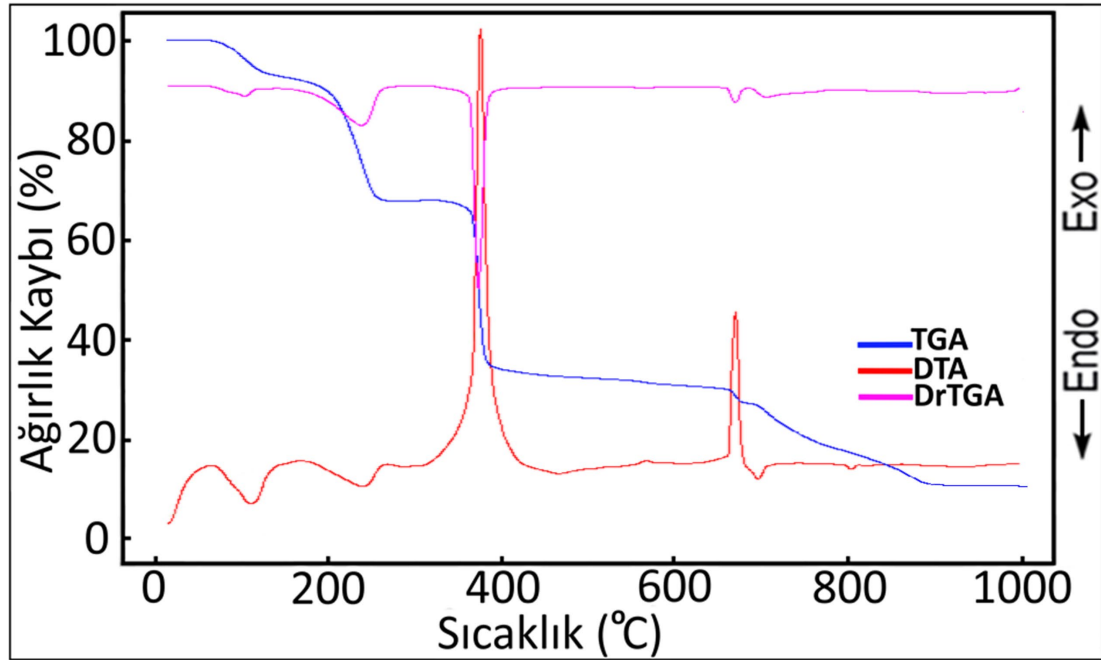


Tamamen dehidrate duruma gelmiş olan koordinasyon bileşiğinden üçüncü bozunma basamağında 351-482°C sıcaklık aralığında yapıdaki 2 mol nikotinamid (NA) ligandı

yanarak bozunmaktadır. Endotermik olarak 428°C maksimum bozunma basamağında gerçekleşen reaksiyonda bozunma ürünü olarak NO/NO₂, CO/CO₂ ve H₂O yanma gaz ve buharlarının oluştuğu düşünülmektedir (den. 34.97%; teo. 35.84%).

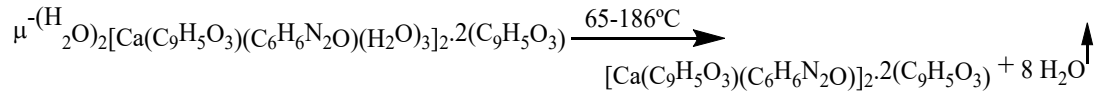


Son bozunma basamağı ise 485-908°C sıcaklık bölgesinde yapıda bulunan ve dengeleyici iyon olarak koordinasyon küresinin dışında yerleşik olarak bulunan iki mol kumarilat ligandının parçalanarak yapıdan uzaklaşmasına ait edilebilir. Endotermik olarak gerçekleşen bozunma 575;647;758;825°C'de DTG piklerine sahiptir. Deneysel ve teorik kütle kayıpları da bu iddiayı desteklemektedir (den. 44.11%; T. 44.94%). Bu bozunma basamağından sonra reaksiyon kabında ilgili metal katyona ait oksit bileşiği kaldığı tespit edilmiştir. Oksidin renginin beyaz yerine siyah olması ise inert azot atmosferine bağlı tam yanma işleminin gerçekleşmemesi ve ortamda kalmış olan karbonize karbondan kaynaklandığı söylenebilir (den. 7.20%; teo. 5.92%).

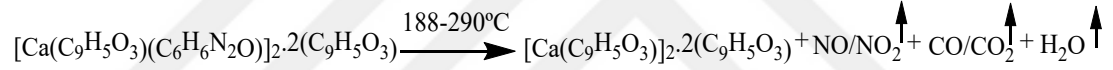


Şekil 4.6. $\mu\text{-(H}_2\text{O)}_2[\text{Ca}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})_3].2.2(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)$ kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri.

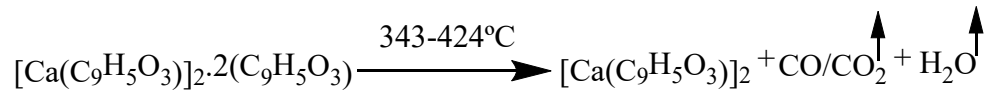
Ca(II) metal kationunun karışık ligandlı (VI) koordinasyon bileşiğinin DTG eğrisi bozunmaların 4 basamakta, 118, 254, 414 ve 481;688;708 °C maksimum sıcaklıklarda oluştuğunu göstermektedir (Şekil 4.6.). İlk bozunma basamağı 65-186°C sıcaklık aralığında yapıdaki tüm aqua ligandlarının (iki mol köprü konumunda aqua ve her bir Ca(II) kationuna bağlı üçer mol toplamda altı mol su ligandı) uzaklaşmasını içeren basamaktır. Bu bozunmalar endotermik olup 118°C maksimum bozunma basamağında gerçekleşmektedir (den. 11.98%; teo. 12.94%).



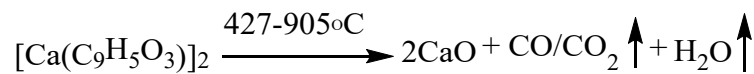
188-290°C sıcaklık aralığında, 254°C maksimum bozunma basamağında koordinasyon küresi içerisinde yerleşik olan iki mol nötral ligand nikotinamid yapıdan yanarak uzaklaşmaktadır (den. 21.93%; teo. 21.92%). Yanma ürünü olarak NO/NO₂, CO/CO₂ ve H₂O gaz ve buharları oluştuğu düşünülmektedir.



Koordinasyon küresinin dışında yerleşik olan ve metal kationun dengeleyici iyonu olarak yapının yük denkliliğini sağlayan iki mol kumarilat ligandının bozunması 343-424°C sıcaklık bölgesinde, ekzotermik 414°C maksimum bozunma sıcaklığında gerçekleşmektedir (den. 28.72%; teo. 28.93%).

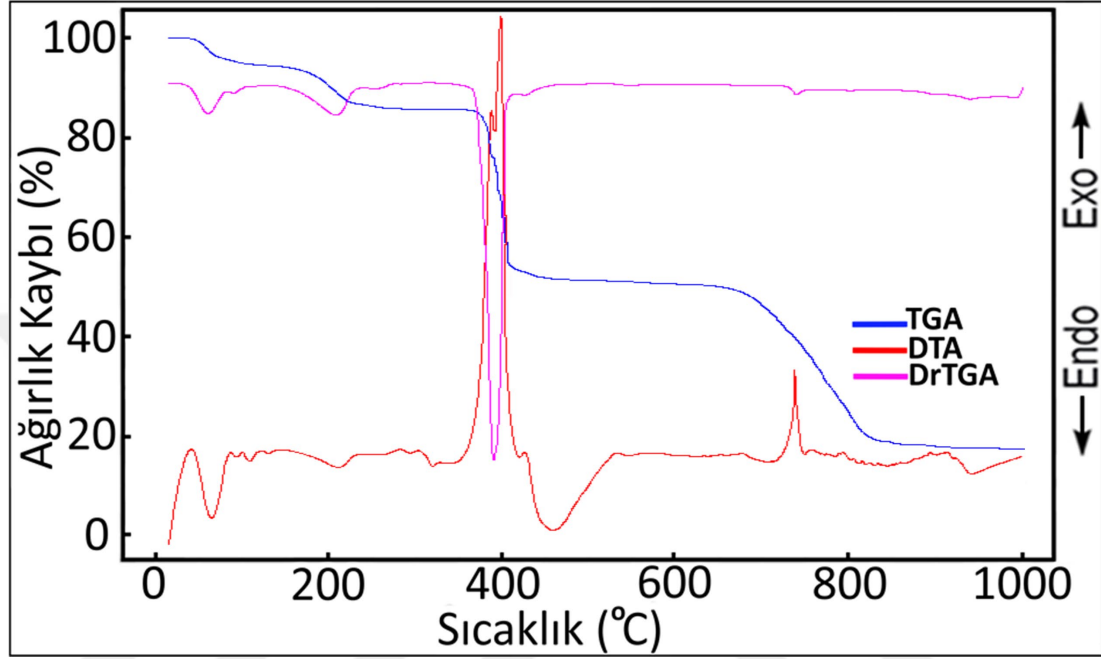


Son ve dördüncü bozunma basamağı ise koordinasyon küresinin içerisinde bulunan ve metal kationuna koordine olmuş iki mol kumarilat ligandının bozunmasına ait edilebilir. Bozunma 427-905°C sıcaklık aralığında ve biri ekzotermik olmak kaydı ile 481;688;708 maksimum bozunma sıcaklıklarında gerçekleşmektedir. Bozunmaya atfedilen deneysel ve teorik kütle kayıplarının uyumlu olması iddia edilen bozunmayı desteklemektedir (den. 25.82%; teo. 26.06%).



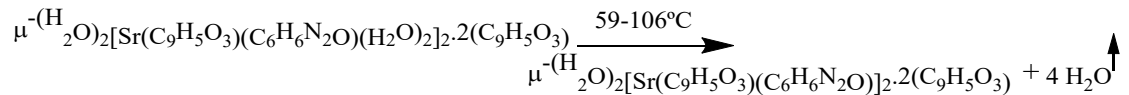
Tüm bozunmalardan sonra geriye kalan bozunma ürünü iki mol CaO'dir. Beyaz renkli beklenen bozunma ürününün siyah olması yine tam yanmanın gerçekleşmemesine

bağlı olarak ortamda kalan karbonize karbona atfedilebilir. Bu durum deneysel kalıntı ürünün yüzdesinin teorik yüzdeye fazla olması ile desteklenmektedir (den. 11.55%; teo. 10.06%).

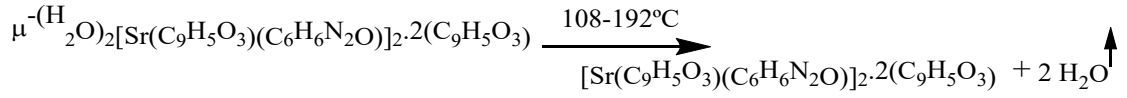


Şekil 4.7. $\mu\text{-(H}_2\text{O)}_2[\text{Sr}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 2(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)$ kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri.

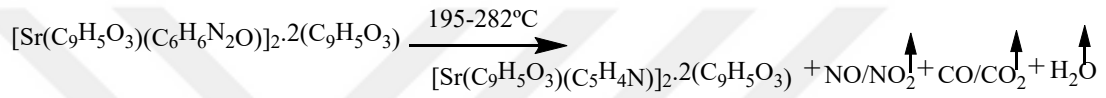
Karışık ligandlı komplekslerden Sr(II) metal kation merkezli kumarilat/nikotinamid bileşiğinin (VII) Şekil 4.7’de verilen termal analiz eğrilerinde 85, 148, 226, 229, 410;470 ve 742;848°C maksimum bozunma sıcaklıklarına karşılık gelen altı bozunma basamağının olduğu tespit edilmiştir. Bunlardan ilki, 59-106°C sıcaklık aralığında bileşiğin yapısındaki Sr(II) metal kationlarına terminal pozisyonda koordine koordine olmuş dört molekül aqua ligandı parçalanarak yapıdan ayrılmaktadır (den. 5.83%; teo. 6.14%).



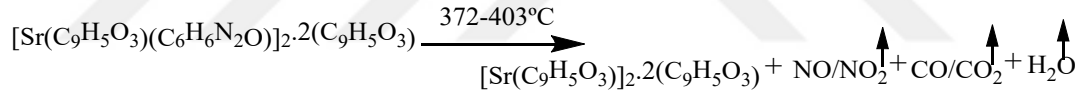
Sonraki bozunma adımında yapıda merkez kation olarak görev alan iki Sr(II) metal atomu arasında köprü konumunda bulunan iki molekül aqua ligandının 108-192°C sıcaklık aralığında, 148°C bozunma basamağında parçalandıkları tespit edilmiştir (den. 2.72%; teo. 3.07%).



Dehidratlaşmış kompleksin bir sonraki bozunma basamağında organik kalıntıların yanması işlemleri ile parçalanmalar devam etmektedir. Deneysel ve teorik kütle kayıplarının kıyaslanması (den. 7.31%; teo. 7.51%) ile öncelikle nötral konumda bulunan nikotinamid ligandının kısmi yanması gerçekleştiği tahmin edilmektedir. Nikotinamid ligandının karbonil ve amid fonksiyonel grupları NO/NO₂, CO/CO₂ ve H₂O yanma ürünlerini oluşturarak 195-282°C sıcaklık bölgesinde, 226°C maksimum parçalanma sıcaklığında yapıdan uzaklaşmaktadırlar.



Daha sonraki bozunma nikotinamid ligandlarının daha kararlı olan piridin halkalarının yanmasına atfedilmiştir. 372-403°C sıcaklık aralığında, ekzotermik 299°C bozunma basamağında NO/NO₂, CO/CO₂ ve H₂O yanma gaz ve buharlarını vererek piridin halkaları yapıdan uzaklaşmaktadır (den. 13.51%; teo. 13.31%).

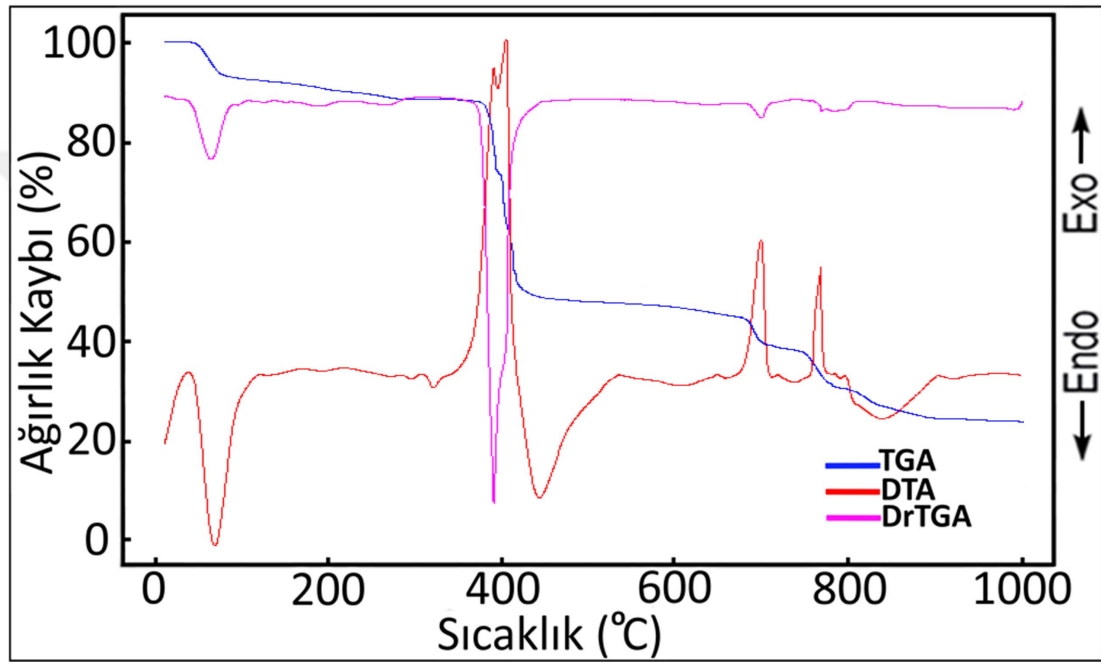
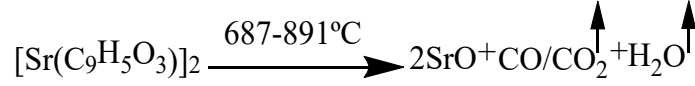


404-685°C sıcaklık aralığında, biri ekzotermik 410°C, diğeri endotermik 470°C bozunma adımlarında gerçekleşen yanma reaksiyonları koordinasyon küresinin dışına yerleşik iki mol dengeleyici kumarilat anyonuna atfedilebilir. Deneysel ve teorik sonuçların birbiri ile olan uyumu da bu durumu desteklemektedir (den. 26.92%; teo. 27.47%).



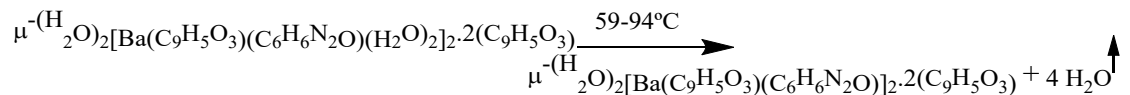
Altıncı ve son bozunma basamağı ise tüm yanma olaylarının gerçekleşerek bozunmanın sonlandığı ve geriye siyah renkli son bozunma ürünü iki mol SrO molekülünün kaldığı basamaktır. 687-891°C sıcaklık bölgesinde ekzotermik 742°C ve endotermik 848°C maksimum bozunma sıcaklıklarında meydana gelen yanma reaksiyonunda deneysel ve teorik kütle kayıplarının uyumlu olması da bu sonucu desteklemektedir (den. 24.91%; teo. 24.74%). Yanma ürünleri olarak CO/CO₂ ve H₂O

yanma gazı ve buharlarının oluştuğu önerilmektedir. Son kalıntı ürünün deneysel kütle miktarının teorik miktardan biraz fazla bulunması kalıntı ürünün siyah renginin inert azot ortamına bağlı yanmadan kalan karbonize olmuş karbondan kaynaklandığının göstergesidir (den. 18.80%; teo. 17.68%).



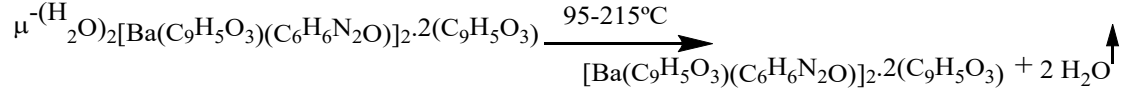
Şekil 4.8. $\mu\text{-(H}_2\text{O)}_2[\text{Ba}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 2(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)$ kompleksine ait TG-DTG ve DTA eğrileri.

Ba(II) metal katyonunun kumarilat/nikotinamid kompleksine (VIII) ait termal analiz eğrileri (Şekil 4.8)'de verilmiştir. DTG eğrisinde 86, 205, 333, 401, 417;454;617 ve 707;774;842°C maksimum bozunma sıcaklıklarında altı bozunma basamağı gözlemlenmiştir. Ba(II) metal kompleksinin bozunma deseni Sr(II) metal katyon kompleksine çok benzerdir. İlk bozunma basamağı 59-94°C sıcaklık aralığında Ba(II) katyonlarına terminal pozisyonda koordine koordine olmuş dört molekül aqua ligandının uzaklaşmasına ait edilebilir (den. 6.02%; teo. 5.66%).

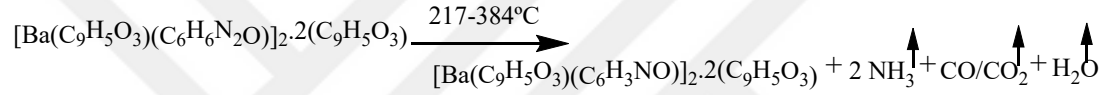


İkinci bozunma basamağı yine dehidrate bozunma basamağı olup iki Ba(II) katyonunu

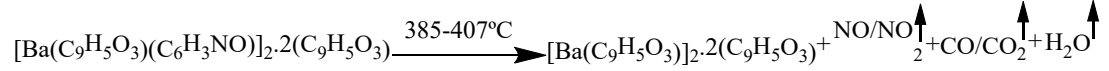
birbirine bağlayan köprü konumundaki aqua ligandlarının bozunmalarına aittir ki, 86°C maksimum bozunma sıcaklığıyla 95-215°C sıcaklık aralığında gerçekleşmektedir (den. 3.04%; teo. 2.83%).



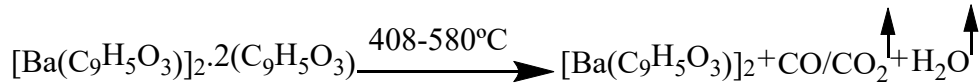
Yapısından sular uzaklaşmış olan dehidrate koordinasyon bileşiğinin sonraki bozunma basamağında nötral ligand olan nikotinamidin –NH₂ grubunun amonyak gazı şeklinde yapıyı terk ettiği düşünülmektedir. 217-384°C sıcaklık aralığında gerçekleşen parçalanmanın deneysel ve teorik kütle kayıpları bu parçalanma ile uyumludur (den. 2.42%; teo. 2.52%).



Sonraki bozunma nikotinamid ligandlarının kalan kısımlarının yanma reaksiyonu ile NO/NO₂, CO/CO₂ ve H₂O yanma ürünlerini oluşturarak yapıyı terk etmelerine aittir. 385-407°C sıcaklık aralığında, ekzotermik 401°C bozunma basamağında nikotinamidin kalıntısı tamamen yanarak uzaklaşmaktadır (den. 16.52%; teo. 16.67%).

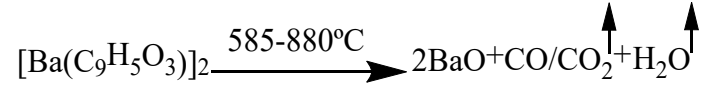


Yapıda kalan organik gruplar olan dört molekül kumarilat ligandlarının bozunmaları ise öncelikle koordinasyon küresi dışında bulunan iki mol dengeleyici anyon olan kumarilat ligandının yanması ile devam etmektedir. 408-580°C sıcaklık aralığında, biri ekzotermik 410°C, diğeri endotermik 454;617°C bozunma adımlarında gerçekleşen yanma reaksiyonları sonucu CO/CO₂ ve H₂O yanma ürünleri oluşarak parçalanma gerçekleşir (den. 25.22%; teo. 25.33%)



Kompleksin termal analizine ait son bozunma basamağı 585-880°C sıcaklık bölgesinde gerçekleşirken, ikisi ekzotermik 707;774°C ve diğeri endotermik 842°C olmak üzere üç adımda gerçekleşir. Tüm yanma ve parçalanma işlemlerinin sonrasında reaksiyon kabında son kalıntı ürünü olarak 25.21% oranında BaO kalıntısının kaldığı

tespit edilmiştir. Bu değerin teorik olarak hesaplanan kalıntı değerinden (24.12%) biraz yüksek olması, parçalanma basamaklarının daha net tespit edilmesi amacıyla reaksiyon ortamının inert azot gazı ile koşullandırılarak tam yanma işleminin gerçekleşmemesidir. Tam yanma gerçekleşmediği içinde bir miktar karbon kalıntısı karbonize kömür olarak metal oksidin yüzeyine birikmiştir ki, kalıntı metal oksidin beyaz beklenen renginin siyah olmasının sebebi de buna yorumlanabilir.



