

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Zehra NARİN

**KUMARİN TÜREVLERİ VE KUMARİN-3-KARBOKSİLİK ASİTİN
METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, UV ETKİLEŞİMLERİNİN
İNCELENMESİ**

KİMYA ANABİLİM DALI

ADANA, 2011

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KUMARİN TÜREVLERİ VE KUMARİN-3-KARBOKSİLİK ASİTİN
METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ,UV ETKİLEŞİMLERİNİN
İNCELENMESİ**

Zehra NARİN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Bu Tez 23/09/2011 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından
Oybirliği/Oyçokluğu ile Kabul Edilmiştir.

.....
Yrd.Doç.Dr.Emel YILDIZ
DANIŞMAN

.....
Prof. Dr. Hamit BOZTEPE
ÜYE

.....
Prof. Dr. Ramazan ESEN
ÜYE

Bu Tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında hazırlanmıştır.
Kod No:

Prof. Dr. İlhami YEĞİNGİL
Enstitü Müdürü

Bu Çalışma Ç. Ü. Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.
Proje No: FEF2009YL18

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge ve fotoğrafların
kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere
tabidir.

ÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**KUMARİN TÜREVLERİ VE KUMARİN-3-KARBOKSİLİK ASİTİN
METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ , UV ETKİLEŞİMLERİNİN
İNCELENMESİ**

Zehra NARİN

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Emel YILDIZ

Yıl: 2011, Sayfa: 58

Jüri : Yrd. Doç. Dr. Emel YILDIZ

: Prof. Dr. Hamit BOZTEPE

: Prof. Dr. Ramazan ESEN

Bu çalışmada kumarin-3 -karboksilik asit bileşiğinden yola çıkarak kumarin türevi ester bileşikleri ile kumarin-3-karboksilik asitin Co(II), Cu(II) ve Ni(II) metal kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları FT-IR, AAS, UV-vis, TG/DTA, manyetik duyarlılık ve elementel analiz yöntemleri ile aydınlatılmıştır. Sentezlenen metal komplekslerinin UV etkileşimleri incelenmiştir. Sentezlenen metal kompleksleri UV ışığına maruz kaldığında komplekslerinin UV absorplayıcı özelliğe sahip olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Esterleşme, Kumarin, Metal kompleksleri, UV Absorblayıcı

ABSTRACT

MSc THESIS

<p style="text-align: center;">SYNTHESIS OF COUMARIN DERIVATIVES AND METAL COMPLEXES OF COUMARIN-3-CARBOXYLIC ACIDE, INVESTIGATION OF THEIR UV PROPERTIES</p>
--

Zehra NARİN

**ÇUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF CHEMISTRY**

Advisor : Asst. Prof. Dr. Emel YILDIZ

Year : 2011, Pages : 58

Jury : Asst. Prof. Dr. Emel YILDIZ

: Prof. Dr. Hamit BOZTEPE

: Prof. Dr. Ramazan ESEN

In this study, coumarin derivatives compounds and metal complexes of coumarin-3-carboxylic acid with Co(II), Ni(II) and Cu(II) were synthesized. The characterizations of all the synthesized compounds were determined by using FT-IR, AAS, UV-vis, TG/DTA, magnetic susceptibility, and elemental analysis techniques. Their UV interactions have been investigated. When exposed to UV light of the synthesized metal complexes were found to be have UV-absorber features.

Keywords: Esterification, Coumarin, Metal Complexes, UV Absorber,

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca sabrı ve hoşgörüsüyle yardımlarını esirgemeyen ve beni yönlendiren danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Emel YILDIZ' a teşekkürü bir borç bilirim.

Tez çalışmalarım süresince bilgileriyle bana destek veren Arş. Gör. Burak AY'a ve değerli arkadaşlarım Gözde YAĞ, Anıl DELİKANLI ve diğer tüm laboratuvar arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Yüksek lisans çalışmalarım boyunca benden desteğini esirgemeyen aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans çalışmalarımda tüm bölüm olanaklarından yararlanmamı sağlayan Ç.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölüm Başkanlığı'na, maddi destek veren Ç.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkür ederim. (Proje no: FEF2009YL18)