Çizelge 4.2. Metal-kumarilat / nikotinamid karışık ligandlı komplekslerin termal analiz verileri

Kompleks	Sıcaklık Aralığı (°C)	DTA _{max} (°C)	Uzaklaşan Grup	Ağırlık Kaybı (%)		Kalıntı Ürün (%)		Bozunma Ürünü	Renk
				Deney.	Teorik	Deney.	Teorik		
[Mg(C ₆ H ₆ N ₂ O) ₂ (H ₂ O) ₄].2(C ₉ H ₅ O ₃).H ₂ O C ₃₀ H ₃₀ MgN ₄ O ₁₂ 662.89 g/mol V	1 85-147	125	H ₂ O	2.65	2.65				Pembe
	2 158-304	263	4 H ₂ O	11.07	10.58				
	3 351-482	428	2 C ₆ H ₆ N ₂ O	34.97	35.84				
	4 485-908	575, 647, 758, 825	C ₉ H ₅ O ₂ ; C ₉ H ₅ O ₃	44.11	44.94				
						7.20	5.92	MgO	Siyah
μ -(H ₂ O) ₂ [Ca(C ₉ H ₅ O ₃)(C ₆ H ₆ N ₂ O)(H ₂ O) ₃].2(C ₉ H ₅ O ₃) C ₄₈ H ₄₈ Ca ₂ N ₄ O ₂₂ 1113.07 g/mol VI	1 65-186	118	8 H ₂ O	11.98	12.94				Yeşil
	2 188-290	254	2 C ₆ H ₆ N ₂ O	21.93	21.92				
	3 343-424	414	2 C ₉ H ₅ O ₃	28.72	28.93				
	4 427-905	481, 688, 708	2 C ₉ H ₅ O ₂	25.82	26.06				
						11.55	10.06	2 CaO	Siyah
μ -(H ₂ O) ₂ [Sr(C ₉ H ₅ O ₃)(C ₆ H ₆ N ₂ O)(H ₂ O) ₂].2(C ₉ H ₅ O ₃) C ₄₈ H ₄₄ N ₄ O ₂₀ Sr ₂ 1172.13 g/mol VII	1 59-106	85	4 H ₂ O(<i>terminal</i>)	5.83	6.14				Mavi
	2 108-192	148	2 H ₂ O(<i>köprü</i>)	2.72	3.07				
	3 195-282	226	2 C ₂ H ₂ NO	7.31	7.51				
	4 372-403	299	2 C ₅ H ₄ N	13.51	13.31				
	5 404-685	410, 470	2 C ₉ H ₅ O ₃	26.92	27.47				
	6 687-891	742, 848	2 C ₉ H ₅ O ₂	24.91	24.74				
						18.80	17.68	2 SrO	Siyah

Çizelge 4.2.'nin devamı

$\mu\text{-(H}_2\text{O)}_2[\text{Ba(C}_9\text{H}_5\text{O}_3)(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O)(H}_2\text{O)}_2]_2 \cdot 2(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)$							Beyaz				
$\text{C}_{48}\text{H}_{44}\text{Ba}_2\text{N}_4\text{O}_{20}$	1	59-94	86	4 $\text{H}_2\text{O}_{(terminal)}$	6.02	5.66					
1271.54 g/mol	2	95-215	205	2 $\text{H}_2\text{O}_{(köprü)}$	3.04	2.83					
	3	217-384	333	2 NH_3	2.42	2.52					
VIII	4	385-407	401	2 $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}$	16.52	16.67					
	5	408-580	417, 454, 617	2 $\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3$	25.22	25.33					
	6	585-880	707, 774, 842	2 $\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_2$	21.57	22.81					
							25.21	24.12	2 BaO		Gri

4.2. ELEMENTAL

Toprak alkali metal katyonlarının kumarilat ve kumarilat-nikotinamid karışık ligandlı koordinasyon bileşiklerinin elemental analiz sonuçları (Çizelge 4.3.)'de verilmiştir.

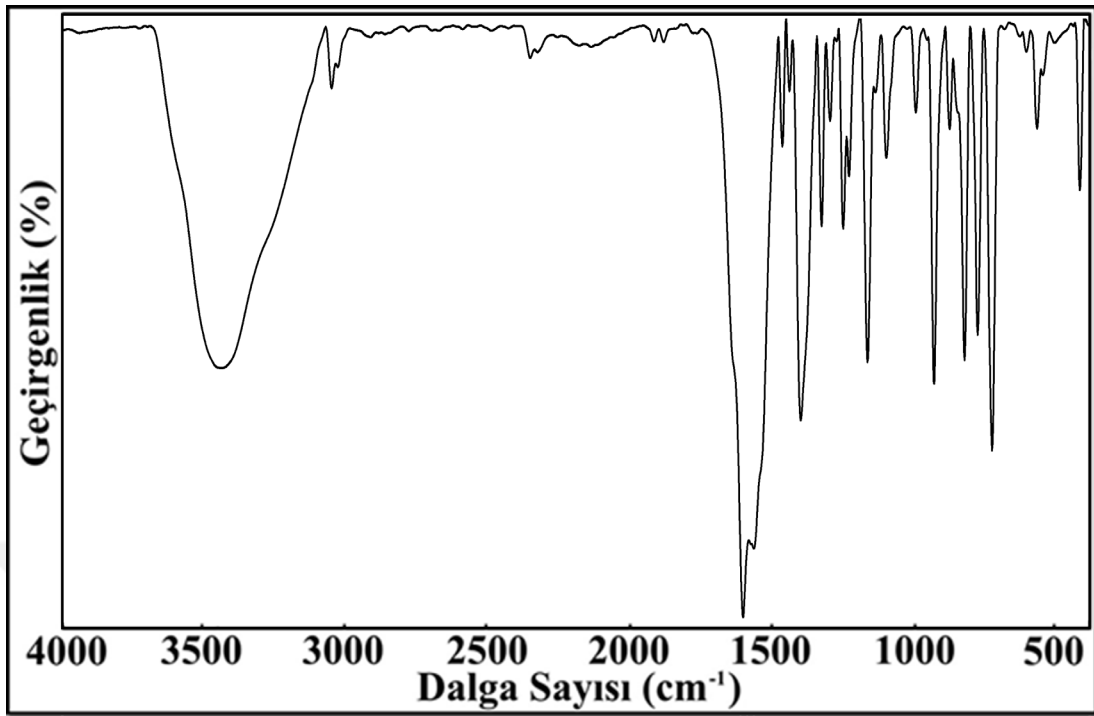
Çizelge 4.3. Moleküllerin elemental analiz verileri.

Kompleksler	M.A. Veri	%C	%H	%N	
	(g/mol)	m	Den.-Teo.	Den.-Teo.	
[Mg(H ₂ O) ₆].2(C ₉ H ₅ O ₃) (I)	454.67	85	47.43-47.55	4.92-4.88	-
μ -(H ₂ O) ₂ [Ca(C ₉ H ₅ O ₃)(H ₂ O) ₃] ₂ .2(C ₉ H ₅ O ₃) (II)	868.82	84	49.63-49.77	4.27-4.18	-
μ -(H ₂ O) ₃ [Sr(C ₉ H ₅ O ₃)(H ₂ O) ₂] ₂ .2(C ₉ H ₅ O ₃) (III)	945.87	88	45.28-45.71	3.79-3.62	-
μ -(H ₂ O) ₃ [Ba(C ₉ H ₅ O ₃)(H ₂ O) ₂] ₂ .2(C ₉ H ₅ O ₃) (IV)	1009.27	90	41.03-41.37	3.65-3.28	-
[Mg(C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O) ₂ (H ₂ O) ₄].2(C ₉ H ₅ O ₃).H ₂ O (V)	662.89	91	53.92-54.36	4.77-4.56	8.32- 8.45
μ -(H ₂ O) ₂ [Ca(C ₉ H ₅ O ₃)(C ₆ H ₆ N ₂ O)(H ₂ O) ₃] ₂ .2(C ₉ H ₅ O ₃) (VI)	1113.07	90	51.33-51.80	4.71-4.35	4.97- 5.03
μ -(H ₂ O) ₂ [Sr(C ₉ H ₅ O ₃)(C ₆ H ₆ N ₂ O)(H ₂ O) ₂] ₂ .2(C ₉ H ₅ O ₃) (VII)	1172.13	87	48.77-49.19	3.92-3.78	4.84- 4.78
[μ -(H ₂ O) ₂][Ba(C ₉ H ₅ O ₃)(C ₆ H ₆ N ₂ O)(H ₂ O) ₂] ₂ .2(C ₉ H ₅ O ₃) (VIII)	1271.54	86	45.73-45.34	3.79-3.49	4.35- 4.41

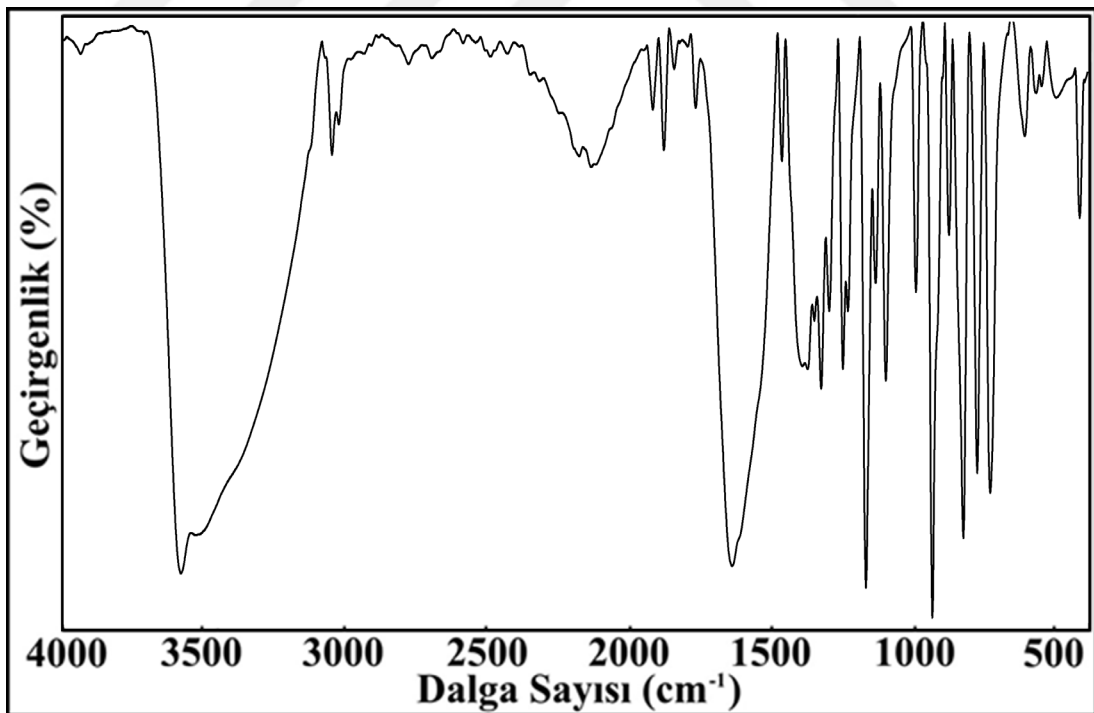
4.3. Infrared (FT-IR) Spektroskopisi

4.3.1. Metal-kumarilat komplekslerin IR spektrumları

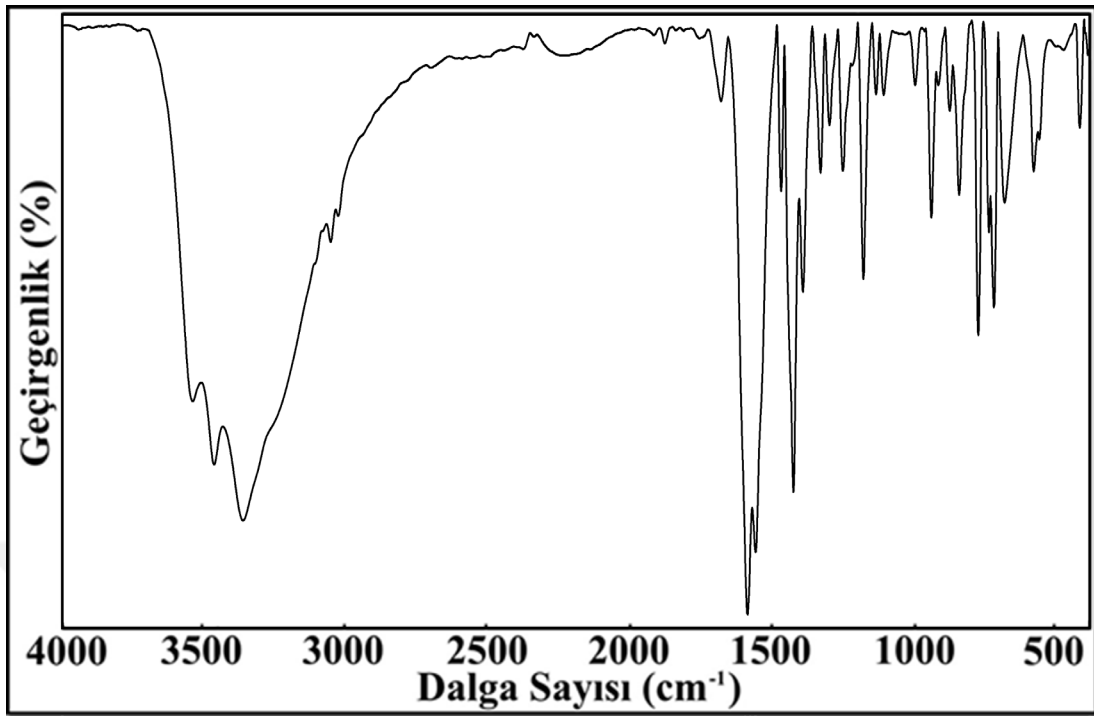
Toprak alkali metal katyonlarının saf kumarilik asit komplekslerine ait FTIR spektrumları eğrileri (Şekil 4.9.-4.12.) arasında verilirken, bileşiklerin FT-IR spektrumlarına ait önemli bant gerilme değerleri (Çizelge 4.4.)'de verilmiştir.



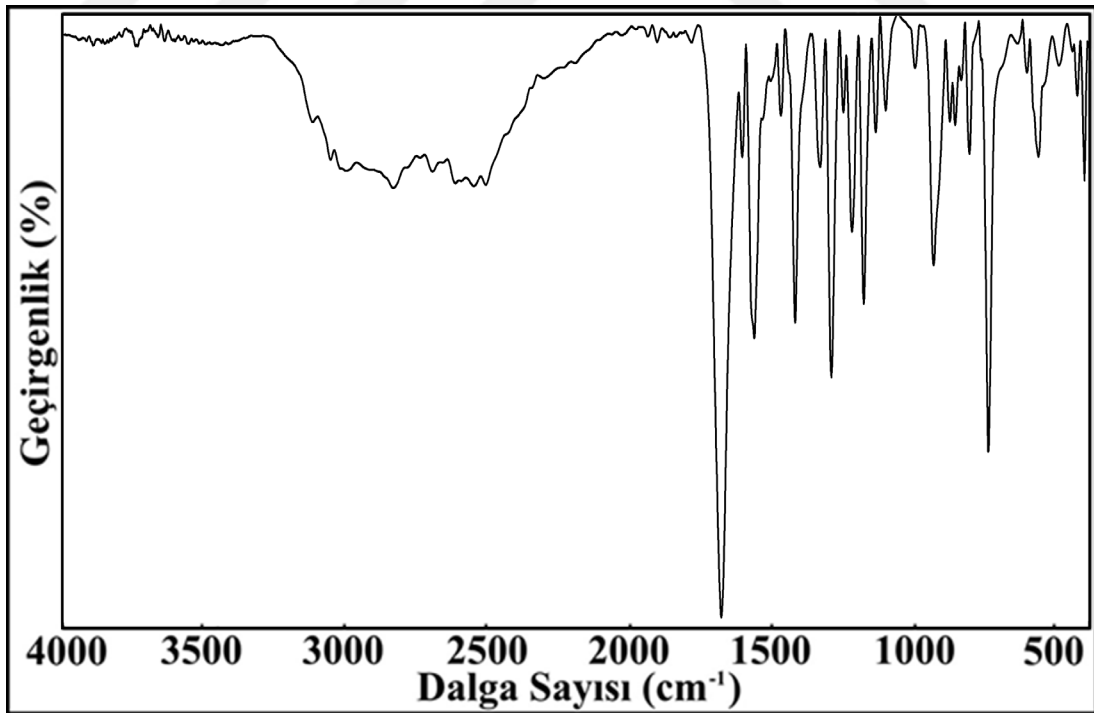
Şekil 4.9. [Mg(H₂O)₆].2(C₉H₅O₃) kompleksine ait FT-IR spektrumu.



Şekil 4.10. μ-(H₂O)₂[Ca(C₉H₅O₃)(H₂O)₃]₂.2(C₉H₅O₃) kompleksine ait FT-IR spektrumu.



Şekil 4.11. $\mu\text{-(H}_2\text{O)}_3[\text{Sr}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 2(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)$ kompleksine ait FT-IR spektrumu.



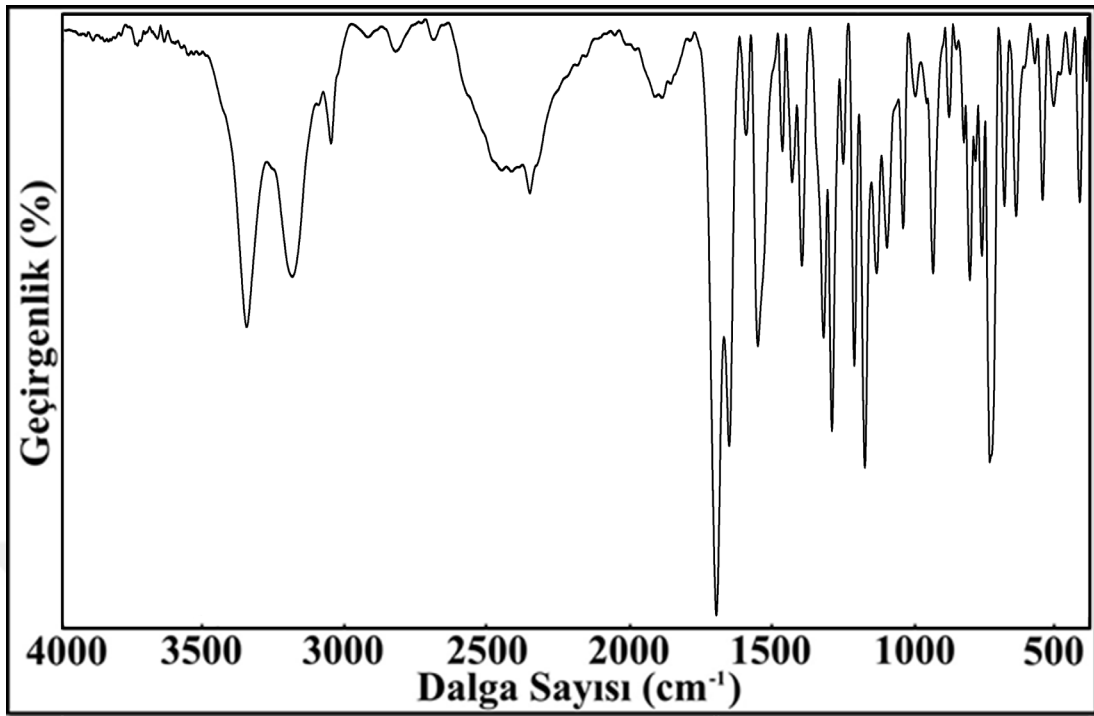
Şekil 4.12. $\mu\text{-(H}_2\text{O)}_3[\text{Ba}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot 2(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)$ kompleksine ait FT-IR spektrumu.

Çizelge 4.4. Metal-Kumarilat komplekslerin IR spektrumları.

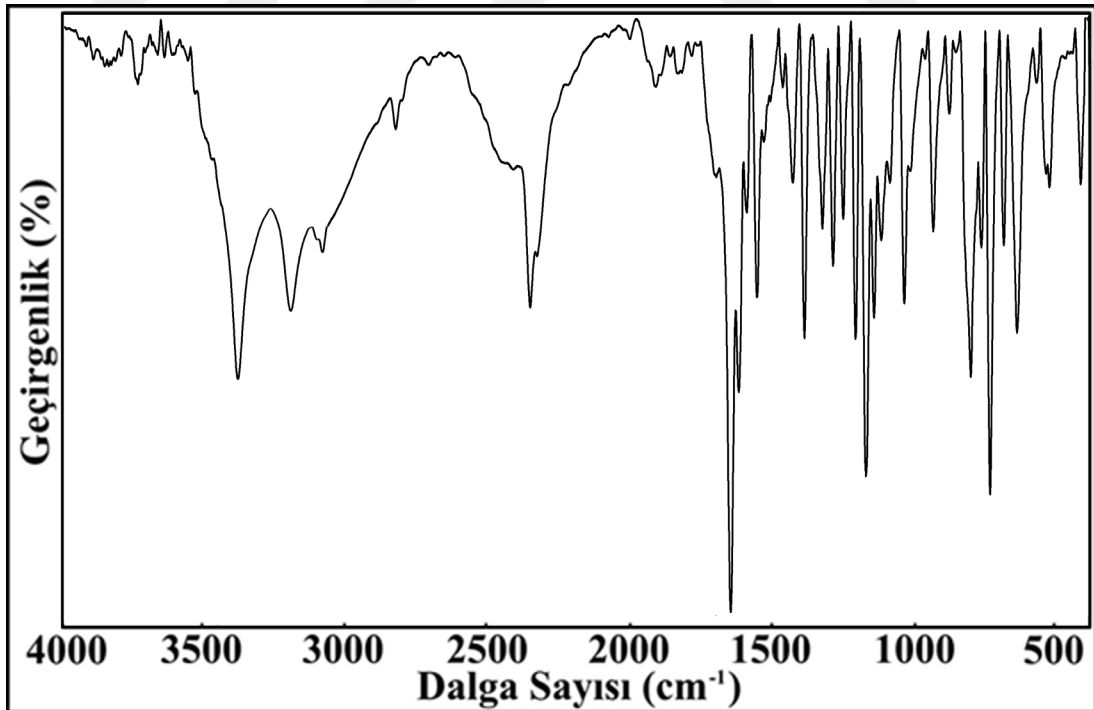
Gruplar	Mg(II)	Ca(II)	Sr(II)	Ba(II)
$\nu(\text{OH})_{\text{H}_2\text{O}}$	3650-3050	3650-3050	3650-3050	3300-2500
$\nu(\text{=C-H})_{\text{ar}}$	3058	3062	3056	3059
$\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$	1613	1549	1688	1687
$\nu(\text{COO-})_{\text{asym}}$	1574	1556	1567	1571
$\nu(\text{COO-})_{\text{sym}}$	1460	1400	1433	1427
$\Delta\nu_{\text{as-s}}$	164	156	134	144
$\delta(\text{OH})_{\text{H}_2\text{O}}$	1475	1474	1477	1477
$\nu(\text{C-O})_{\text{karboksil}}$	1307	1307	1307	1300
$\nu(\text{C}_9\text{-O}_1\text{-C}_1)$	1261/1175	1259/1178	1260/1187	1227/1185
$\nu(\text{halka})$	1147-835	1144-835	1143-850	1143-864
$\nu(\text{M-O-})$	580	580	588	571
$\nu(\text{M-O=})$	-	508	503	501
$\nu(\text{M-O=})_{\text{aqua}}$	429	426	426	409

4.3.2. Metal-kumarilat/nikotinamid karışık ligandlı komplekslerin IR spektrumları

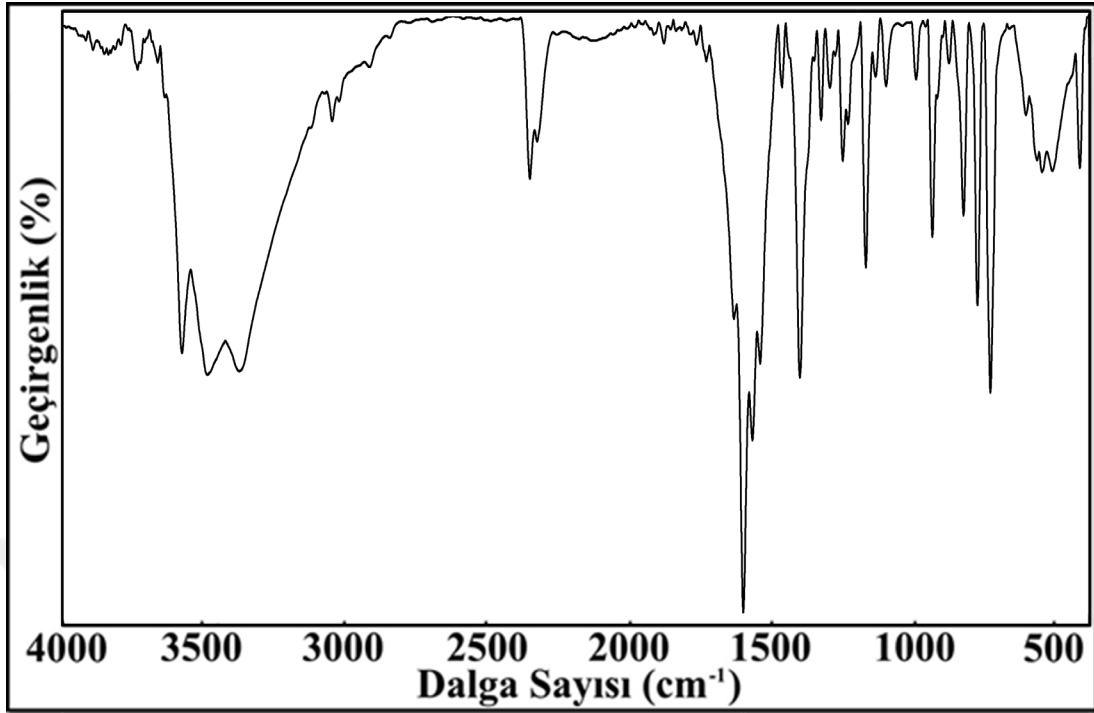
Toprak alkali metal kationlarının kumarilik asit / nikotinamid komplekslerine ait FTIR spektrum eğrileri ise (Şekil 4.13. – 4.16.) arasında verilmiş olup, bileşiklerin FT-IR spektrumlarına ait önemli bant gerilme değerleri de (Çizelge 4.5.)’de özetlenmiştir.



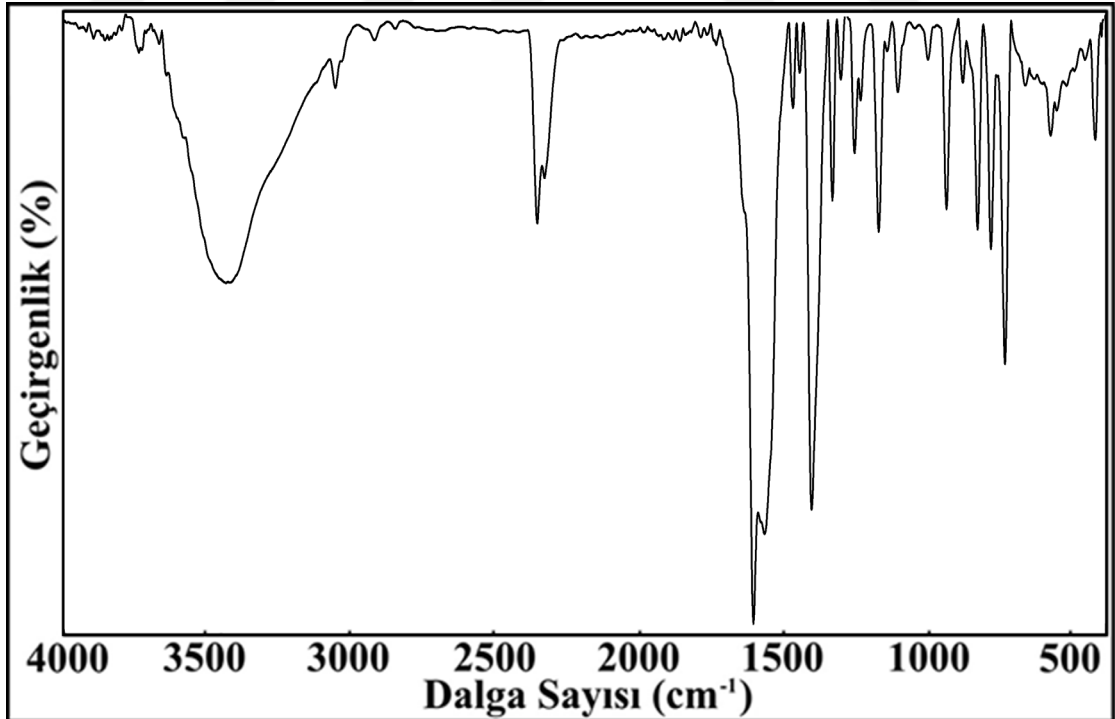
Şekil 4.13. $[\text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4].2(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3).\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait FT-IR spektrumu.



Şekil 4.14. $\mu\text{-(H}_2\text{O)}_2[\text{Ca}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})_3]_2.2(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)$ kompleksine ait FT-IR spektrumu.



Şekil 4.15. $\mu\text{-(H}_2\text{O)}_2[\text{Sr}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 2(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)$ kompleksine ait FT-IR spektrumu.



Şekil 4.16. $\mu\text{-(H}_2\text{O)}_2[\text{Ba}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 2(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)$ kompleksine ait FT-IR spektrumu.

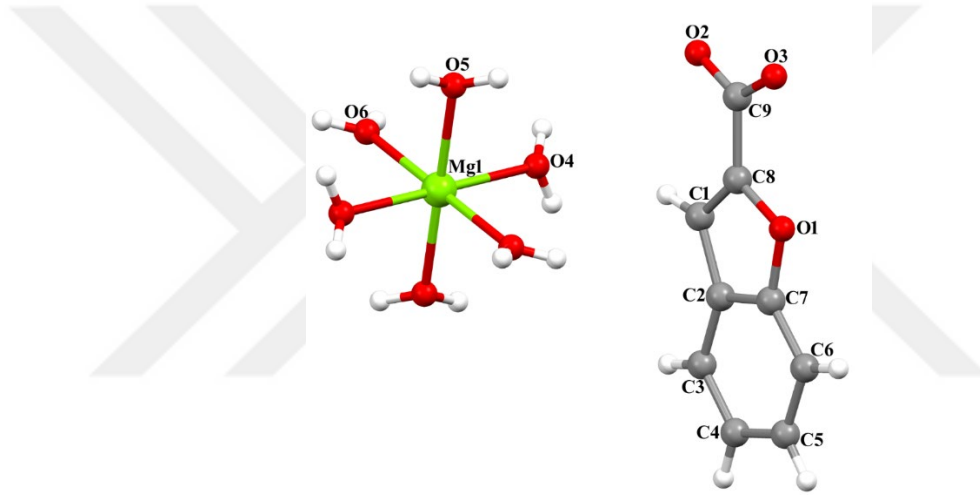
Çizelge 4.5. Metal-kumarilat / nikotinamid karışık ligandlı komplekslerin IR spektrumları.

Gruplar	Mg(II)	Ca(II)	Sr(II)	Ba(II)
$\nu(\text{OH})_{\text{H}_2\text{O}}$	3500-3100	3550-2850	3670-3000	3680-3000
$\nu(\text{N-H})_{\text{amide}}$	3358, 3198	3354, 3210	3498, 3180	3423, 3175
$\nu(\text{=C-H})_{\text{ar}}$	3061	3061, 3081	3058, 3001	3061, 3011
$\nu(\text{CH}_2)$	2910, 2825	2850, 2885	2924, 2872	2928, 2866
$\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$	1663	1657	1643	1649
$\nu(\text{C=O})_{\text{amide}}$	1705	1709	1699	1697
$\nu(\text{COO-})_{\text{asim.}}$	1562	1566	1552	1572
$\nu(\text{COO-})_{\text{sim.}}$	1441	1396	1410	1412
$\Delta\nu_{\text{as-s}}$	121	170	142	160
$\delta(\text{OH})_{\text{H}_2\text{O}}$	1474	1467	1474	1474
$\nu(\text{C-N-C})_{\text{piridin}}$	1328	1334	1337	1337
$\nu(\text{C}_9\text{-O}_1\text{-C}_1)$	1259/1184	1262/1178	1259/1178	1262/1181
$\nu(\text{C-O})_{\text{karboksil}}$	1298	1295	1305	1308
$\nu(\text{Ring})$	1106-816	1125-812	1109-835	1109-835
$\nu(\text{C-N})_{\text{amid}}$	943-741	943-744	943-741	943-741
$\nu(\text{M-N})$	649	646	617	669
$\nu(\text{M-O-})_{\text{karboksil}}$	559	581	578	581
$\nu(\text{M-O=})$	-	535	526	526
$\nu(\text{M-O-})_{\text{aqua}}$	425	427	445	426

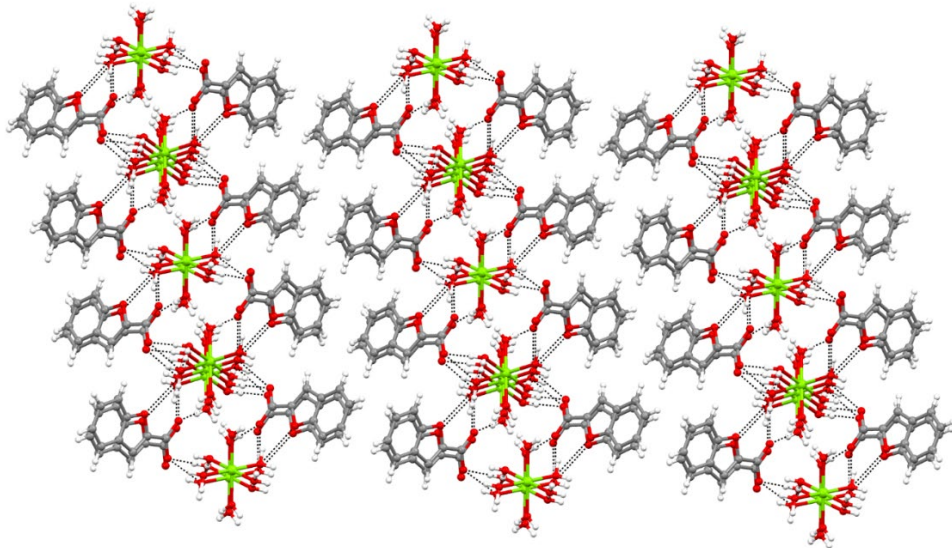
4.4. Tek Kristal X-Işını Difraktometresi (SC-XRD)

4.4.1. $2(C_9H_5O_3) \cdot H_{12}MgO_6$ kompleksinin kristal yapısı

$2(C_9H_5O_3) \cdot H_{12}MgO_6$ kompleksinin asimetric birimi bir Mg(II) iyonu, koordine olmamış durumda kumarilik asit ligandı ve koordine olmuş üç su molekülünden oluşmaktadır (Şekil 4.17.). Simetri merkezine yerleşen Mg(II) iyonu su moleküllerinden gelen oksijen atomları ile koordine olarak oktahedral geometri oluşturmaktadır. $2(C_9H_5O_3) \cdot H_{12}MgO_6$ molekülleri O-H...O hidrojen bağları ile bağlanarak iki boyutlu supramoleküler ağ yapısını oluşturmaktadır (Şekil 4.18.).



Şekil 4.17. $2(C_9H_5O_3) \cdot H_{12}MgO_6$ kompleksinin moleküler yapısı.



Şekil 4.18. $[Mg(H_2O)_6] \cdot 2(C_9H_5O_3)$ kompleksinin 3D görünümü.

Çizelge 4.6. $2(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3) \cdot \text{H}_{12}\text{MgO}_6$ kompleksine ait kristal veriler

Kristal veri	
Kimyasal formül	$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)$
M_r	454.66
Kristal sistem uzay grubu	Monoclinic, $P21/c$
Sıcaklık (K)	296
a, b, c (Å)	16.778 (2), 5.2235 (6), 12.1946 (17)
β (°)	104.299 (5)
V (Å ³)	1035.7 (2)
Z	2
Işın kaynağı	Mo $K\alpha$ / 0,71073
μ (mm ⁻¹)	0.15
Kristal boyutu (mm)	0.12 × 0.09 × 0.07
d(g/cm ³)	1.458
θ maks.(°)	26.6°
Renk	Renksiz
Veri depolama	
Difraktometre	Bruker D8-QUEST <i>APEX-II</i> CCD
Emilim düzeltimi	Integration Bruker
Tmin, Tmax	0.550, 0.745
Ölçülebilen, gözlenebilen	20156, 2136, 1925
[I > 2σ(I)] ve serbest yansıma sayısı	
Rint	0.073
(sin θ/λ)max (Å ⁻¹)	0.631
Arıtma	
R[F ₂ > 2σ(F ₂)], W _r (F ₂), S	0.055, 0.138, 1.16
Yansıma sayısı	2136
Parametre sayısı	161
Sınırların sayısı	2
H-atomu davranışı	Bağımsız ve sabit arınım karışımı tarafından incelenmiş H atomları
Δρ _{max} , Δρ _{min} (e Å ⁻³)	0.30, -0.35
Mutlak yapı	Asimetrik ikiz
Mutlak yapı parametresi	0,46 (4)

Çizelge 4.7. $2(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3) \cdot \text{H}_{12}\text{MgO}_6$ molekülüne ait geometrik parametreler (Å, °)

C2—C7	1.384 (4)	Mg1—O4	2.0570 (17)
C2—C3	1.404 (4)	Mg1—O4 ⁱ	2.0570 (17)
C3—C4	1.381 (4)	Mg1—O5 ⁱ	2.0827 (17)
C3—H3	0.9300	Mg1—O5	2.0827 (17)
C4—C5	1.388 (4)	Mg1—O6	2.0912 (18)
C4—H4	0.9300	Mg1—O6 ⁱ	2.0912 (18)
C8—C1—H1	126.7	O4—Mg1—O4 ⁱ	180.0
C2—C1—H1	126.7	O4—Mg1—O5 ⁱ	91.08 (7)
C7—C2—C3	118.5 (2)	O4 ⁱ —Mg1—O5 ⁱ	88.92 (7)
C7—C2—C1	105.6 (2)	O4—Mg1—O5	88.92 (7)

Çizelge 4.7.'nin devamı

C3—C2—C1	135.9 (3)	O4 ⁱ —Mg1—O5	91.08 (7)
C4—C3—C2	118.0 (3)	O5 ⁱ —Mg1—O5	180.0
C4—C3—H3	121.0	O4—Mg1—O6	93.33 (8)
C2—C3—H3	121.0	O4 ⁱ —Mg1—O6	86.67 (7)
C3—C4—C5	121.7 (2)	O5 ⁱ —Mg1—O6	92.00 (7)
C3—C4—H4	119.2	O5—Mg1—O6	88.00 (7)
C5—C4—H4	119.2	O4—Mg1—O6 ⁱ	86.67 (8)
C4—C5—C6	121.9 (3)	O4 ⁱ —Mg1—O6 ⁱ	93.33 (8)
C4—C5—H5	119.0	O5 ⁱ —Mg1—O6 ⁱ	88.00 (7)
C6—C5—H5	119.0	O5—Mg1—O6 ⁱ	92.00 (7)
C7—C6—C5	115.1 (3)	O6—Mg1—O6 ⁱ	180.00 (10)
C5—C6—H6	122.4	Mg1—O4—H4A	126 (2)
O1—C7—C2	110.6 (2)	Mg1—O4—H4B	112 (3)
C2—C7—C6	124.8 (2)	Mg1—O5—H5A	118 (2)
C1—C8—O1	112.1 (2)	Mg1—O5—H5B	113 (2)
O1—C8—C9	117.0 (2)	Mg1—O6—H6B	127 (2)
O3—C9—O2	125.5 (2)	Mg1—O6—H6A	128 (3)

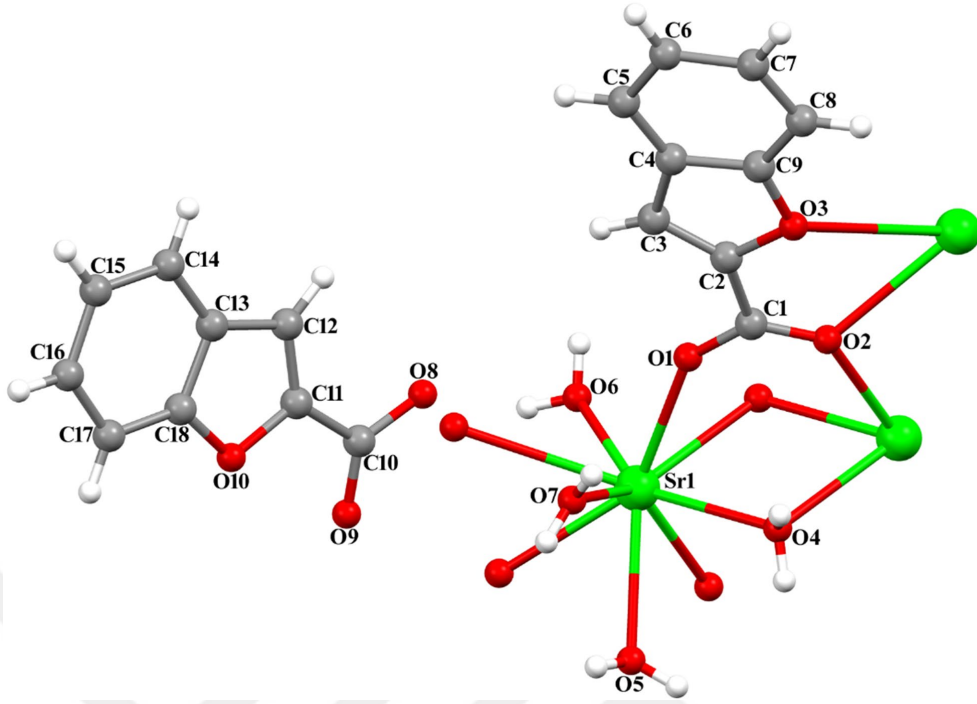
Symmetry code: (i) $-x+1, -y+2, -z+1$.Çizelge 4.8. $2(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3) \cdot \text{H}_{12}\text{MgO}_6$ molekülüne ait hidrojen bağ geometrisi(Å, °)

<i>D—H···A</i>	<i>D—H</i>	<i>H···A</i>	<i>D···A</i>	<i>D—H···A</i>
O4—H4A···O5 ⁱⁱ	0.85 (4)	1.97 (4)	2.825 (2)	177 (3)
O4—H4B···O2 ⁱⁱⁱ	0.81 (4)	1.84 (4)	2.634 (3)	166 (4)
O5—H5A···O1 ^{iv}	0.90 (3)	2.42 (3)	2.972 (2)	119 (2)
O5—H5A···O3 ^{iv}	0.90 (3)	1.76 (3)	2.634 (3)	161 (3)
O5—H5B···O2 ⁱⁱ	0.83 (3)	2.04 (3)	2.790 (3)	150 (3)
O6—H6B···O3 ^v	0.83 (2)	1.93 (2)	2.746 (3)	167 (3)
O6—H6A···O3 ⁱⁱ	0.81 (2)	2.55 (3)	3.220 (3)	142 (3)

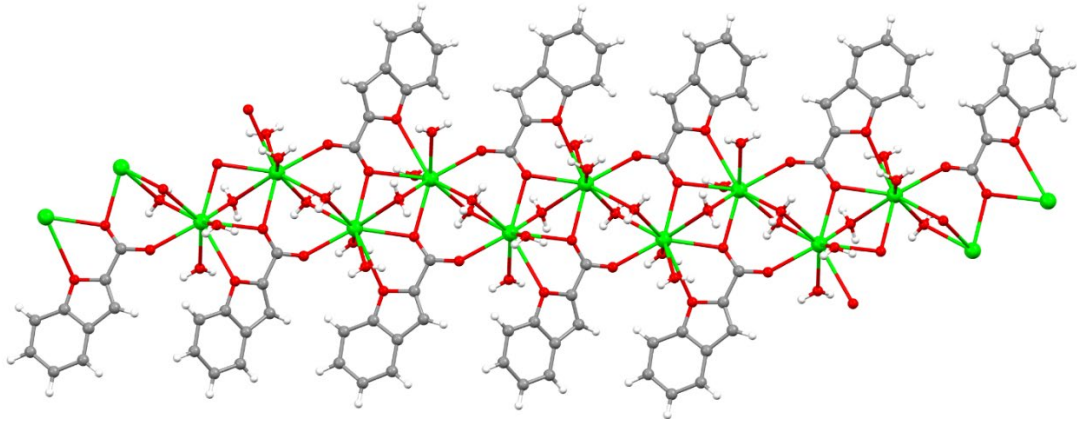
Symmetry codes: (ii) $-x+1, -y+1, -z+1$; (iii) $x, y+1, z$; (iv) $-x+1, y+1/2, -z+3/2$; (v) $x, -y+1/2, z-1/2$.

4.4.2. $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_{13}\text{Sr}_2 \cdot 2(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)$ kompleksinin kristal yapısı

$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_{13}\text{Sr}_2 \cdot 2(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)$ kompleksinin asimetrik birimi bir Sr(II) iyonu, biri koordine olmuş biri serbest durumda toplam iki kumarilik asit ligandı ve koordine olmuş dört su molekülünden oluşmaktadır (Şekil 4.19.). Sr(II) iyonu kumarilik asit ligantlarından gelen dört oksijen atomu ve su moleküllerinden gelen beş oksijen atomu ile koordine olmuştur. Komşu Sr(II) iyonları kumarilik asit oksijenleri ile koordine olarak [001] doğrultusu boyunca bir boyutlu polimer yapı oluşturmaktadır (Şekil 4.20.). Zincir boyunca Sr(II) iyonları arasındaki mesafeler 3.933 ve 4.156 Å dur. Komşu bir boyutlu polimer yapılar moleküller arası O-H···O hidrojen bağları ile bağlanarak iki boyutlu supramoleküler ağ yapısını oluşturmaktadır (Şekil 4.21.)



Şekil 4.19. $C_{18}H_{24}O_{13}Sr_2 \cdot 2(C_9H_5O_3)$ kompleksinin moleküler yapısı.



Şekil 4.20. $C_{18}H_{24}O_{13}Sr_2 \cdot 2(C_9H_5O_3)$ kompleksine ait 1D zincir görünümü.

Çizelge 4.9. $C_{18}H_{24}O_{13}Sr_2 \cdot 2(C_9H_5O_3)$ kompleksine ait kristal veriler

Kristal veri	
Kimyasal formül	$C_{18}H_{24}O_{13}Sr_2 \cdot 2(C_9H_5O_3)$
M_r	945.87
Kristal sistem uzay grubu	Monoclinic, $C2/c$
Sıcaklık (K)	296
a, b, c (Å)	39.082 (5) Å, 7.3925 (8) Å, 13.4119 (12) Å
β (°)	105.261 (9)°
V (Å ³)	3738.2 (7) Å ³
Z	4
Işın kaynağı	Mo K α / 0,71073

Çizelge 4.9.'un devamı

μ (mm ⁻¹)	2.94 mm ⁻¹
Krystal boyutu (mm)	0.08 × 0.07 × 0.03 mm
d(g/cm ³)	1.681
θ maks.(°)	25.2°
Renk	Renksiz
Veri depolama	
Difraktometre	Bruker D8-QUEST APEX-II CCD
Emilim düzeltimi	Integration Bruker
Tmin, Tmax	0.266, 0.745
Ölçülebilen, gözlenebilen	20137, 3472, 2356
[I > 2 σ (I)] ve serbest yansıma sayısı	
Rint	0.128
(sin θ/λ)max (Å ⁻¹)	0.606
Arıtma	
R[F ₂ > 2 σ (F ₂)], W _r (F ₂), S	0.085, 0.197, 1.16
Yansıma sayısı	3472
Parametre sayısı	279
Sınırların sayısı	12
H-atomu davranışı	Bağımsız ve sabit arınım karışımı tarafından incelenmiş H atomları
$\Delta\rho_{\max}$, $\Delta\rho_{\min}$ (e Å ⁻³)	2.52, -1.39
Mutlak yapı	Asimetrik ikiz
Mutlak yapı parametresi	0,46 (4)

Çizelge 4.10. C₁₈H₂₄O₁₃Sr₂·2(C₉H₅O₃) molekülüne ait geometrik parametreler (Å, °)

C3—H3	0.9300	O1—Sr1	2.539 (6)
C4—C9	1.386 (15)	O2—Sr1 ⁱ	2.582 (7)
C4—C5	1.391 (16)	O2—Sr1 ⁱⁱ	2.658 (6)
C5—C6	1.38 (2)	O3—Sr1 ⁱⁱ	3.037 (7)
C5—H5	0.9300	Sr1—O6	2.527 (8)
C6—C7	1.39 (2)	Sr1—O7	2.572 (8)
C6—H6	0.9300	Sr1—O2 ⁱ	2.582 (7)
C7—C8	1.376 (18)	Sr1—O4	2.623 (7)
C7—H7	0.9300	Sr1—O2 ⁱⁱⁱ	2.658 (6)
C8—C9	1.378 (17)	Sr1—O4 ⁱ	2.712 (7)
C8—H8	0.9300	Sr1—O5	2.733 (6)
C9—O3	1.348 (13)	Sr1—O3 ⁱⁱⁱ	3.037 (7)
C10—O9	1.237 (11)	Sr1—Sr1 ^{iv}	3.9331 (19)
C10—O8	1.267 (11)	Sr1—Sr1 ⁱ	4.1560 (18)
C10—C11	1.459 (13)	O4—Sr1 ⁱ	2.712 (7)
C12—C13	1.426 (15)	O5—Sr1 ^{iv}	2.733 (6)
O2—C1—O1	126.9 (10)	O1—Sr1—O2 ⁱ	133.4 (2)
O2—C1—C2	119.3 (9)	O7—Sr1—O2 ⁱ	138.3 (2)
O1—C1—C2	113.7 (9)	O6—Sr1—O4	144.2 (2)
C3—C2—O3	111.4 (9)	O1—Sr1—O4	71.3 (2)

Çizelge 4.10.'un devamı

C3—C2—C1	133.9 (9)	O7—Sr1—O4	81.8 (2)
O3—C2—C1	114.6 (8)	O2 ⁱ —Sr1—O4	80.4 (2)
C2—C3—C4	107.5 (10)	O6—Sr1—O2 ⁱⁱⁱ	75.6 (2)
C2—C3—H3	126.3	O1—Sr1—O2 ⁱⁱⁱ	144.0 (2)
C4—C3—H3	126.3	O7—Sr1—O2 ⁱⁱⁱ	85.7 (2)
C9—C4—C5	119.5 (12)	O2 ⁱ —Sr1—O2 ⁱⁱⁱ	81.1 (2)
C9—C4—C3	104.4 (9)	O4—Sr1—O2 ⁱⁱⁱ	135.2 (2)
C5—C4—C3	136.1 (11)	O6—Sr1—O4 ⁱ	66.5 (2)
C6—C5—C4	118.8 (13)	O1—Sr1—O4 ⁱ	67.6 (2)
C6—C5—H5	120.6	O7—Sr1—O4 ⁱ	140.1 (2)
C4—C5—H5	120.6	O2 ⁱ —Sr1—O4 ⁱ	70.8 (2)
C5—C6—C7	119.7 (13)	O4—Sr1—O4 ⁱ	77.7 (2)
C5—C6—H6	120.2	O2 ⁱⁱⁱ —Sr1—O4 ⁱ	132.2 (2)
C7—C6—H6	120.2	O6—Sr1—O5	132.0 (3)
C8—C7—C6	122.8 (14)	O1—Sr1—O5	135.2 (2)
C8—C7—H7	118.6	O7—Sr1—O5	75.6 (2)
C6—C7—H7	118.6	O2 ⁱ —Sr1—O5	63.25 (17)
C7—C8—C9	116.2 (13)	O4—Sr1—O5	72.94 (19)
C7—C8—H8	121.9	O2 ⁱⁱⁱ —Sr1—O5	62.31 (18)
C9—C8—H8	121.9	O4 ⁱ —Sr1—O5	128.39 (17)
O3—C9—C8	126.1 (11)	O6—Sr1—O3 ⁱⁱⁱ	64.9 (3)
O3—C9—C4	110.9 (10)	O1—Sr1—O3 ⁱⁱⁱ	88.5 (2)
C8—C9—C4	122.9 (11)	O7—Sr1—O3 ⁱⁱⁱ	61.9 (2)
O9—C10—O8	124.7 (9)	O2 ⁱ —Sr1—O3 ⁱⁱⁱ	133.09 (19)
O9—C10—C11	119.3 (9)	O4—Sr1—O3 ⁱⁱⁱ	142.5 (2)
O8—C10—C11	116.0 (9)	O2 ⁱⁱⁱ —Sr1—O3 ⁱⁱⁱ	55.6 (2)
C12—C11—O10	110.8 (9)	O4 ⁱ —Sr1—O3 ⁱⁱⁱ	124.1 (2)
C12—C11—C10	133.3 (10)	O5—Sr1—O3 ⁱⁱⁱ	104.53 (14)
O10—C11—C10	115.9 (8)	O6—Sr1—Sr1 ^{iv}	89.0 (3)
C11—C12—C13	107.5 (10)	O1—Sr1—Sr1 ^{iv}	175.31 (16)
C11—C12—H12	126.3	O7—Sr1—Sr1 ^{iv}	109.21 (18)
C13—C12—H12	126.3	O2 ⁱ —Sr1—Sr1 ^{iv}	42.10 (13)
C14—C13—C18	119.4 (12)	O4—Sr1—Sr1 ^{iv}	105.10 (17)
C14—C13—C12	135.2 (13)	O2 ⁱⁱⁱ —Sr1—Sr1 ^{iv}	40.63 (15)
C18—C13—C12	105.4 (10)	O4 ⁱ —Sr1—Sr1 ^{iv}	109.01 (17)
C15—C14—C13	118.5 (15)	O5—Sr1—Sr1 ^{iv}	43.98 (14)
C15—C14—H14	120.7	O3 ⁱⁱⁱ —Sr1—Sr1 ^{iv}	96.11 (14)
C13—C14—H14	120.7	O6—Sr1—Sr1 ⁱ	104.60 (19)
C14—C15—C16	120.1 (14)	O1—Sr1—Sr1 ⁱ	63.18 (15)
C14—C15—H15	120.0	O7—Sr1—Sr1 ⁱ	114.25 (17)
C16—C15—H15	120.0	O2 ⁱ —Sr1—Sr1 ⁱ	71.32 (14)
C17—C16—C15	123.0 (15)	O4—Sr1—Sr1 ⁱ	39.61 (15)
C17—C16—H16	118.5	O2 ⁱⁱⁱ —Sr1—Sr1 ⁱ	152.39 (16)
C15—C16—H16	118.5	O4 ⁱ —Sr1—Sr1 ⁱ	38.08 (14)
C16—C17—C18	116.4 (15)	O5—Sr1—Sr1 ⁱ	102.71 (6)
C16—C17—H17	121.8	O3 ⁱⁱⁱ —Sr1—Sr1 ⁱ	150.08 (14)

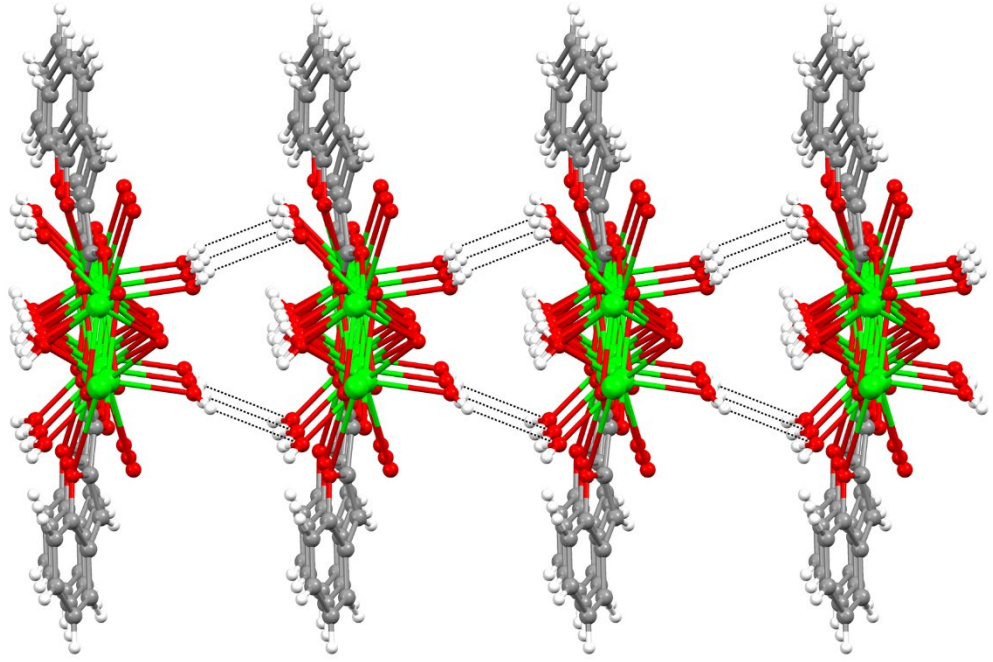
Çizelge 4.10.'un devamı

C18—C17—H17	121.8	Sr1 ^{iv} —Sr1—Sr1 ⁱ	112.14 (5)
O10—C18—C17	127.0 (13)	Sr1—O4—Sr1 ⁱ	102.3 (2)
O10—C18—C13	110.4 (10)	Sr1—O4—H4A	110 (7)
C17—C18—C13	122.6 (13)	Sr1 ⁱ —O4—H4A	115 (8)
C1—O1—Sr1	144.5 (7)	Sr1—O4—H4B	117 (2)
C1—O2—Sr1 ⁱ	129.7 (6)	Sr1 ⁱ —O4—H4B	109 (6)
C1—O2—Sr1 ⁱⁱ	126.6 (6)	H4A—O4—H4B	103 (3)
Sr1 ⁱ —O2—Sr1 ⁱⁱ	97.3 (2)	Sr1—O5—Sr1 ^{iv}	92.0 (3)
C9—O3—C2	105.8 (8)	Sr1—O5—H5A	106 (8)
C9—O3—Sr1 ⁱⁱ	132.8 (6)	Sr1 ^{iv} —O5—H5A	118 (8)
C2—O3—Sr1 ⁱⁱ	109.9 (6)	Sr1—O6—H6A	123 (10)
C18—O10—C11	105.9 (9)	Sr1—O6—H6B	119 (10)
O6—Sr1—O1	92.4 (3)	H6A—O6—H6B	103 (3)
O6—Sr1—O7	125.0 (3)	Sr1—O7—H7A	126 (6)
O1—Sr1—O7	73.5 (2)	Sr1—O7—H7B	124 (3)
O6—Sr1—O2 ⁱ	89.5 (3)	H7A—O7—H7B	104 (3)
C4—C5—C6—C7	-1 (2)	O2—C1—O1—Sr1	24.3 (17)
C5—C6—C7—C8	2 (2)	C2—C1—O1—Sr1	-157.0 (8)
C6—C7—C8—C9	-1 (2)	O1—C1—O2—Sr1 ⁱ	4.3 (14)
C7—C8—C9—O3	-177.9 (12)	C2—C1—O2—Sr1 ⁱ	-174.4 (6)
C7—C8—C9—C4	-0.9 (19)	O1—C1—O2—Sr1 ⁱⁱ	149.8 (8)
C5—C4—C9—O3	178.8 (11)	C2—C1—O2—Sr1 ⁱⁱ	-28.9 (12)
C3—C4—C9—O3	-0.9 (13)	C8—C9—O3—C2	177.1 (12)
C5—C4—C9—C8	1.4 (19)	C4—C9—O3—C2	-0.1 (12)
C3—C4—C9—C8	-178.3 (12)	C8—C9—O3—Sr1 ⁱⁱ	-44.8 (16)
O9—C10—C11—C12	-171.4 (12)	C4—C9—O3—Sr1 ⁱⁱ	137.9 (8)
O8—C10—C11—C12	6.4 (17)	C3—C2—O3—C9	1.2 (12)
O9—C10—C11—O10	8.5 (13)	C1—C2—O3—C9	178.6 (8)
O8—C10—C11—O10	-173.7 (8)	C3—C2—O3—Sr1 ⁱⁱ	-147.3 (8)
O10—C11—C12—C13	-0.6 (13)	C1—C2—O3—Sr1 ⁱⁱ	30.0 (9)

Symmetry codes: (i) $-x+1, -y+1, -z+1$; (ii) $x, -y+1, z+1/2$; (iii) $x, -y+1, z-1/2$; (iv) $-x+1, y, -z+1/2$.Çizelge 4.11. C₁₈H₂₄O₁₃Sr₂·2(C₉H₅O₃) molekülüne ait hidrojen bağ geometrisi(Å, °)

<i>D—H···A</i>	<i>D—H</i>	<i>H···A</i>	<i>D···A</i>	<i>D—H···A</i>
O4—H4A···O9 ^v	0.83 (2)	2.25 (7)	2.961 (10)	144 (10)
O4—H4B···O9 ⁱⁱ	0.83 (2)	1.97 (4)	2.774 (10)	162 (8)
O5—H5A···O8 ^{vi}	0.83 (2)	1.94 (3)	2.765 (8)	172 (12)
O6—H6A···O9 ^{vii}	0.83 (2)	2.08 (8)	2.793 (11)	144 (13)
O6—H6B···O8	0.83 (2)	2.06 (7)	2.834 (10)	156 (15)
O7—H7A···O8 ^{vi}	0.83 (2)	1.97 (5)	2.714 (11)	150 (9)
O7—H7B···O10 ⁱⁱ	0.82 (2)	2.18 (2)	2.998 (11)	171 (8)

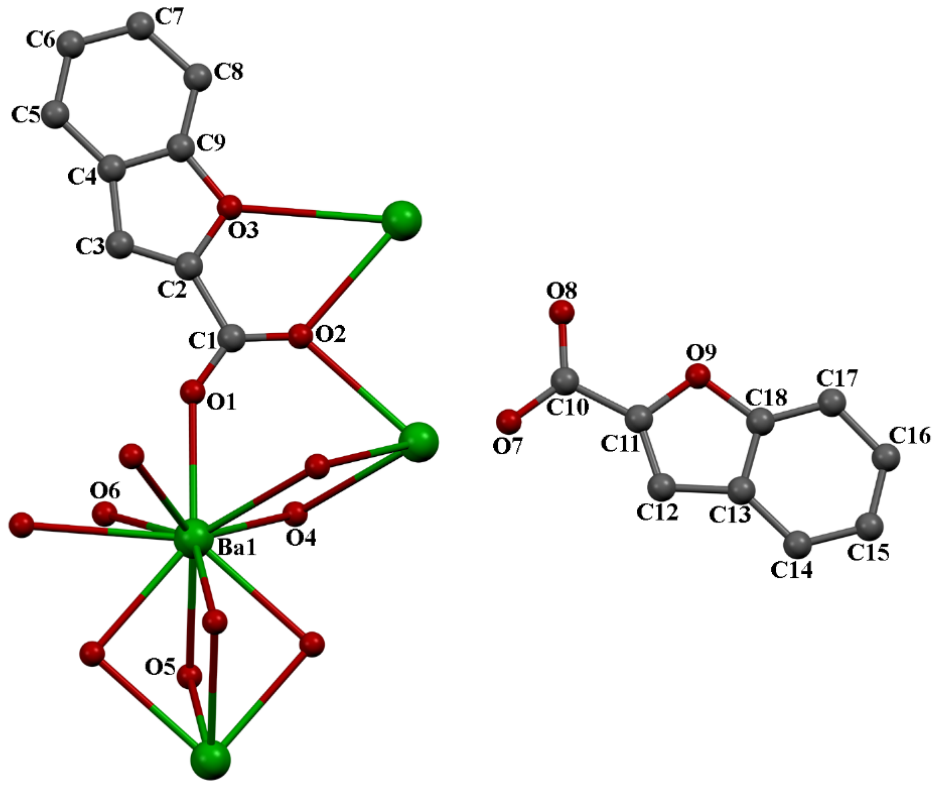
Symmetry codes: (ii) $x, -y+1, z+1/2$; (v) $-x+1, y+1, -z+1/2$; (vi) $x, y+1, z$; (vii) $x, -y, z+1/2$.



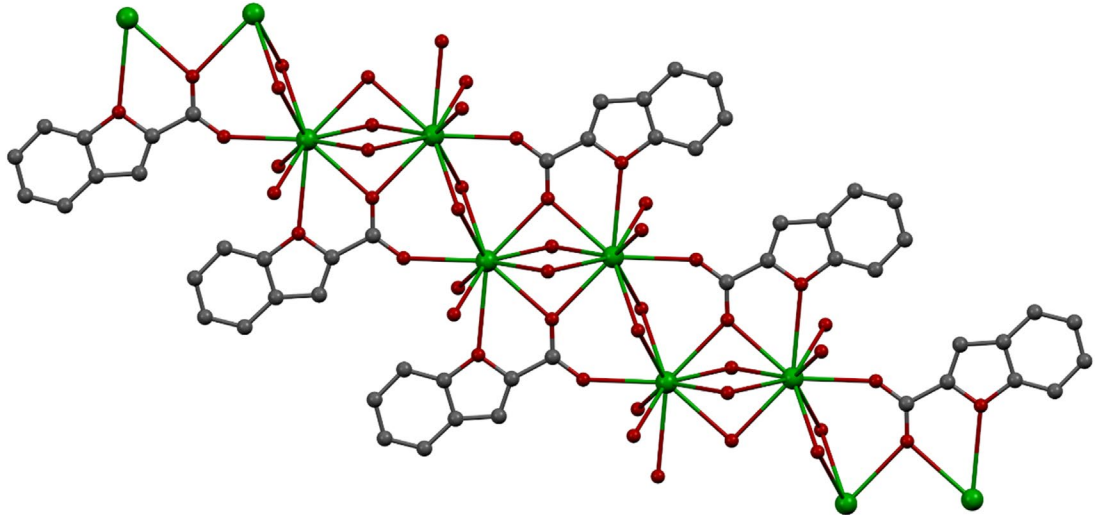
Şekil 4.21. $C_{18}H_{24}O_{13}Sr_2 \cdot 2(C_9H_5O_3)$ kompleksinin 2D görünümü.

4.4.3. $C_9H_{13}BaO_7 \cdot C_9H_5O_3$ kompleksinin kristal yapısı

$C_9H_{13}BaO_7 \cdot C_9H_5O_3$ kompleksinin asimetric birimi bir Ba(II) iyonu, biri koordine olmuş biri serbest durumda toplam iki kumarilik asit ligantı ve koordine olmuş ikisi yarım biride tam olmak üzere toplam üç su molekülünden oluşmaktadır (Şekil 4.22.). Ba(II) iyonu kumarilik asit ligantlarından gelen dört oksijen atomu ve su moleküllerinden gelen altı oksijen atomu ile koordine olmuştur. Komşu Ba(II) iyonları kumarilik asit oksijenleri ile koordine olarak [001] doğrultusu boyunca bir boyutlu polimer yapı oluşturmaktadır (Şekil 4.23.). Zincir boyunca Ba(II) iyonları arasındaki mesafeler 4.050 ve 4.436 Å dur. Komşu bir boyutlu polimer yapılar moleküller arası O-H...O hidrojen bağları ile bağlanarak iki boyutlu supramoleküler ağ yapısını oluşturmaktadır.



Şekil 4.22. $C_9H_{13}BaO_7 \cdot C_9H_5O_3$ kompleksinin moleküler yapısı.



Şekil 4.23. $C_9H_{13}BaO_7 \cdot C_9H_5O_3$ kompleksine ait 1D zincir görünümü.

Çizelge 4.12. C₉H₁₃BaO₇·C₉H₅O₃ kompleksine ait kristal veriler

Kristal veri	
Kimyasal formül	C ₉ H ₁₃ BaO ₇ ·C ₉ H ₅ O ₃
M _r	531.66
Kristal sistem uzay grubu	Monoclinic, C2/m
Sıcaklık (K)	296
a, b, c (Å)	38.315 (4) Å, 7.6309 (7) Å, 6.9768 (5) Å
β (°)	94.834 (5)°
V (Å ³)	2032.6 (3) Å ³
Z	4
Işın kaynağı	Mo Kα / 0,71073
μ (mm ⁻¹)	2.01 mm ⁻¹
Kristal boyutu (mm)	0.09 × 0.06 × 0.05 mm
d(g/cm ³)	1.737
θ maks.(°)	28.5°
Renk	Renksiz
Veri depolama	
Difraktometre	Bruker D8-QUEST APEX-II CCD
Emilim düzeltimi	Integration Bruker
Tmin, Tmax	0.538, 0.746
Ölçülebilen, gözlenebilen	30421, 2736, 2635
[I > 2σ(I)] ve serbest yansıma sayısı	
Rint	0.052
(sin θ/λ) _{max} (Å ⁻¹)	0.671
Arıtma	
R[F ₂ > 2σ(F ₂)], W _r (F ₂), S	0.052, 0.132, 1.19
Yansıma sayısı	2736
Parametre sayısı	222
Sınırların sayısı	11
H-atomu davranışı	Bağımsız ve sabit arınım karışımı tarafından incelenmiş H atomları
Δρ _{max} , Δρ _{min} (e Å ⁻³)	1.86, -3.49
Mutlak yapı	Asimetrik ikiz
Mutlak yapı parametresi	0,46 (4)

Çizelge 4.13. C₉H₁₃BaO₇·C₉H₅O₃ molekülüne ait geometrik parametreler (Å, °)

C3—H3	0.9300	O1—Sr1	2.539 (6)
C1—O1	1.223 (11)	Ba1—O1	2.671 (7)
C1—O2	1.232 (10)	Ba1—O6	2.760 (7)
C1—C2	1.500 (11)	Ba1—O6i	2.760 (7)
C2—C3	1.303 (13)	Ba1—O2iii	2.818 (6)
C2—O3i	1.399 (11)	Ba1—O2iv	2.834 (6)
C2—O3	1.399 (11)	Ba1—O4	2.872 (4)
C3—C4	1.409 (15)	Ba1—O4iv	2.872 (4)
C3—H3	0.9300	Ba1—O5	2.912 (5)
C4—C9i	1.372 (17)	Ba1—O5v	2.912 (5)

Çizelge 4.13.'ün devamı

C4—C9	1.372 (17)	Ba1—O3vi	3.121 (8)
C4—C5	1.396 (15)	Ba1—O3iii	3.121 (8)
C5—C6	1.31 (2)	O2—Ba1vii	2.818 (6)
C5—H5	0.9300	O2—Ba1iv	2.834 (6)
C8—C8i	1.73 (4)	O3—Ba1vii	3.121 (8)
C9—C9i	0.89 (3)	O4—Ba1iv	2.872 (4)
C18—O9	1.379 (14)	O5—Ba1v	2.912 (5)
O1—C1—O2	127.9 (8)	O6—Ba1—O5v	147.0 (2)
O1—C1—C2	114.9 (8)	O6i—Ba1—O5v	71.62 (19)
O2—C1—C2	117.2 (8)	O2iii—Ba1—O5v	60.19 (9)
C3—C2—O3i	106.7 (8)	O2iv—Ba1—O5v	60.01 (9)
C3—C2—O3	106.7 (8)	O4—Ba1—O5v	130.13 (6)
C3—C2—C1	136.1 (9)	O4iv—Ba1—O5v	74.44 (10)
O3i—C2—C1	114.3 (7)	O5—Ba1—O5v	91.85 (19)
O3—C2—C1	114.3 (7)	O1—Ba1—O3vi	86.6 (2)
C2—C3—C4	110.8 (10)	O6—Ba1—O3vi	68.0 (3)
C2—C3—H3	124.6	O6i—Ba1—O3vi	51.3 (3)
C4—C3—H3	124.6	O2iii—Ba1—O3vi	53.49 (19)
C9i—C4—C5	116.9 (11)	O2iv—Ba1—O3vi	140.52 (19)
C9—C4—C5	116.9 (11)	O4—Ba1—O3vi	140.70 (18)
C9i—C4—C3	102.3 (9)	O4iv—Ba1—O3vi	125.11 (19)
C9—C4—C3	102.3 (9)	O5—Ba1—O3vi	101.55 (16)
C5—C4—C3	138.4 (12)	O5v—Ba1—O3vi	88.59 (16)
C6—C5—C4	121.1 (14)	O1—Ba1—O3iii	86.6 (2)
C6—C5—H5	119.4	O6—Ba1—O3iii	51.3 (3)
C4—C5—H5	119.4	O6i—Ba1—O3iii	68.0 (3)
C7—C8—C9	116.0 (16)	O2iii—Ba1—O3iii	53.49 (19)
C7—C8—C8i	86.5 (15)	O2iv—Ba1—O3iii	140.52 (19)
C9—C8—C8i	72.5 (10)	O4—Ba1—O3iii	125.11 (19)
C7—C8—C9i	107.3 (16)	O4iv—Ba1—O3iii	140.70 (18)
C8i—C8—C9i	45.3 (7)	O5—Ba1—O3iii	88.59 (16)
C7—C8—H8	124 (10)	O5v—Ba1—O3iii	101.55 (16)
C9—C8—H8	120 (10)	O3vi—Ba1—O3iii	18.0 (3)
C8i—C8—H8	113 (10)	O1—Ba1—Ba1v	176.08 (17)
C9i—C8—H8	124 (10)	O6—Ba1—Ba1v	112.09 (14)
C9i—C9—C4	71.0 (6)	O6i—Ba1—Ba1v	112.09 (14)
C9i—C9—O3i	91.7 (7)	O2iii—Ba1—Ba1v	44.38 (13)
C4—C9—O3i	110.5 (10)	O2iv—Ba1—Ba1v	44.06 (13)
C9i—C9—C8	107.5 (10)	O4—Ba1—Ba1v	105.70 (3)
C4—C9—C8	124.5 (12)	O4iv—Ba1—Ba1v	105.70 (3)
O3i—C9—C8	124.9 (13)	O5—Ba1—Ba1v	45.92 (9)
C9i—C9—O3	55.9 (6)	O5v—Ba1—Ba1v	45.92 (9)
C4—C9—O3	95.7 (9)	O3vi—Ba1—Ba1v	97.25 (14)
C8—C9—O3	130.5 (12)	O3iii—Ba1—Ba1v	97.25 (14)
C9i—C9—C8i	45.3 (7)	C1—O1—Ba1	144.9 (6)
C4—C9—C8i	96.9 (10)	C1—O2—Ba1vii	133.2 (6)
O3i—C9—C8i	117.0 (10)	C1—O2—Ba1iv	135.2 (6)

Çizelge 4.13.'ün devamı

C8—C9—C8i	62.2 (15)	Ba1vii—O2—Ba1iv	91.57 (18)
C12—C11—O9ii	108.2 (9)	O3i—O3—Ba1vii	81.01 (17)
C12—C11—C10	134.4 (10)	C9i—O3—Ba1vii	131.3 (7)
O9—C11—C10	114.9 (8)	C2—O3—Ba1vii	114.5 (5)
O9ii—C11—C10	114.9 (8)	C9—O3—Ba1vii	117.6 (6)
C18ii—C13—C12	103.4 (10)	Ba1—O4—Ba1iv	101.1 (2)
C18—C13—C12	103.4 (10)	Ba1—O4—H4A	118 (6)
C14—C13—C12	137.3 (15)	Ba1iv—O4—H4A	111 (6)
O1—Ba1—O6	69.91 (17)	C16ii—C15—H15	117 (10)
O1—Ba1—O6i	69.90 (17)	C16ii—C16—C17	95.8 (17)
O6—Ba1—O6i	106.8 (5)	C16ii—C16—C15	63.0 (12)
O1—Ba1—O2iii	139.5 (2)	C17—C16—C15	121.2 (19)
O6—Ba1—O2iii	86.9 (2)	C17—C16—C17ii	52.6 (18)
O6i—Ba1—O2iii	86.9 (2)	C15—C16—C17ii	89.6 (16)
O1—Ba1—O2iv	132.0 (2)	C16ii—C16—H16	112 (10)
O6—Ba1—O2iv	126.3 (2)	C17—C16—H16	114 (10)
O6i—Ba1—O2iv	126.3 (2)	C15—C16—H16	125 (10)
O2iii—Ba1—O2iv	88.43 (18)	C17ii—C16—H16	125 (10)
O1—Ba1—O4	71.38 (13)	C16—C17—C18	115 (2)
O6—Ba1—O4	73.9 (3)	C16—C17—C17ii	84.2 (17)
O6i—Ba1—O4	137.97 (18)	C18—C17—C17ii	73.1 (12)
O2iii—Ba1—O4	134.37 (10)	C16—C17—C18ii	106.1 (19)
O2iv—Ba1—O4	72.03 (10)	C18—C17—C18ii	25.1 (11)
O1—Ba1—O4iv	71.38 (13)	C17ii—C17—C18ii	48.0 (8)
O6—Ba1—O4iv	137.97 (18)	C18—C17—C16ii	95.4 (15)
O6i—Ba1—O4iv	73.9 (3)	C18ii—C17—C16ii	75.5 (12)
O2iii—Ba1—O4iv	134.37 (10)	C16—C17—H17	129 (10)
O2iv—Ba1—O4iv	72.03 (10)	C18—C17—H17	116 (10)
O4—Ba1—O4iv	78.9 (2)	C17ii—C17—H17	104 (10)
O1—Ba1—O5	133.95 (9)	C18ii—C17—H17	116 (10)
O6—Ba1—O5	71.62 (19)	C16ii—C17—H17	126 (10)
O6i—Ba1—O5	147.0 (2)	Ba1—O5—Ba1v	88.15 (19)
O2iii—Ba1—O5	60.19 (9)	Ba1—O5—H5A	125 (6)
O2iv—Ba1—O5	60.01 (9)	Ba1v—O5—H5A	106 (6)
O3i—C2—O3—Ba1vii	69.3 (5)		

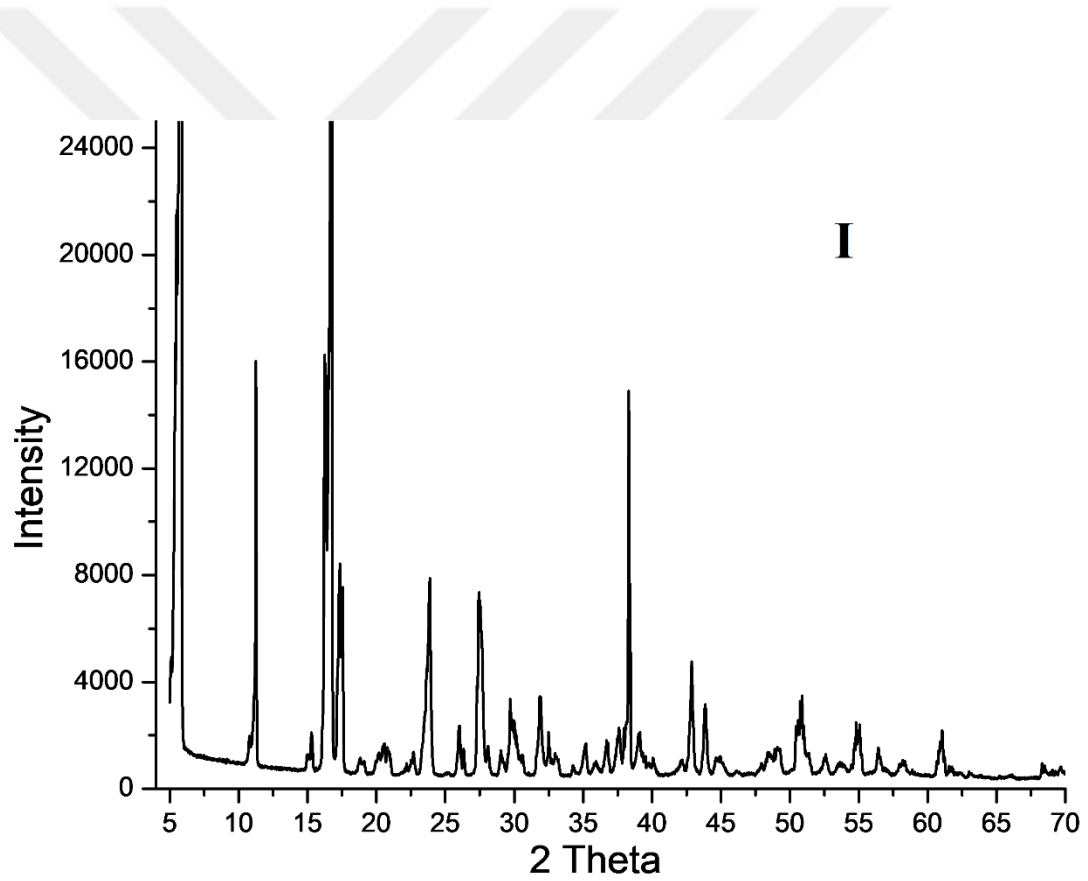
Symmetry codes: (i) $-x+1, -y+1, -z+1$; (ii) $x, -y+1, z+1/2$; (iii) $x, -y+1, z-1/2$; (iv) $-x+1, y, -z+1/2$.Çizelge 4.14. $C_9H_{13}BaO_7 \cdot C_9H_5O_3$ molekülüne ait hidrojen bağ geometrisi(Å, °)

$D-H \cdots A$	$D-H$	$H \cdots A$	$D \cdots A$	$D-H \cdots A$
C8—H8 \cdots O9viii	0.93 (2)	2.59 (11)	3.37 (2)	142 (14)
C8—H8 \cdots O6ix	0.93 (2)	2.50 (13)	3.10 (2)	122 (12)
O4—H4A \cdots O8iii	0.83 (2)	2.04 (3)	2.859 (6)	170 (8)
O5—H5A \cdots O7iii	0.83 (2)	2.04 (2)	2.863 (7)	173 (8)
O6—H6A \cdots O7x	0.83 (2)	2.08 (7)	2.858 (9)	157 (15)
O6—H6B \cdots O8xi	0.83 (2)	2.47 (11)	3.089 (13)	132 (14)
O6—H6B \cdots O9xii	0.83 (2)	2.21 (8)	2.959 (11)	150 (15)

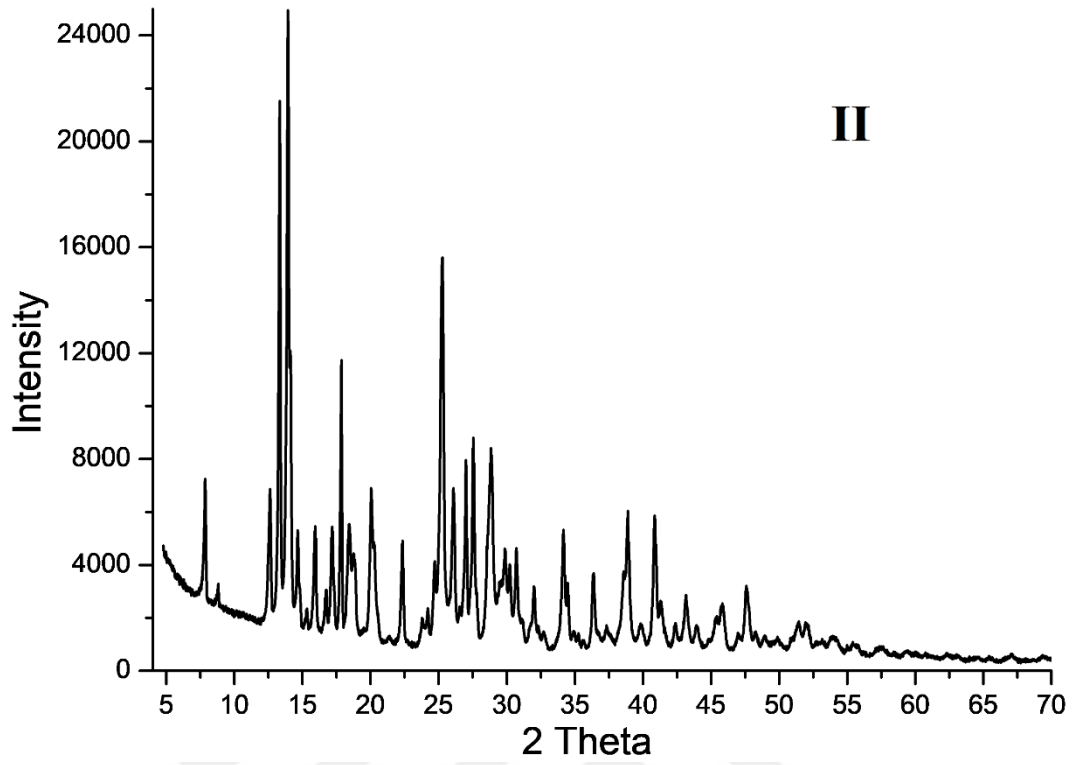
Symmetry codes: (ii) $x, -y+1, z+1/2$; (v) $-x+1, y+1, -z+1/2$; (vi) $x, y+1, z$; (vii) $x, -y, z+1/2$.

4.5. Toz X-Işını Difraktometresi

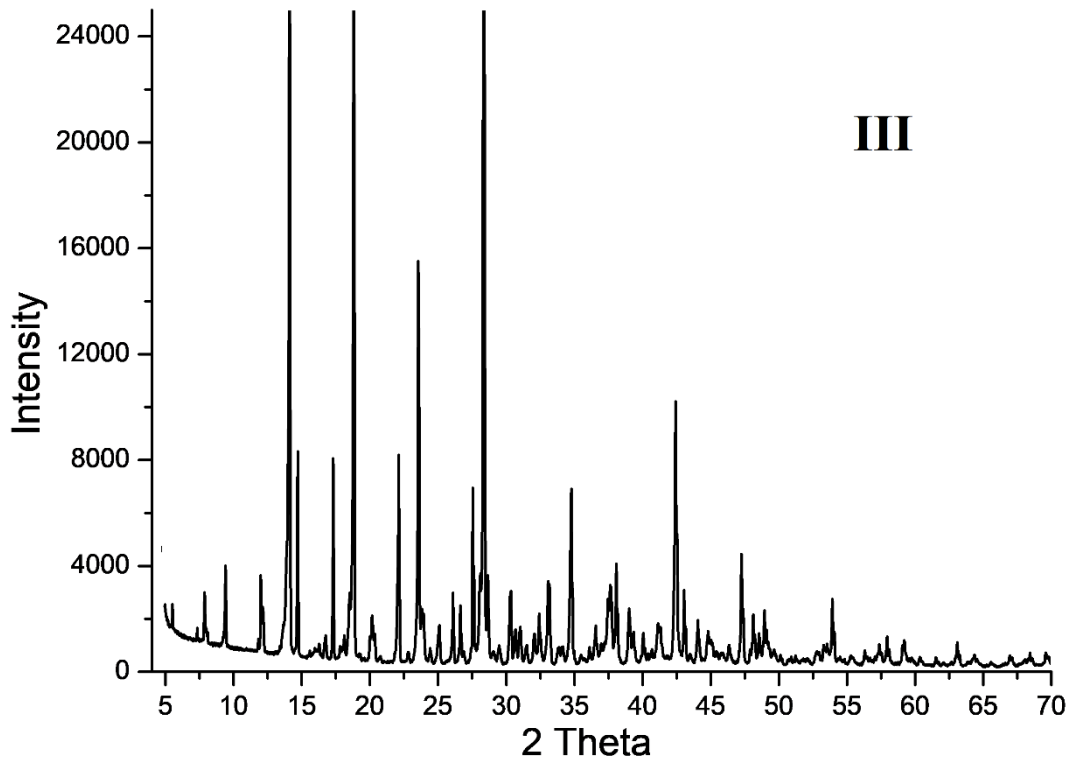
Sentezlenen yeni tek ve karışık ligandlı toprak alkali metal katyonlarının koordinasyon bileşiklerinin toz x-ışınları difraktometresi spektrumu (Şekil 4.24.-4.31.)’de verilmiştir. Ayrıca moleküllerin toz x-ışını difraktometresi spektrumu kıyaslama yapabilmenin daha kolay olması açısından toplu olarak (Şekil 4.32)’de gösterilmiştir. Kristal yapı çözümlenmeleri gerçekleştirilmiş olan Mg(II) (I), Sr(II) (III) ve Ba(III) (IV) metal katyonlarının Mercury kristal çözümlenme programı ile oluşturulmuş olan teorik toz x-ışını difraktometresi spektrumu de (Şekil 4.33, 4.34 ve 4.35)’te verilmiştir.



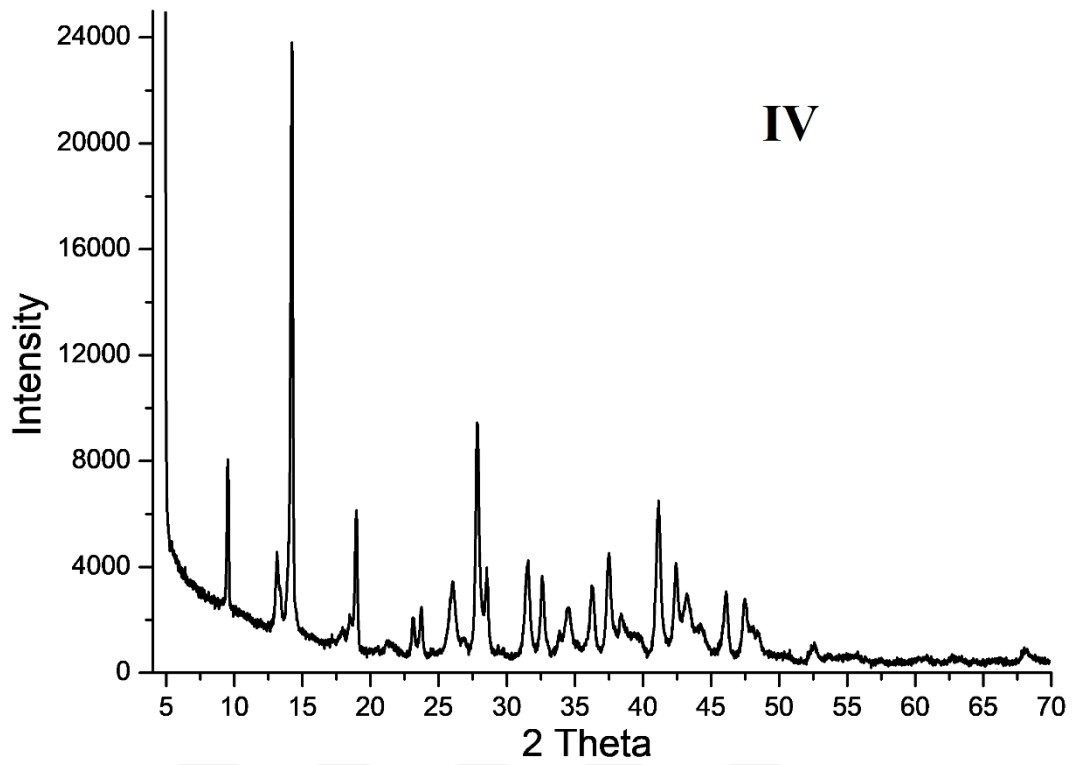
Şekil 4.24. [Mg(H₂O)₆].2(C₉H₅O₃) kompleksine ait toz x-ışını difraktometresi spektrumu.



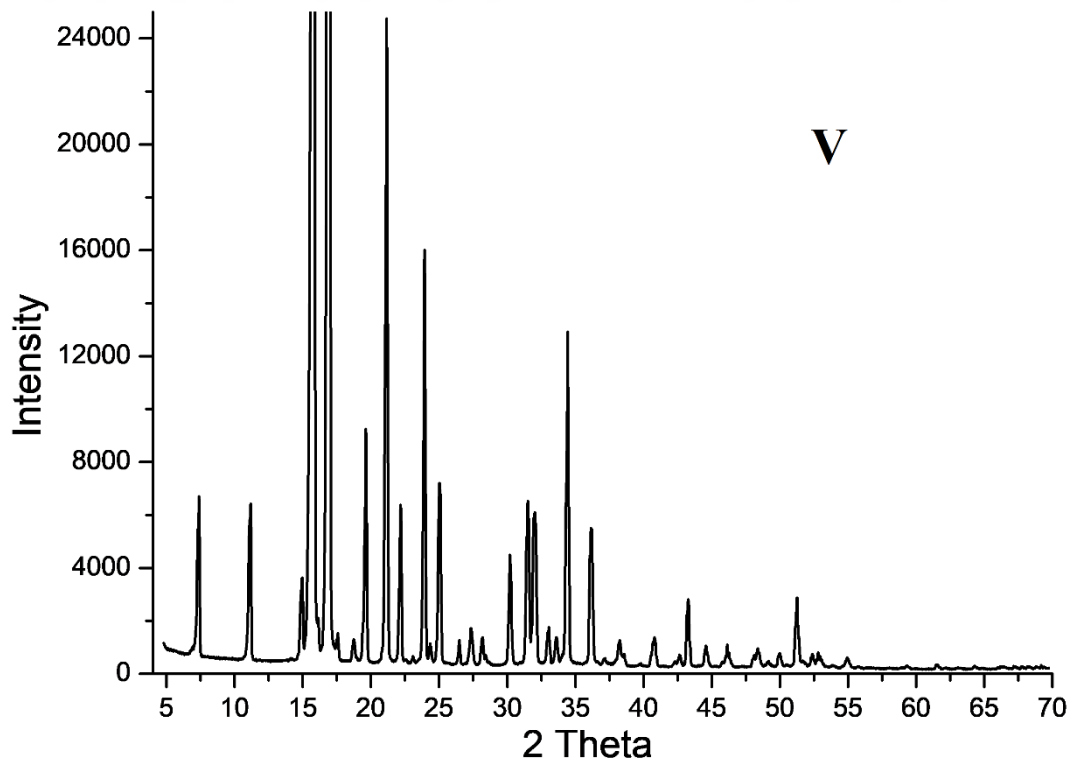
Şekil 4.25. $\mu\text{-(H}_2\text{O)}_2[\text{Ca}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)(\text{H}_2\text{O})_3]_2 \cdot 2(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)$ kompleksine ait toz x-ışını difraktometresi spektrumu.



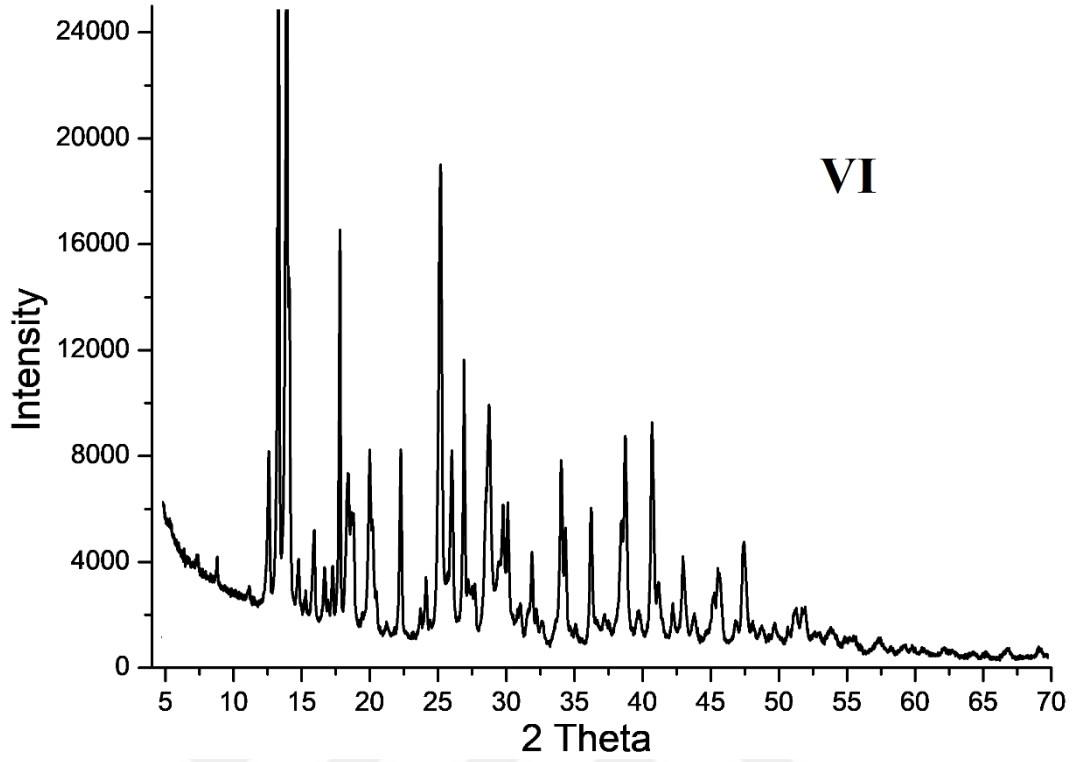
Şekil 4.26. $\mu\text{-(H}_2\text{O)}_3[\text{Sr}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 2(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)$ kompleksine ait toz x-ışını difraktometresi spektrumu.



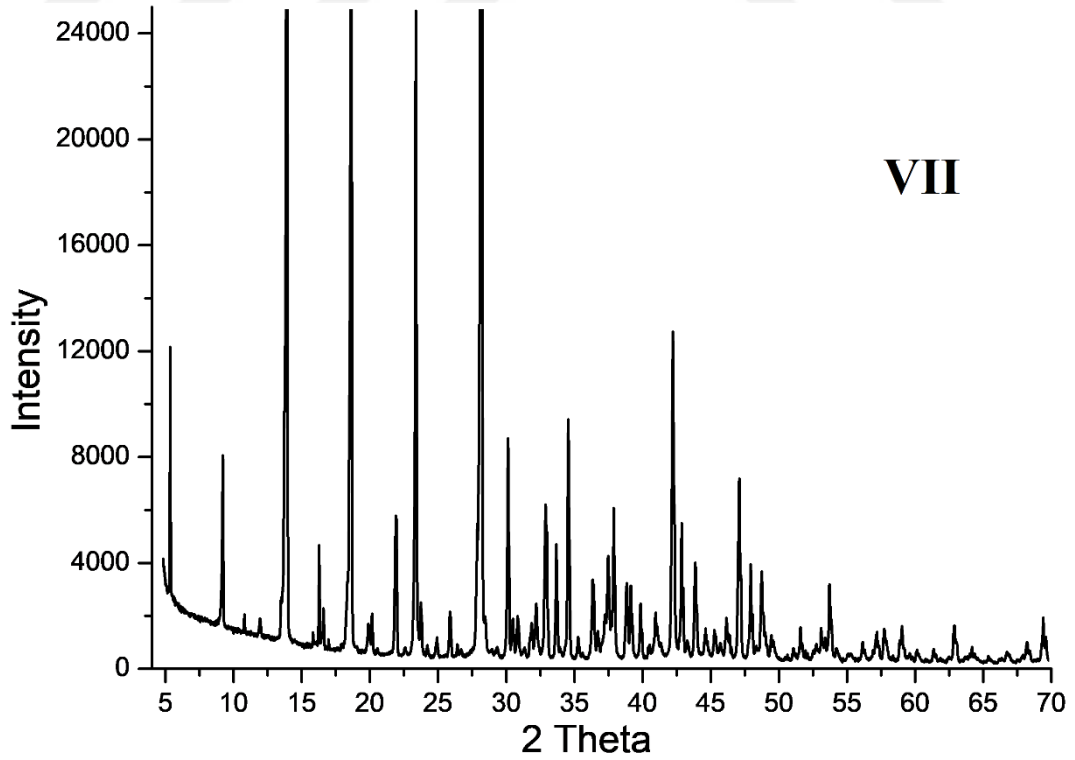
Şekil 4.27. $\mu\text{-(H}_2\text{O)}_3\text{[Ba(C}_9\text{H}_5\text{O}_3\text{)(H}_2\text{O)}]_2\cdot 2\text{(C}_9\text{H}_5\text{O}_3\text{)}$ kompleksine ait toz x-ışını difraktometresi spektrumu.



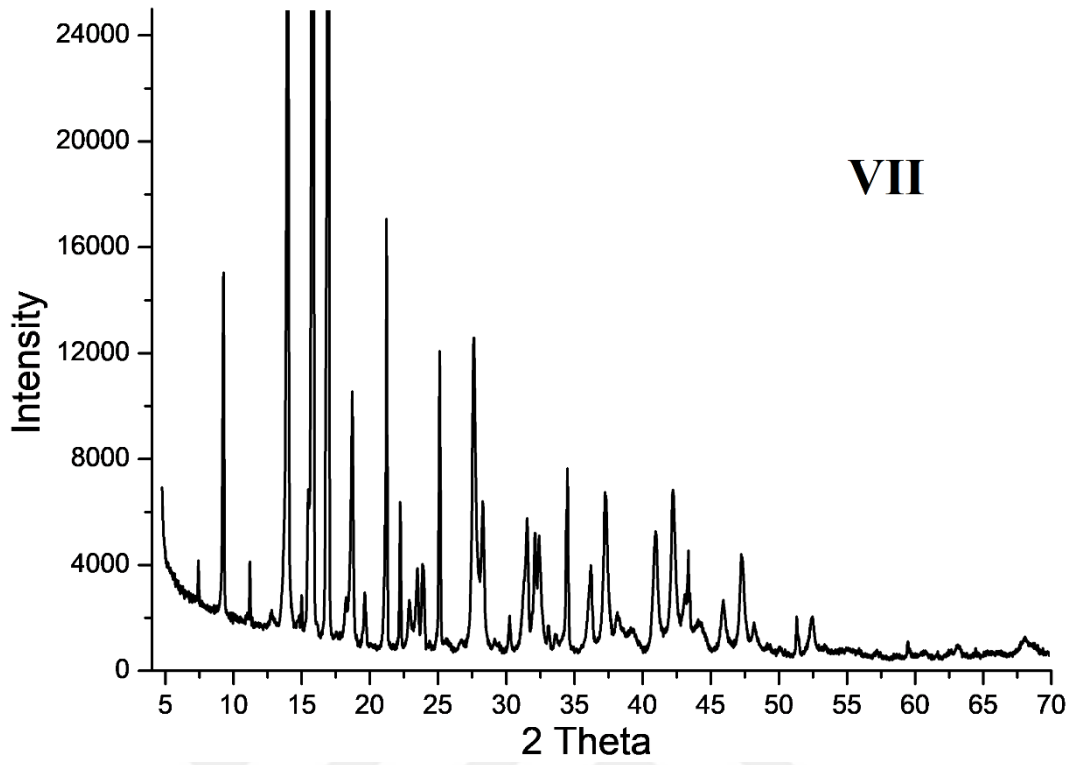
Şekil 4.28. $[\text{Mg(C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O)}_2\text{(H}_2\text{O)}_4]\cdot 2\text{(C}_9\text{H}_5\text{O}_3\text{)}\cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait toz x-ışını difraktometresi spektrumu.



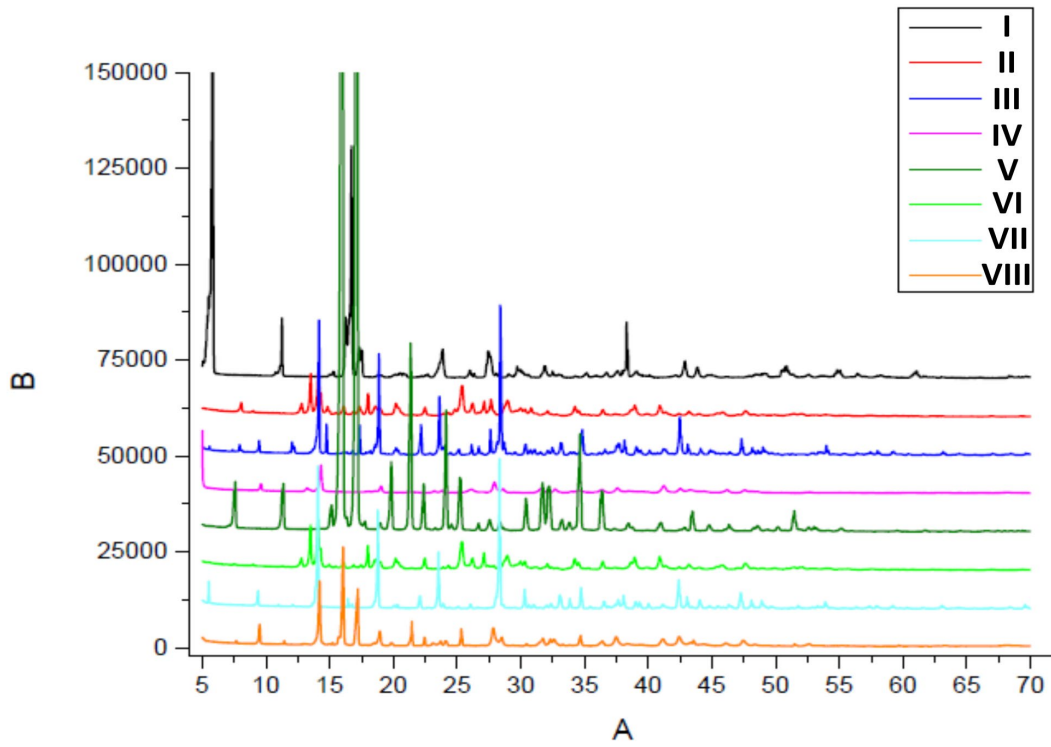
Şekil 4.29. $\mu\text{-(H}_2\text{O)}_2[\text{Ca}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})_3]_2 \cdot 2(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)$ kompleksine ait toz x-ışını difraktometresi spektrumu.



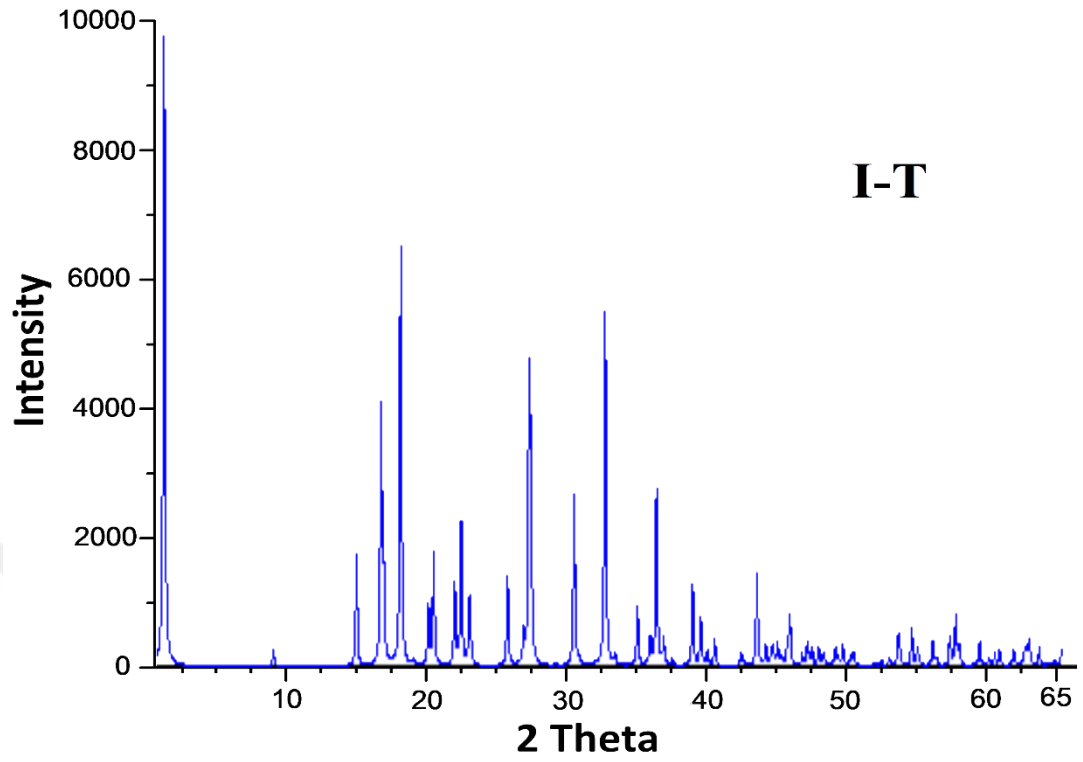
Şekil 4.30. $\mu\text{-(H}_2\text{O)}_2[\text{Sr}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 2(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)$ kompleksine ait toz x-ışını difraktometresi spektrumu.



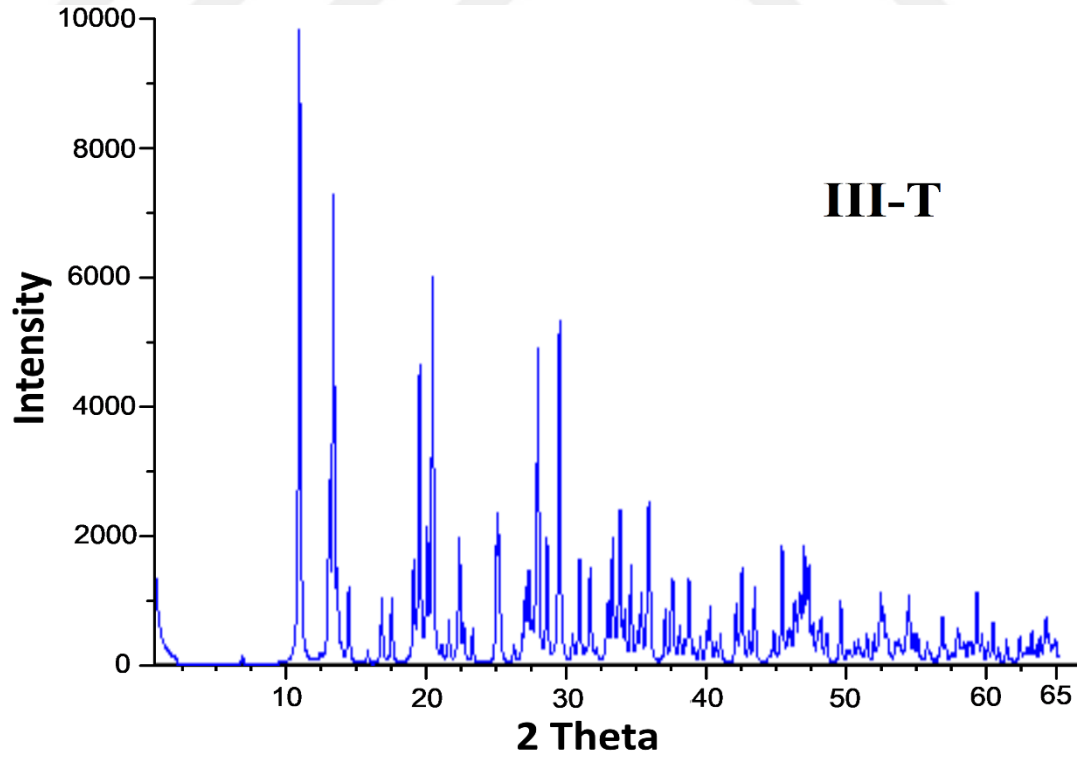
Şekil 4.31. $\mu\text{-(H}_2\text{O)}_2[\text{Ba(C}_9\text{H}_5\text{O}_3)(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O)(H}_2\text{O)}_2]_2 \cdot 2(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)$ kompleksine ait toz x-ışını difraktometresi spektrumu.



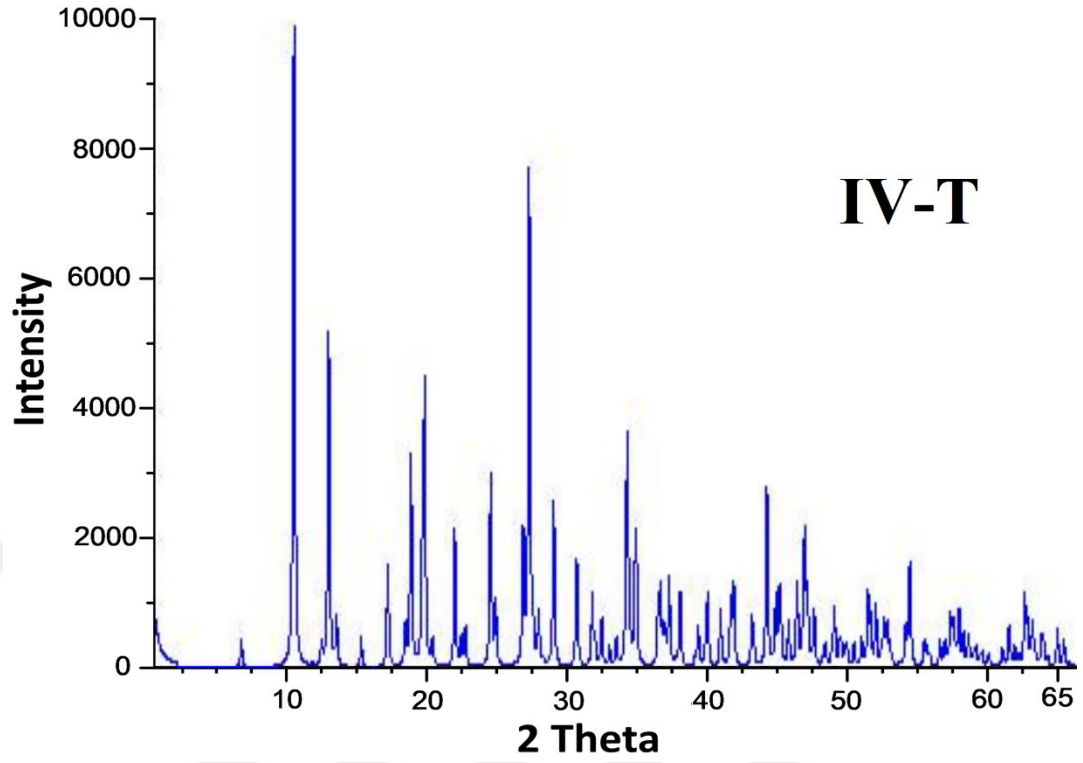
Şekil 4.32. Komplekslere ait toz x-ışını difraktometresi spektrumunun birlikte gösterimi.



Şekil 4.33. $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)$ kompleksine ait teorik toz x-ışını difraktometresi spektrumu.

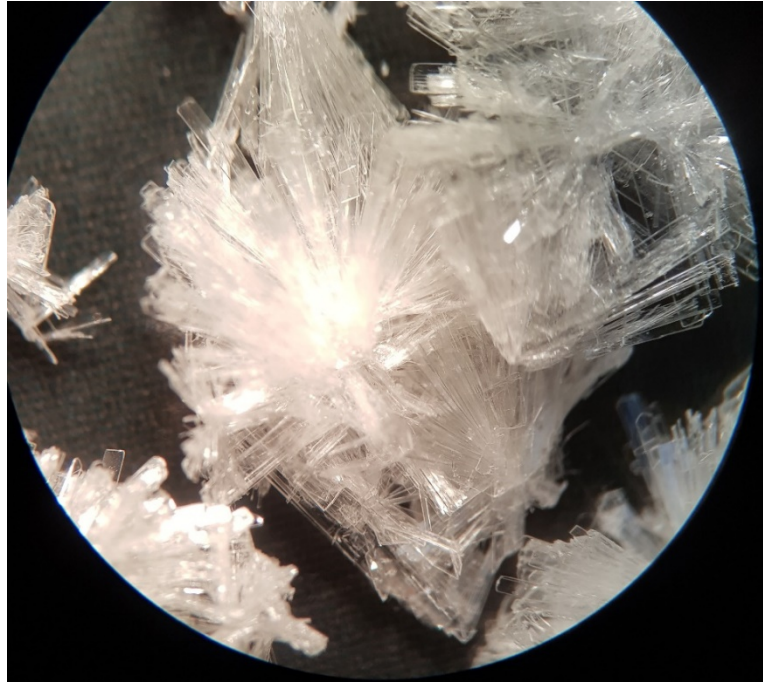


Şekil 4.34. $\mu\text{-(H}_2\text{O)}_3[\text{Sr}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 2(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)$ kompleksine ait teorik toz x-ışını difraktometresi spektrumu.

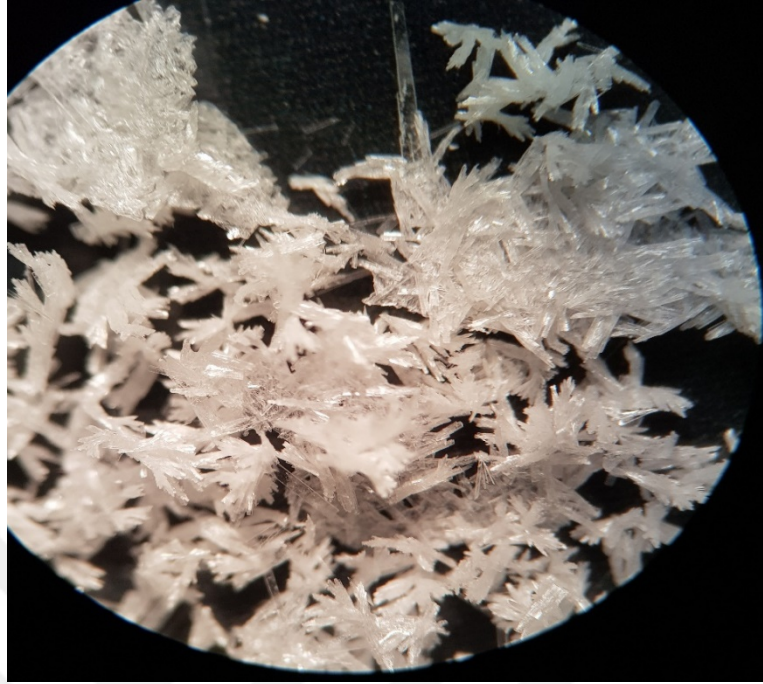


Şekil 4.35. $\mu\text{-(H}_2\text{O)}_3[\text{Ba}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot 2(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)$ kompleksine ait teorik toz x-ışını difraktometresi spektrumu.

4.6. Kristallerin Mikroskop Görüntüleri



Resim 4.1. $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)$ kompleksine ait mikroskop görüntüsü.



Resim 4.2. $\mu\text{-(H}_2\text{O)}_2[\text{Ca}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)(\text{H}_2\text{O})_3]_2 \cdot 2(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)$ kompleksine ait mikroskop görüntüsü.



Resim 4.3. $\mu\text{-(H}_2\text{O)}_3[\text{Sr}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 2(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)$ kompleksine ait mikroskop görüntüsü.



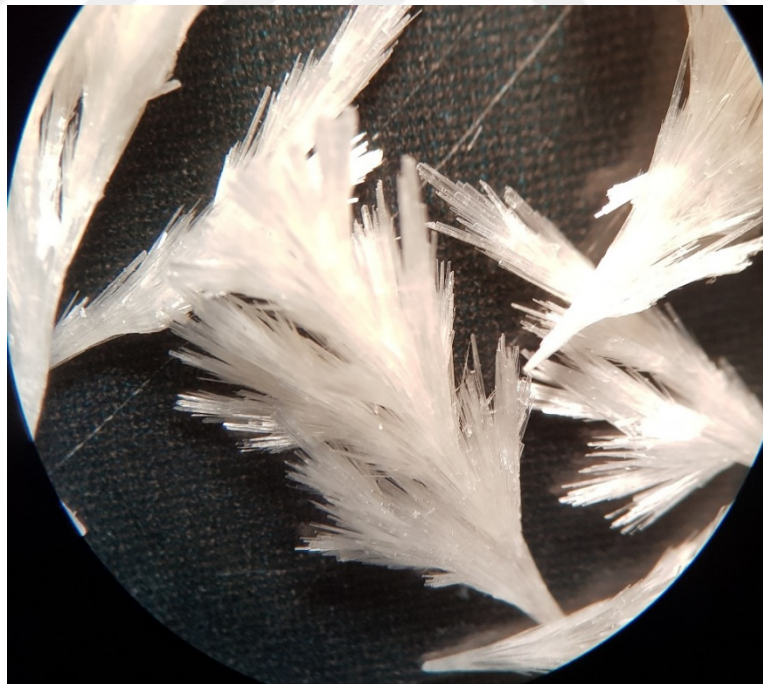
Resim 4.4. $\mu\text{-(H}_2\text{O)}_3[\text{Ba}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot 2(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)$ kompleksine ait mikroskop görüntüsü.



Resim 4.5. $[\text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait mikroskop görüntüsü.



Resim 4.6. $\mu\text{-(H}_2\text{O)}_2[\text{Ca}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})_3]_2 \cdot 2(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)$ kompleksine ait mikroskop görüntüsü.



Resim 4.7. $\mu\text{-(H}_2\text{O)}_2[\text{Sr}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 2(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)$ kompleksine ait mikroskop görüntüsü.



Resim 4.8. $\mu\text{-(H}_2\text{O)}_2[\text{Ba(C}_9\text{H}_5\text{O}_3)(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O)(H}_2\text{O)}_2]_2 \cdot 2(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)$ kompleksine ait mikroskop görüntüsü.

4.7. Erime Noktesi Tayini Analizi

Yapılan analizler sonucunda; tayini yapılan maddelerin başlangıç maddeleri olan nikotinamid (128°C) ve kumarilik asit (196°C) erime noktalarından daha yüksek olduğu yeni ürünlerin elde edilmiş olduğuna göstergedir. Özellikle; su molekülünün fazla olan maleküllerde daha erken başladığı, su molekülünün az olduğu bileşiklerde karararak yanmayla bozunmanın gerçekleştiği gözlemlenmiştir (Çizelge 4.15.).

Çizelge 4.15. Erime noktası tayini analiz verileri.

KOMPLEKSLER	ERİME NOKTASI ($^\circ\text{C}$)	FİZİKSEL DEĞİŞİM
$[\text{Mg(H}_2\text{O)}_6]_2 \cdot 2(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)$	202	Kaynarak eridi karardı
$\mu\text{-(H}_2\text{O)}_2[\text{Ca(C}_9\text{H}_5\text{O}_3)(\text{H}_2\text{O)}_3]_2 \cdot 2(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)$	225	Kaynarak eridi
$\mu\text{-(H}_2\text{O)}_3[\text{Sr(C}_9\text{H}_5\text{O}_3)(\text{H}_2\text{O)}_2]_2 \cdot 2(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)$	126-346,2	Kaynarak eridi ve karararak bozuldu
$\mu\text{-(H}_2\text{O)}_3[\text{Ba(C}_9\text{H}_5\text{O}_3)(\text{H}_2\text{O)}_2]_2 \cdot 2(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)$	317	Kararak bozuldu

Çizelge 4.15.'in devamı

$[\text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$	157	Kaynayarak eridi
μ $(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Ca}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})_3]_2 \cdot 2(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)$	249	Kaynayarak eridi
μ $(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Sr}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 2(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)$	345	Kararak bozuldu
μ $(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Ba}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 2(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)$	308,9	Kararak bozuldu



5. SONUÇLAR

Yüksek lisans tezi olarak sunulan bu çalışmada toprak alkali metal katyonları olan magnezyum, kalsiyum, stronsiyum ve baryum 2+ katyonlarının kumarilik asit ile tek ligandlı ve kumarilik asit/nikotinamid karışık ligandlı kompleks bileşikleri sentezlenmiştir. Komplekslerin yapısal karakterizasyonlarını incelemek amacıyla elementel analiz, fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), termogravimetrik analiz (TGA/DTA), tek kristal X-ışını difraktometresi (SC-XRD) ve erime noktası tayini yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Kumarilik asit içeren tek ligandlı koordinasyon bileşiklerinde metal:ligand oranlarının 1:2 ve karışık ligandlı komplekslerde ise Mg(II) kompleksi hariç 1:2:1 oldukları belirlenmiştir. Mg(II) kompleksinde oran 1:2:2 olarak tespit edilmiştir. Termal analiz eğrileri ve FT-IR spektrumlarına göre yapılarında su ihtiva ettikleri tespit edilen bileşiklerin kimyasal bileşim analiz sonuçlarına göre molekül formülleri aşağıdaki gibi önerilmiştir.

(I)	$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6].2(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)$	$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{MgO}_{12}$
(II)	$\mu\text{-(H}_2\text{O)}_2[\text{Ca}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)(\text{H}_2\text{O})_3]_2.2(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)$	$\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{Ca}_2\text{O}_{20}$
(III)	$\mu\text{-(H}_2\text{O)}_3[\text{Sr}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]_2.2(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)$	$\text{C}_{36}\text{H}_{34}\text{O}_{19}\text{Sr}_2$
(IV)	$\mu\text{-(H}_2\text{O)}_3[\text{Ba}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]_2.2(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)$	$\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{Ba}_2\text{O}_{17}$
(V)	$[\text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4].2(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3).\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{MgN}_4\text{O}_{12}$
(VI)	$\mu\text{-(H}_2\text{O)}_2[\text{Ca}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})_3]_2.2(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)$	$\text{C}_{48}\text{H}_{48}\text{Ca}_2\text{N}_4\text{O}_{22}$
(VII)	$\mu\text{-(H}_2\text{O)}_2[\text{Sr}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})_2]_2.2(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)$	$\text{C}_{48}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{O}_{20}\text{Sr}_2$
(VIII)	$\mu\text{-(H}_2\text{O)}_2[\text{Ba}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})_2]_2.2(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)$	$\text{C}_{48}\text{H}_{44}\text{Ba}_2\text{N}_4\text{O}_{20}$

Saf kumarilik asit içeren komplekslerde, kumarilat ligandının koordinasyona giren gruplarına karşılık gelen infrared spektrum piklerinin kumarilik asidin piklerine göre sağa doğru daha düşük bölgeye kayma gösterdikleri saptanmıştır. Sağ tarafa doğru bir kayma gözlenmiştir. Buna bağlı olarak Mg(II), Ca(II), Sr(II) ve Ba(II) metal katyon komplekslerindeki (C=O) grubuna atfedilebilecek 1613, 1549, 1688 ve 1687 cm^{-1} alanlarında gerilme bantlarının sağa doğru kaydığı tespit edilmiştir. Komplekslerin yapılarında koordinasyon suyu veya hidrat suyu olarak bulunan –OH grubunun ait edilebilecek piklerin ise 3650-2500 cm^{-1} civarında geniş bir bant şeklinde ortaya

çıktıkları gözlemlenmiştir. Ligandın yapısında bulunan aromatik C-H gerilmeleri zayıf olarak –OH bantlarının altında kalarak 3150–3050 cm^{-1} aralığında ortaya çıkmaktadır.

Koordinasyonun karboksilik asit grubu üzerinden gerçekleşmesinin tek dişli veya çok dişli olup olmadığının işareti olarak karboksilik grubunun (COO^-) asimetric ve simetric absorpsiyon bantları arasındaki farktan görülmektedir. Magnezyum kompleksi bir çeşit iyonik su kompleksi olduğundan kumarilik asit koordinasyon küresinin dışında anyonik olarak metal merkezine bağlanmaktadır. Magnezyum kompleksinde bağlanma asidik oksijen üzerinden tek dişli olduğundan asimetric (1574 cm^{-1}) ve simetric (1460 cm^{-1}) gerilme bantları arasındaki fark (114 cm^{-1}) kumarilik aside ait farktan (130 cm^{-1}) küçüktür.

Diğer saf kumarilat komplekslerinde ise kumarilik asit koordinasyon küresinin içerisine girmekte ve hem karbonil oksijenin hem de karboksilik asit oksijeni üzerinden çift dişli koordinasyon göstermektedir. Bu komplekslerde asimetric ve simetric gerilme bantları arasındaki fark kumarilik asidin bu gerilmeleri arasındaki farktan büyük olup, (sırasıyla **II** numaralı kompleks için 156, **III** nolu için 134 ve **IV** nolu için 144 cm^{-1}) bu savı desteklemektedir.

Koordinasyon bileşiklerinin yapısını oluşturan organik ligandın metal-oksijen (M-O- ve M-O=) ve aqua ligandının metal-oksijen bağlanmalarına karşılık gelen absorpsiyon bantları Mg(II) kompleksi diğerlerinden farklıdır. Mg(II) kompleksi için iki farklı metal-oksijen bağlanması ($\text{M-O}_{\text{karboksilat}} 580 \text{ cm}^{-1}$, $\text{M-O}_{\text{aqua}} 429 \text{ cm}^{-1}$) tespit edilmiştir. Diğer saf kumarilat bileşiklerinde ise üç farklı metal-oksijen bağlanmasına atfedilebilecek pik gözlemlenmiştir. Bu bileşiklerde metal katyonlarının yarıçapları Mg(II) katyonuna göre daha büyük olduğundan kumarilat ligandı karboksilat grubundan yer alan her iki oksijen atomu üzerinde koordinasyon gerçekleştirmektedir.

Bu koordinasyona ait pikler ise sırasıyla Ca(II) kompleksi için $\nu(\text{M-O-})_{\text{karboksil}} 580 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{M-O=})_{\text{karbonil}} 508 \text{ cm}^{-1}$ ve $\nu(\text{M-O})_{\text{aqua}} 426 \text{ cm}^{-1}$; Sr(II) kompleksi için $\nu(\text{M-O-})_{\text{karboksil}} 588 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{M-O=})_{\text{karbonil}} 503 \text{ cm}^{-1}$ ve $\nu(\text{M-O})_{\text{aqua}} 426 \text{ cm}^{-1}$; Ba(II) kompleksi için $\nu(\text{M-O-})_{\text{karboksil}} 571 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{M-O=})_{\text{karbonil}} 501 \text{ cm}^{-1}$ ve $\nu(\text{M-O})_{\text{aqua}} 409 \text{ cm}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

Kumarilat / nikotinamid ligandlarını içeren karışık ligandlı toprak alkali metal katyon komplekslerinin FTIR spektrumları incelendiğinde, 3680-2850 cm^{-1} ortaya çıkan şiddetli ve yayvan bant, koordinasyon bileşiklerinin yapılarında bulunan –OH grubunun varlığını işaret etmektedir. Mg(II) metal katyon kompleksi tuz tipli olup, kumarilat ligandları koordinasyon küresinin dışında yerleşiktir.

Diğer yapılarda ise kumarilat ligandları koordinasyon küresine girmiştir. Buna bağlı olarak Mg(II) metal katyon karışık ligandlı kompleksinde diğer yapılardan farklı FTIR pikleri gözlenmiştir. Mg(II) kompleksinde karboksilik asit grubunun tek dişli koordine olduğu asimetrik ve simetrik gerilme titreşimleri arasındaki farktan da anlaşılmaktadır ($\nu(\text{C=O})_{\text{asim.}}-\nu(\text{C=O})_{\text{sim.}}$: 1562 cm^{-1} -1441 cm^{-1} = $\Delta\nu_{\text{asim-sim}}$: 121 cm^{-1}).

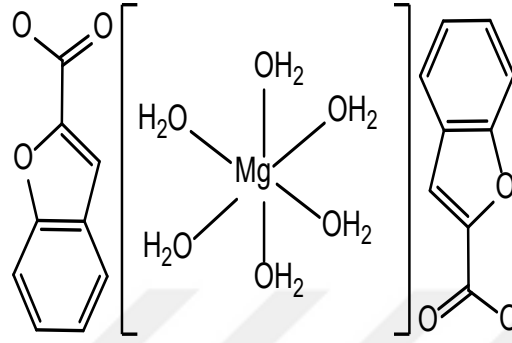
Diğer komplekslerde bağlanma çift dişli olup asimetrik ve simetrik gerilme titreşimleri arasındaki farklar da kumarilik asidin kendi asimetrik ve simetrik gerilme titreşimleri arasındaki farktan (130 cm^{-1}) büyük bulunması bu durumu desteklemektedir (sırasıyla **VI** nolu kompleks için 170 cm^{-1} , **VII** nolu için 142 cm^{-1} ve **VIII** nolu için 160 cm^{-1}). Nikotinamid ligandının hem N-H piklerinin görünmesi hem de amid grubunun karbonil grubuna ait piklerin saf nikotinamid ligandına göre herhangi bir kayma değeri göstermemeleri, bu ligandın karakteristik piridin azotu üzerinden koordinasyona katıldığına kanıtı olarak değerlendirilebilir. Ligandların koordinasyonuna ait pikler genel olarak metal merkezine bağlanmaları işaret eden piklerdir ve yapısı diğer bileşiklerden farklı olan Mg(II) kompleksinde metale üç farklı koordinasyon gözlemlenirken ($\nu(\text{M-N})$ için 649 cm^{-1} , $\nu(\text{M-O})_{\text{karboksil}}$ için 559 cm^{-1} ve $\nu(\text{M-O})_{\text{aqua}}$ için 425 cm^{-1}) diğer üç katyon kompleksinde çift dişli bağlanma gösteren karboksilat grubu oksijenlerinden dolayı metale dört farklı koordinasyonda bağlandığı gözlemlenmiştir.

Bu koordinasyonlara ait gerilmeler ise sırasıyla Ca(II) kompleksi için $\nu(\text{M-N})$ için 646 cm^{-1} , $\nu(\text{M-O})_{\text{karboksil}}$ 581 cm^{-1} , $\nu(\text{M-O=})_{\text{karbonil}}$ 535 cm^{-1} ve $\nu(\text{M-O})_{\text{aqua}}$ 427 cm^{-1} ; Sr(II) kompleksi için $\nu(\text{M-N})$ 617 cm^{-1} , $\nu(\text{M-O})_{\text{karboksil}}$ 578 cm^{-1} , $\nu(\text{M-O=})_{\text{karbonil}}$ 526 cm^{-1} ve $\nu(\text{M-O})_{\text{aqua}}$ 445 cm^{-1} ; Ba(II) kompleksi için $\nu(\text{M-N})$ 669 cm^{-1} , $\nu(\text{M-O})_{\text{karboksil}}$ 581 cm^{-1} , $\nu(\text{M-O=})_{\text{karbonil}}$ 526 cm^{-1} ve $\nu(\text{M-O})_{\text{aqua}}$ 426 cm^{-1} olarak bulunmuştur.

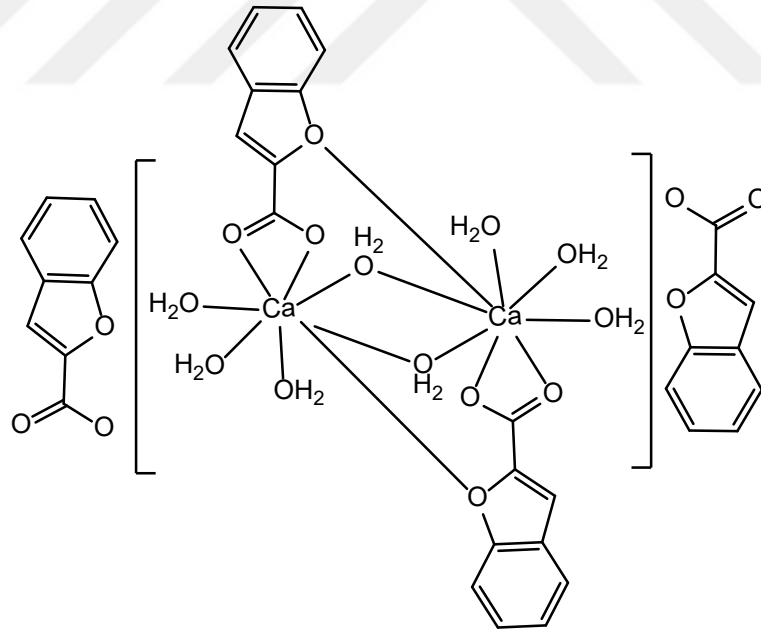
Termal analizlerde bozunma basamakları koordinasyon küresinin dışında yerleşik hidrat sularının uzaklaşması ile başlayıp, devamında koordinasyon küresi içerisinde yerleşik terminal suların bozunmaları ile devam etmiştir. Komplekslerin tamamen dehidrate olmaları iki metal katyon merkezi arasına köprü konumuna yerleşmiş su ligandlarının yapılardan uzaklaşmaları ile sonlanmıştır. Organik ligandların bozunması ise öncelikle nötral ligand olan nikotinamidin yanarak parçalanması ile başlayıp, sonrasında kumarilik asit ligandlarının yanarak parçalanmaları ile devam etmiştir. Komplekslerde iki farklı türde bağlanma gösteren kumarilik asit ligandlarının parçalanma sıralarında farklılık göstermektedir. Öncelikle koordinasyon küresinin dışında yerleşik olan komplekslerin dengeleyici anyonu gibi görev alan kumarilat ligandları uzaklaşmaya başlar sonrasında ise koordinasyon küresinin içerisinde metale çift dişli koordinasyon sağlayan kumarilat ligandlarının bozunmasıyla devam eder. Tüm termal bozunmaların son ürünleri olarak reaksiyon kabında ilgili metallere ait oksit bileşiklerinin kaldığı görülmüştür.

Senetezlenen koordinasyon bileşiklerinden iki tanesinin kesin yapı tayininin belirlenmesinde en önemli sonucu sağlayan tek kristal XRD analizleriyle yapılmıştır. Bunlar saf kumarilat ligandı komplekslerinden Mg(II) ve Sr(II) metal katyonlarına ait komplekslerdir. Mg(II) katyonu içeren yapı tuz tipli olup koordinasyon küresi içinde metalin altılı koordinasyonu su ligandları ile sağlanmıştır. Organik ligand kumarilat ise iki mol dengeleyici anyon olarak koordinasyon küresinin dışında yerleşmiştir. Sr(II) kompleksi ise polimerik yapıda olup Mg(II) kompleksine göre karmaşık bir yapıya sahiptir. Sr(II) metal katyonunun koordinasyon sayısı sekiz olup, karboksilli asit grubundan çift dişli bağlanmış kumarilat ligandı, köprü konumunda yerleşik üç molekül su ligandı, köprü konumunda olan kumarilatın furan oksijeni, iki molekül terminal su ligandı ve asidik oksijenin çift dişli olarak diğer metale de bağlanmasıyla sağlanmaktadır. Böylelikle koordinasyon küresinin içerisi iki mol Sr(II) metali, dört molekül terminal su ligandı, üç molekül köprü konumuna sahip su ligandı, iki molekül kumarilat ligandı içermektedir. İki mol kumarilat ligandı da koordinasyon küresinin dışından anyonik olarak yerleşmiştir. Elde edilen spektroskopik ve termal analiz sonuçlarının benzerliğine dayanılarak Sr(II) metal katyon kompleksi ile Ba(II) komplekslerinin yapılarının benzer yapılı (isostructure) oldukları öngörülmektedir.

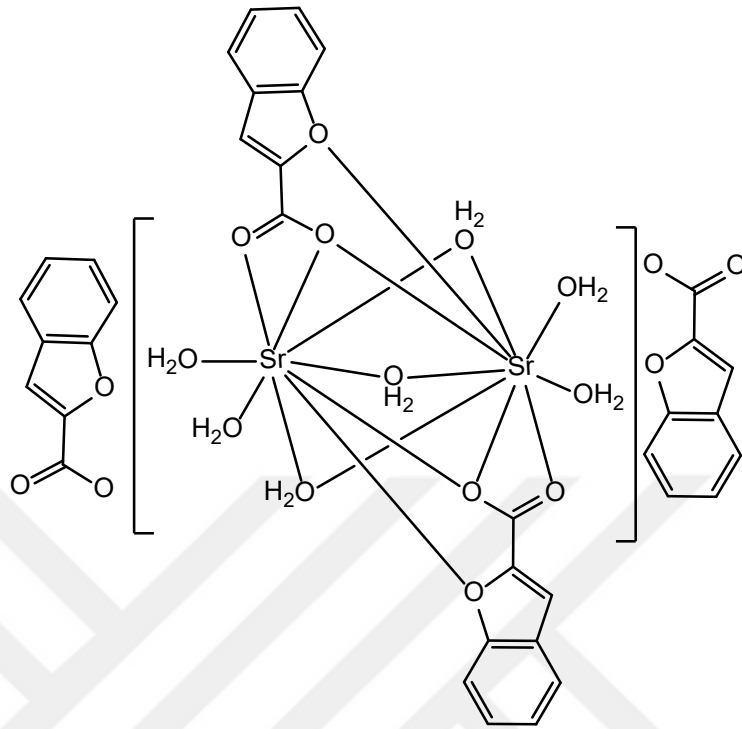
Elde edilen tek kristal XRD çalışmaları ile spektroskopik analiz ve termal analiz çalışmalarının sonuçlarının yorumlanarak kıyaslanması sonucu moleküllere ait tahmini yapı formülleri belirlenmiştir. Bu yapı formülleri için de (Şekil 5.1. – 5.8.) arasındaki aşağıdaki açık yapılar önerilmiştir.



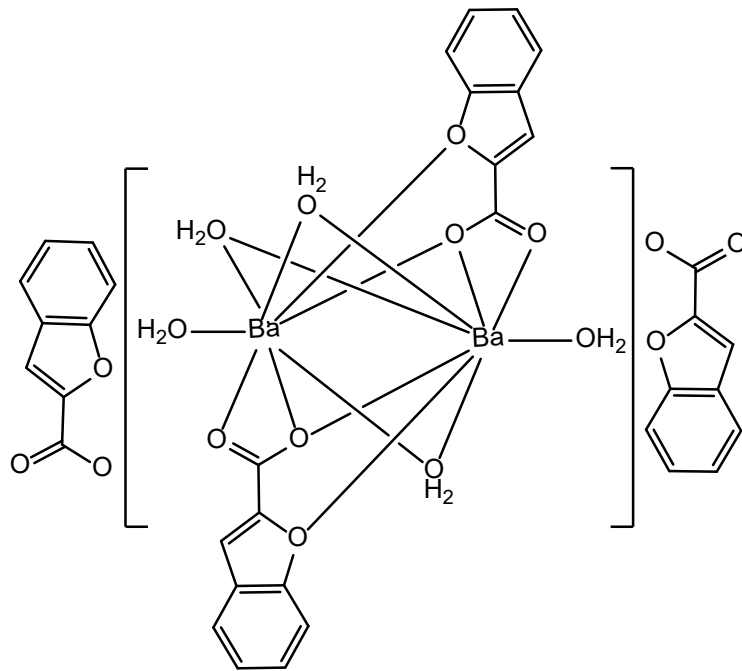
Şekil 5.1. $[Mg(H_2O)_6].2(C_9H_5O_3)$ kompleksine ait açık yapı formülü.



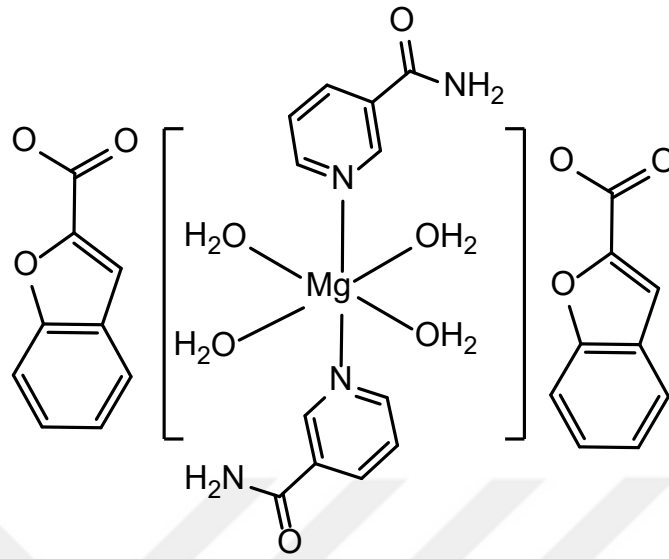
Şekil 5.2. $\mu-(H_2O)_2[Ca(C_9H_5O_3)(H_2O)_3]_2.2(C_9H_5O_3)$ kompleksine ait tahmini açık yapı formülü.



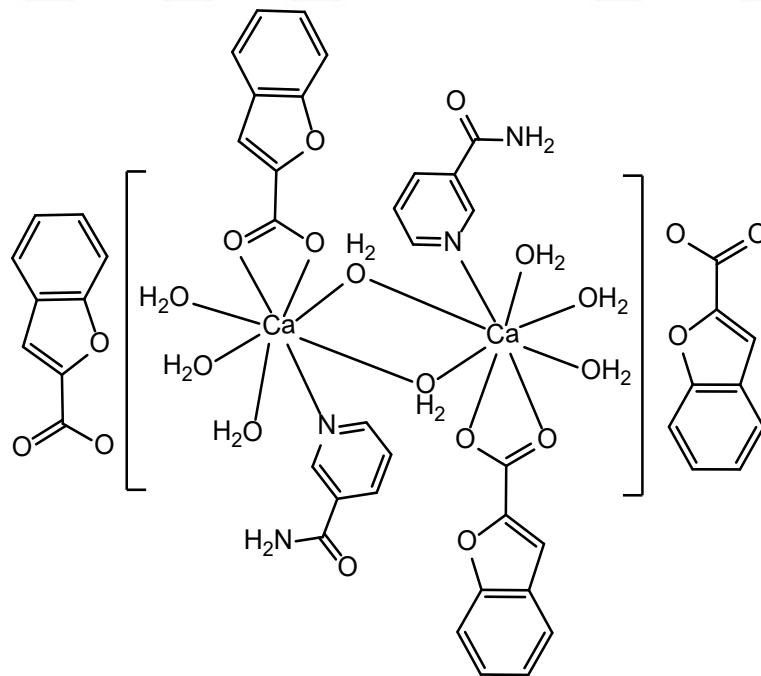
Şekil 5.3. $\mu\text{-(H}_2\text{O)}_3[\text{Sr}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 2(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)$ kompleksine ait açık yapı formülü.



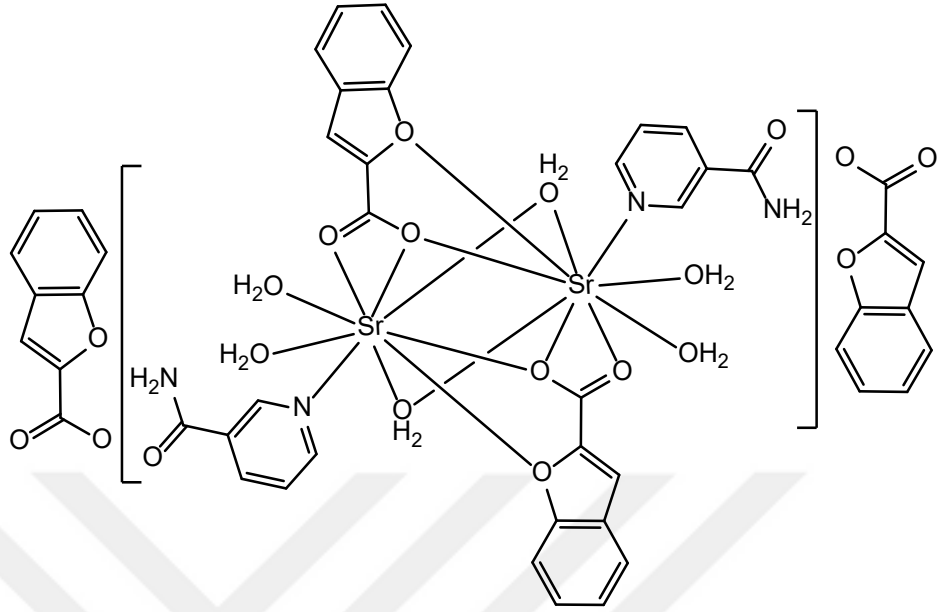
Şekil 5.4. $\mu\text{-(H}_2\text{O)}_3[\text{Ba}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 2(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)$ kompleksine ait tahmini açık yapı formülü.



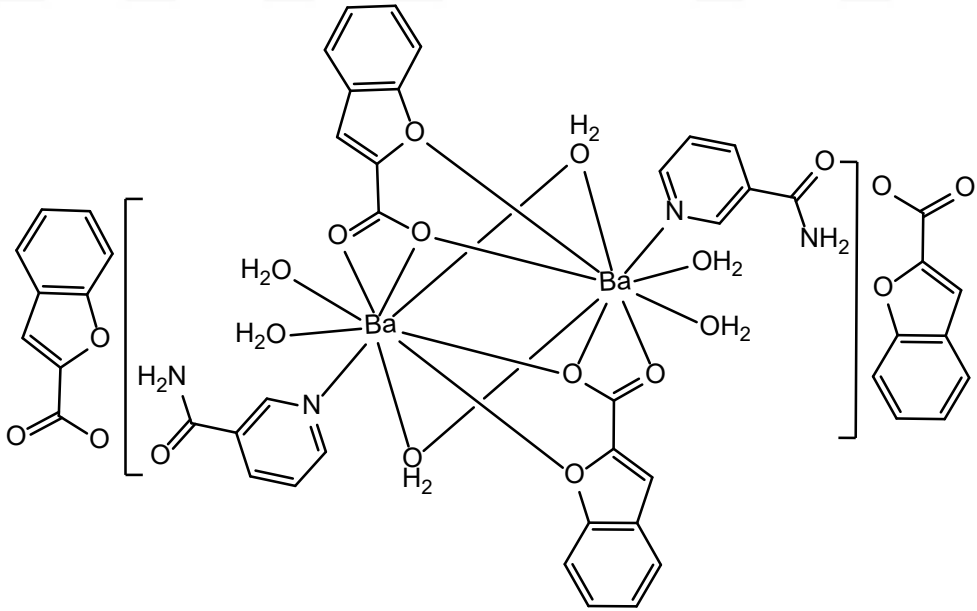
Şekil 5.5. $[Mg(C_6H_6N_2O)_2(H_2O)_4].2(C_9H_5O_3).H_2O$ kompleksine ait tahmini açık yapı formülü.



Şekil 5.6. $\mu-(H_2O)_2[Ca(C_9H_5O_3)(C_6H_6N_2O)(H_2O)_3]_2.2(C_9H_5O_3)$ kompleksine ait tahmini açık yapı formülü.

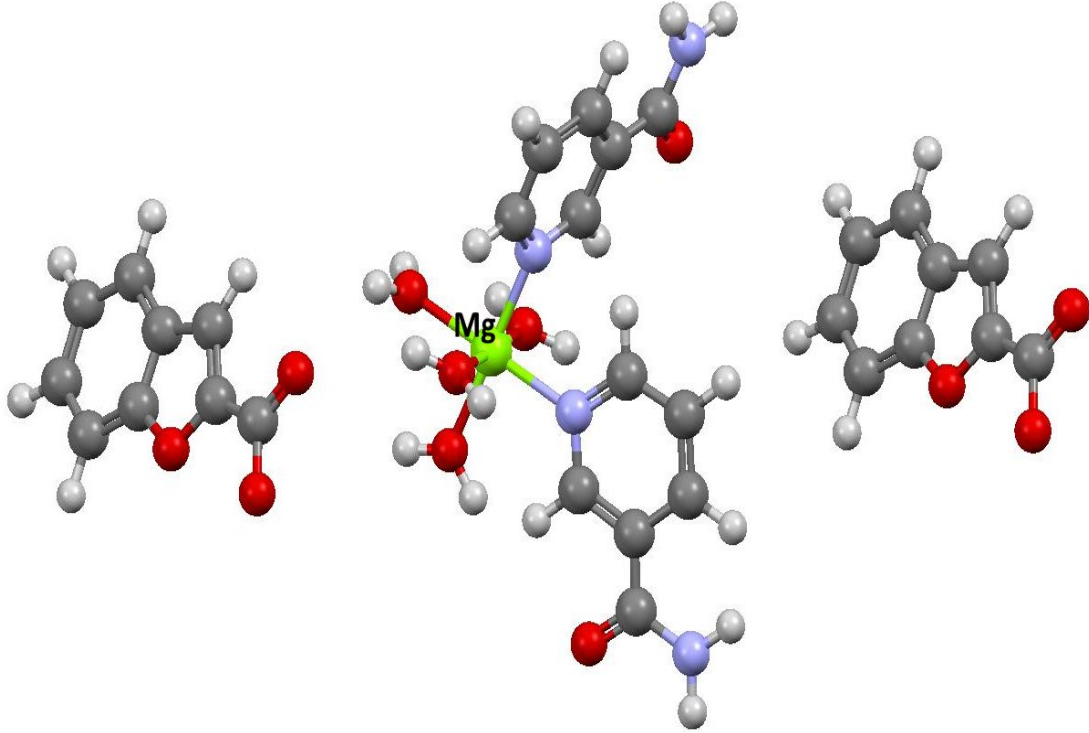


Şekil 5.7. $\mu\text{-(H}_2\text{O)}_2[\text{Sr}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 2(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)$ kompleksine ait tahmini açık yapı formülü.



Şekil 5.8. $\mu\text{-(H}_2\text{O)}_2[\text{Ba}(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 2(\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3)$ kompleksine ait tahmini açık yapı formülü.

Toz X-ışınları difraktometresi desenleri oluşturulan moleküllerin hepsinin kristalinitelerinin iyi oldukları tespit edilmiştir. Ancak tek kristal yapı analizi için seçilen kristallerin boyutlarının çok küçük olmalarına bağlı olarak sadece üç yapının (**I**, **III** ve **IV**) tek kristal yapı çözümlenmeleri yapılabilmektedir. Aynı metal merkezine sahip yapıların toz X-ışını difraktometresi desenlerinin benzer piklere sahip olması tahmin edilen yapıların oluştuğu yönündeki iddialarımızı desteklemektedirler. Aynı merkez katyonuna sahip moleküllerin toz x-ışını difraktometresi desenlerinde görülen farklı pikler ise yapıların nikotinamid ligandının girmesiyle meydana gelebilecek olan kristal yapıların farklılığına atfedilebilir. Özellikle tek kristal yapı çözümlenmesi yapılan **I** (Şekil 5.9.), **III** ve **IV** nolu yapıların Mercury kristal çözümlenme programı ile teorik olarak oluşturulan toz x-ışını difraktometresi desenleri (Şekil 4.33, 4.34 ve 4.35) benzer piklere sahiptir.



Şekil 5.9. $[Mg(C_6H_6N_2O)_2(H_2O)_4].2(C_9H_5O_3).H_2O$ kompleksine ait teorik kristal yapı.

KAYNAKLAR

- Antsyshkina, A.S. , Chiragov, F. M., Poray-Koshist, M. A., 1980. Koordinatsionnaya Khimiya, 15, p.1098-1103.
- Bareggi, S.R., Cornelli, U., 2012. Clioquinol: review of its mechanisms of action and clinical uses in neurodegenerative disorders. *CNS Neuroscience and Therapeutics*, 18(1), 41-46.
- Bettinetti, L., Schlotter, K., Hübner, H., Gmeiner, P.J., 2002. Interactive SAR studies: rational discovery of super-potent and highly selective dopamine D3 receptor antagonists and partial agonists. *Medicinal Chemistry*, 45, 4594– 4597.
- Bogdal, D., Bednarz, S., Lukasiwicz, M., 2006. Microwave induced thermal gradients in solventless reaction systems. *Tetrahedron*, 62(40), 9440-9445.
- Bowden, K., Battah, S., 1998. Reactions of carbonyl compounds in basic solutions. The Perkin Rearrangement. Part 32. *Journal of The Chemical Society, Perkin Transactions*, 2, (7), 1603-1606.
- Bukowska-Strezewsta M., The crystal structure of copper(II) formate dihydrate 1965, *Acta Crystallographica*, 19, p.357.
- Campiani, G., Butini, S., Trotta, F., Fattorusso, C., Catalanotti, B., Aiello, F., Gemma, S., 2003. Synthesis and pharmacological evaluation of potent and highly selective D3 receptor ligands: inhibition of cocaine-seeking behavior and the role of dopamine D3/D2 receptors. *Journal of Medicinal Chemistry*, 46, 3822– 3839.
- Cheng, Y., Ono, M., Kimura, H., Kagawa, S., Nishii, R., Saji, H., 2010. A novel 18labeled pyridyl benzofuran derivative for imaging of β -amyloid plaques in Alzheimer's brains. *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, 20(20), 6141-6144.
- Courchesne, W.E., 2002. Characterization of novel, broad-based fungicidal activity for antiarrhythmic drug amiodarone. *Journal Pharmacology and Experimental Therapeutics*, 300, 195-199.
- Courchesne, W.E., Ozturk, S., 2003. Amiodarone induces a caffeine-inhibited, MID1-dependent rise in free cytoplasmic calcium in *Saccharomyces cerevisiae*. *Molecular Microbiology*, 47, 223-234.
- Cui, B., Chai, H., Reutrakul, V., Farnsworth, N.R., Cordell, G.A., Pezzutto, J.M., Kinghorn, A.D., 1997. Novel cytotoxic 1H-cyclopenta[b]-benzofuran lignans from *Aglaia elliptica*. *Tetrahedron*, 53, 17625-17632.
- Çakır, S., Bulut, I., Naumov, P., 2001. Synthesis and spectroscopic studies of novel Cu(II), Co(II), Ni(II) and Zn(II) mixed ligand complexes with saccharin and nicotinamide. *Journal of Molecular Structure*, 560, 1-7.

- D'Sa, B.A., Kisanga, P., Verkade, J.G., 2001. P(MeNCH₂CH₂)₃N: an efficient catalyst for the synthesis of substituted ethyl benzofuran-2-carboxylates. *Synlett*, 670-672.
- Davey, G., Stephens, F.S., 1970. Crystal and molecular structure of mono- α -picolinecopper(II) chloroacetate. *Journal of the Chemical Society (A)*, 17, 2803-2805.
- Davidovich, R.L., Tkachev, V.V., Ativmyan, L.O., 1995. Crystal structure of ethylenediaminediammonium(2+) hexachlorobismuthate(1)clihydrate. *Koordinatsionnaya Khimiya*, 21, 20-25.
- Drzewiecka, A., Koziol, A.E., Klepka M.T., Wolska, A., Jimenez-Pulido, S.B., Struga, M., 2013. Electrochemical synthesis and structural studies of zinc(II) complexes with derivatives of benzo[b]furancarboxylic acids. *Chemical Physics Letters*. 575, 40–45.
- Drzewiecka, A., Koziol, A.E., Klepka M.T., Wolska, A., Jimenez-Pulido, S.B., Lis, T., Ostrowska, K., Struga, M., 2013a. Two coordination modes around the Cu(II) cations in complexes with benzo[b]furancarboxylic acids. *Chemical Physics Letters*, 559, 41–45.
- Drzewiecka, A., Koziol, A.E., Klepka M.T., Wolska, A., Jimenez-Pulido, S.B., Lis, T., Ostrowska, K., Struga, M., 2013b. Electrochemical synthesis and structural studies of zinc(II) complexes with derivatives of benzo[b]furancarboxylic acids. *Chemical Physics Letters*, 575, 40–45
- Dumont, H., Kostanecki, S., 1909. Zur kenntnis der cumaron-gruppe. *Chemische Berichte*, 42, 911-915.
- Duncan, C., White, A.R., 2012. Copper complexes as therapeutic agents. *Metallomics*, 4, 127-138.
- El-Shihi, T.H., Latif, N.A.A., El-Sawy, E.R., 2005. Synthesis of some new benzofuran derivatives as photochemical probe in biological system. *Egyptian Journal Pharmaceutical Sciences*, 48, 365-376.
- Erber, S., Ringshandl, R., von Angerer, E., 1991. 2-Phenylbenzo[b]furans: relationship between structure, estrogen receptor affinity and cytostatic activity against mammary tumor cells. *Anticancer Drug Design*, 6, 417-426.
- Faa, G., 2008. Zinc in gastrointestinal and liver disease. *Coordination Chemistry Reviews*, 252, 1257-1269.
- Galal S.A., Abd El-All A.S., Hegab K.H., Magd-El-Din A.A., Youssef N.S., ElDiwani H.I., 2010. Novel antiviral benzofuran-transition metal complexes. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 45(7), 3035-46

- Gill, J., Heel, R.C., Fitton, A., 1992. Amiodarone. An overview of its pharmacological properties, and review of its therapeutic use in cardiac arrhythmias. *Drugs*, 43, 69-110.
- Guo, H., Shao, H., Yang, Z., Xue, S., Li, X., Liu, Z., He, X., Jiang, J., Zhang, Y., Si, S., Li, Z., 2010. Substituted benzothiophene or benzofuran derivatives as a novel class of bone morphogenetic protein-2 up-regulators: synthesis, structure-activity relationships, and preventive bone loss efficacies in senescence accelerated mice (SAMP6) and ovariectomized rats. *Journal of Medicinal Chemistry*, 53(4), 1819-1829.
- Hafez, O.M.A., Ahmed, K.M., Mandour, A.M., El-Khrisy, E.A.M., 1990. *Pak. Journal of Scientific and Industrial Research*, 33, 197.
- Hattori, M., Hada, S., Watahiki, A., Ihara, H., Shu, Y.Z., Kakiuchi, N., Mizuno, T., Namba, T., 1986. Studies on dental caries prevention by traditional medicines. X. Antibacterial action of phenolic components from mace against *Streptococcus mutans*. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin (Tokyo)*, 34, 3885-3893.
- Hayakawa I., Shioya R., Agatsuma T., Sugano Y., 2005. Synthesis and evaluation of 3-methyl-4-oxo-6-phenyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzofuran-2-carboxylic acid ethyl ester derivatives as potent antitumor agents. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*. 53(6), 638-40.
- Hayakawa, I., Shioya, R., Agatsuma, T., Furukawa, H., Naruto, S., Sugano, Y., 2004. 4-Hydroxy-3-methyl-6-phenylbenzofuran-2-carboxylic acid ethyl ester derivatives as potent anti-tumor agents. *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, 14, 455-458.
- Heel, R.C., Brogden, R.N., Speight, T.M., Avery, G.S., 1977. Benzbromarone: A review of its pharmacological properties and therapeutic use in gout and hyperuricaemia. *Drugs*, 14, 349-366.
- Hoang, N.N., Valanch, F., Dunajjurco, M., 1995. Bis(2-chloro-6-fluorobenzoato)bis(nicotinamide)copper(II). *Acta Crystallographica Section, C-Crystal Structure Comm.*, 51, Iss Jun, 1095-1097.
- Hoang, N.N., Valanch, F., Menlik, M., 1999. Structure of bis(salicylato)di(nicotinamide)copper(II). *Zeitschrift Für Kristallographie*, 208, Iss 1, Part 1, 27-33.
- Hökelek, T., Necefoğlu, H., 1998. Trans-diaquabis(nicotinamide)bis(p-nitrobenzoato)cobalt(II). *Acta Crystallographica*, C54, 1242-1244.
- Hökelek, T., Necefoğlu, H., 1999a. trans-diaquabis(nicotinamide) bis (p-hydroxybenzoato)cobalt(II). *Acta Crystallographica*, C55, 1438-1440.
- Hökelek, T., Necefoğlu, H., 1999b. trans-

- diaquabis(nicotinamide)bis(paminobenzoato)cobalt(II). *Analytical Sciences*, 15, 1043-1044.
- Hwang, B.Y., Su, B.N., Chai, H., Mi, Q., Kardono, L.B., Afriastini, J.J., Riswan, S., Santarsiero, B.D., Mesecar, A.D., Wild, R., Fairchild, C.R., Vite, G.D., Rose, W.C., Farnsworth, N.R., Cordell, G.A., Pezzutto, J.M., Swanson, S.M., Kinghorn, A.D., 2004. Silvestrol and episilvestrol, potential anticancer rocglate derivatives from *Aglaia silvestris*. *Journal of Organic Chemistry*, 69, 3350-3358
- Ismail, E., Tawfik, A.A., El-Ebrashi, N.M.A., 1977. Antibacterial and anthelaminthic properties of visnagenone and Khelinone derivatives. *Arzneimittel-Forsch*, 27, 1393-1398.
- Jang, D.S., Park, E.J., Kang, Y.H., Su, B.N., Hawthorne, M.E., Vigo, J.S., 2003. Compounds obtained from *Sida acuta* with the potential to induce quinone reductase and to inhibit 7,12-dimethylbenz-[a] anthracene-induced preneoplastic lesions in a mouse mammary organ culture model. *Arch Pharm Res Archives of Pharmacal Research*, 26(8), 585-90.
- Karaliota, A., Kretsi, O., Tzougraki, C., 2001. Synthesis and characterization of a binuclear coumarin-3-carboxylate copper(II) complex. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 84, 33-7.
- Kirijima, R., Ibomoto, H., 1954. The crystal structure of cupric formate tetrahydrate, $\text{Cu}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. *Acta Crystallographica*, 7, 482.
- Kleiner, H.E., Vulimiri, S.V., Miller, L., Johnson, W.H., Whitman, C.P., DiGiovanni, J., 2001. Oral administration of naturally occurring coumarins leads to altered phase I and II enzyme activities and reduced DNA adduct formation by polycyclic aromatic hydrocarbons in various tissues of SENCAR mice. *Carcinogenesis*, 22, 73-82.
- Klinman, J.P., 1996. Mechanisms whereby mononuclear copper proteins functionalize organic substrates. *Chemical Reviews*, 96, 2541-2562.
- Kodama, I., Kamiya, K., Toyama, J., 1999. Amiodarone: Ionic and cellular mechanisms of action of the most promising class III agent. *American Journal Cardiology*, 84, 20R-28R.
- Korthals, K.A., Wulff, W.D., 2008. Traceless stereoiduction in the one-pot assembly of all three rings of hexahydrodibenzopyrans. *Journals of the American Chemical Society*, 130(10), 2898-2899.
- Kossakowski, J., Krawiecka, M., Kuran, B., Stefanska, J., Wolska, I., 2010. Synthesis and preliminary evaluation of the antimicrobial activity of selected 3-benzofurancarboxylic acid derivatives. *Molecules*, 15, 4737-4749.

- Kossakowski, J., Ostrowska, K., Hejchman, E., Wolska, I., 2005. Synthesis and structural characterization of derivatives of 2- and 3-benzo[b]furan carboxylic acids with potential cytotoxic activity. *Il Farmaco*, 60, 519–527.
- Köse, D.A., Öztürk, B., Şahin, O., Büyükgüngör, O., 2014. Mixed ligand complexes of coumarilic acid/nicotinamide with transition metal complexes. *Journal of Thermal Analysis Calorimetry*, 115, 1515–1524.
- Kumaraswamy, G., Ramakrishna, G., Raju, R., Padmaja, M., 2010. Strategies for the synthesis of fluorinated liquid crystal derivatives from perbromofluoroaromatic systems. *Tetrahedron*, 66(52), 9814-9827.
- Kwiecień, H., 1998. Synthesis and properties of new 2-alkyl-1,4-benzoxazepine derivatives. Part III. Synthesis and cyclization of 2-(2carboxyphenoxy)alkanamides. *Polish Journal of Chemistry*, 72(10), 22542260.
- Lee, S.K., Cui, B., Mehta, R.R., Kinghorn, A.D., Pezzutto, J.M., 1998. Cytostatic mechanism and antitumor potential of novel 1H-cyclopenta[b]benzofuran lignans isolated from *Aglaia elliptica*. *Chemico Biological Interactions*, 115, 215-228.
- Limaye, D.B., Sathe, N.R., 1936. Syntheses of 6-hydroxy-7-acylcoumarones. I. 6-Hydroxy-7-acetyl-3-methylcoumarone. *Rasayanam*, 1, 48–54.
- Luthria, D.L., Ramakrishnan, V., Banerji, A., 1993. Insect antifeedant activity of furochromones: Structure-activity relationships. *Journal of Natural Products*, 56, 671.
- Masche U.P., Rentsch K.M., Von Felten A., Meier P.J., Fattinger K.E., 1999. No clinically relevant effect of lornoxicam intake on acenocoumarol pharmacokinetics and pharmacodynamics. *European Journal of Clinical Pharmacology*, 54(11), 865–868.
- Minacheva, L.K., Khodashava, T.S., Poray-Koshist, M.A., Sadikov, G.G., Butman, L.A., Sakharova, V.G., Tsintsadze, G.V., 1979. *Koorinatsionnaya Khimiya*, 5(12), 1889-1995.
- Nattel, S., Singh, B.N., 1999. Evolution, mechanisms, and classifications of antiarrhythmic drugs: Focus on class III actions. *American Journal of Cardiology*, 84, 11R-19R.
- Perkin, W.H., 1870. XXIX. On some new bromine derivatives of coumarin. *Journal of the Chemical Society*, 23, 368-371.
- Perkin, W.H., 1871. IV. On some new derivatives of coumarin. *Journal of the Chemical Society*, 24, 37-55.
- Pizzichini, M., Aleo, M.F., Marcolongo, R., Marinello, E., 1982. The mechanism of benziodarone activity. *Quad Sclavo Diagn*, 18, 203-208.

- Quimby, M.W., 1953. Ammi visnaga Lam.—a medicinal plant. *Economic Botany*, 7, 89-92.
- Ruiz, T.P., Drzewiecka, A., Koziol, A.E., Gomez, M.F., Ostrowska, K., Struga, M., Kossakowski, J., 2012. Derivatives of benzo[b]furan. Conformational studies of khellinone and visnaginone. *Structural Chemistry*, 23, 1573–1584.
- Schlotter, K., Boeckler, F., Hübner, H., Gmeiner, P.J., 2006. Fancy bioisosteres: Novel paracyclophane derivatives as super-affinity dopamine d3 receptor antagonists. *Journal of Medicinal Chemistry*, 49, 3628–3635.
- Shah, N.M., Shah, P.M., 1960. Phospha-variations' on the themes of Staudinger and Wittig: phosphorus analogs of Wittig reagents. *Chemische Berichte*, 93, 18.
- Skorsepa, J.S., Gyoryova, K., Menlik, M., 1995a. Diidobis (nicotinamide-Nacetateo) zinc(II). *Journal of Thermal Analysis*, 44,(1), 169-171.
- Solomon, E.I., Sundaram, U.M., Machonkin, T.E., 1996. Multicopper Oxidases and Oxygenases. *Chemical Reviews*, 96, 2563.
- Tanew, A., Ortel, B., Rappersberger, K., Honigsmann, H., 1988. 5-Methoxypsoralen (Bergapten) for photochemotherapy. Bioavailability, phototoxicity, and clinical efficacy in psoriasis of a new drug preparation. *Journal of the American Academy Dermatology*, 18, 333.
- Tisato, F., Marzano, C., Porchia, M., Pellei, M., Santini, C., 2010. Copper in diseases and treatments, and copper-based anticancer strategies. *Medicinal Research Reviews*, 30, 708-749.
- Tsai, I.L., Hsieh, C.F., Duh, C.Y., 1998. Additional cytotoxic neolignans from *Persea obovatifolia*. *Phytochemistry*, 48, 1371–1375.
- Watanabe, H., Ono, M., Kimura, H., Kagawa, S., Nishii, R., Fuchigami, T., 2011. A dual fluorinated and iodinated radiotracer for PET and SPECT imaging of beta-amyloid plaques in the brain. *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, 21(21), 6519-6522.
- Weder, J. E., Dillon, C.T., Hambley, T.W., Kennedy, B.J., Lay, P.A., Biffin, J.R., Regtop, H.L., Davies, N.M., 2002. Copper complexes of non-steroidal antiinflammatory drugs: an opportunity yet to be realized. *Coordination Chemistry Reviews*, 232, 95-126.
- Xiang, Y., Hirth, B., Asmussen, G., Biemann, H.P., Bishop, K.A., Good, A., Fitzgerald, M., Gladysheva, T., Jain, A., Jancsics, K., Liu, J., Metz, M., Papoulis, A., Skerlj, R., Stepp, J.D., Wei, R.R., 2011. The discovery of novel benzofuran-2-carboxylic acids as potent Pim-1 inhibitors. *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, 21, 3050–3056.

Zawadowski, T., Kossakowski, J., Rechowicz, P., 1977. Synthesis of 2-methyl-5-hydroxy-6-acetylbenzofuran-3-carboxylic acid and its derivatives. Polish Journal Chemistry, 51, 159-162.



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, Adı : KARAER, Emrah
Uyruđu : T.C.
Dođum tarihi ve yeri : 20.10.1989 – ÇORUM
E-posta : karaeremrah@gmail.com

Eđitim

Derece	Eđitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Lisans	Yüzüncü Yıl Üniversitesi/Kimya Öğr.	2015
Lise	Çorum İnönü Lisesi/YDA Program	2007

İş Deneyimi

Yer	Görev	Yıl
Çorum Sınav Temel Lisesi	Kimya öğretmeni	2016-2017
Çorum Bahçeşehir Koleji	Kimya öğretmeni	2017-Devam ediyor

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

1. Toprak alkali metal katyonlarının kumarilik asit kompleksleri sentezi ve yapısal özelliklerinin incelenmesi. 19-22 Haziran 2019, Çorum, P81.