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VIII
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	X
1. GİRİŞ.....	1
1.1.Kumarin Türevleri.....	2
1.2.Kumarin ve Türevlerinin Sentezi.....	3
1.2.1. Perkin reaksiyonu ile kumarin sentezi.....	3
1.2.2. Knoevenagel Kondenzasyonu ile Kumarin Sentezi.....	4
1.2.3. Pechmann-Duisberg Reaksiyonu ile Kumarin Sentezi.....	4
1.2.4. o-Hidroksiarilketondan Kumarin Sentezi.....	5
1.3.Kumarin ve Türevlerinin Kullanım Alanları.....	5
1.3.1. Tıp ve Biyoloji Alanında.....	6
1.3.2. Endüstri Alanında.....	6
1.4. Esterleşme.....	8
1.4.1. Asit Katalizli Esterleşme Reaksiyonu.....	8
1.5. UV Etkileşimleri.....	11
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	13
2.1. Kumarin Türevlerinin sentezi İle İlgili Çalışmalar.....	13
2.2. Kumarin Türevlerinin Metal Kompleksleri ile İlgili Çalışmalar.....	14
2.3. UV ile Etkileşimleri İle İlgili Çalışmalar.....	18
3. MATERYAL VE METOD.....	23
3.1. Materyal.....	23
3.1.1. Kullanılan Kimyasallar.....	23
3.1.2. Kullanılan Cihazlar.....	23
3.2. Metod.....	24

3.2.1. Ligand Sentezleri	24
3.2.1.1. Kumarin-3-karboksi-etil ester Sentezi.....	24
3.2.1.2. Kumarin-3-karboksi-propil ester Sentezi.....	25
3.2.1.3. Kumarin-3-karboksi-bütül ester Sentezi.....	25
3.2.2. Metal Komplekslerinin Sentezi.....	26
3.2.2.1. diaqua-bis (kumarin-3-karboksilato) kobalt (II) (1) kompleksinin sentezi.....	26
3.2.2.2 diaqua-bis (kumarin-3-karboksilato) nikel(II) (2) Kompleksinin sentezi.....	27
3.2.2.3. diaqua-tetra(kumarin-3-karboksilato) bakır (II) dihidrat (3) kompleksinin sentezi.....	28
3.2.3 Metal Komplekslerinin UV Etkileşimlerinin İncelenmesi.....	29
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	31
4.1. Fiziksel Bulguların Değerlendirilmesi.....	31
4.1.1. FT-IR Spektrumlarının Değerlendirilmesi.....	33
4.1.2. Ligandların NMR Sonuçlarının Değerlendirilmesi	35
4.1.2.1. Sentezlenen ligandların ¹ H-NMR sonuçlarının değerlendirilmesi	35
4.1.2.2. Sentezlenen ligandların ¹³ C-NMR sonuçlarının değerlendirilmesi	36
4.1.3. Manyetik Duyarlılık Sonuçlarının İncelenmesi	36
4.1.4. Termal Kararlılıkların (TG/DTA) Değerlendirilmesi.....	37
4.2. UV Etkileşimlerinin İncelenmesi.....	38
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	41
KAYNAKLAR.....	43
ÖZGEÇMİŞ	47
EKLER.....	48

ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Çizelge 4.1. Ligandların Fiziksel Özellikleri.....	31
Çizelge 4.2. Metal Komplekslerinin Fiziksel Özellikleri.....	32
Çizelge 4.3. Ligandların Önerilen Yapılarına İlişkin Teorik ve Deneysel Değerler.....	32
Çizelge 4.4. Metal Komplekslerinin Önerilen Yapılarına İlişkin Teorik ve Deneysel Değerler.....	32
Çizelge 4.5. Sentezlenen Ligandların FT-IR Spektrum Değerleri.....	35
Çizelge 4.6. Sentezlenen Metal Komplekslerinin FT-IR Spektrum Değerleri.....	35
Çizelge 4.7. Sentezlenen ligandların H-NMR ve C-NMR Değerleri.....	36
Çizelge 4.8. Sentezlenen Bileşiklerin UV Spektrum Değerleri.....	40

Şekil 1.1. Kumarin Bileşiğinin Yapısı.....	1
Şekil 2.1. Kumarin-3-karboksilik asit türevinden çıkılarak elde edilen farklı aminofenol türevleri için kullanılan sentez tepkimeleri.....	13
Şekil 2.2. Sentezlenen ter-bütül-kumarin-3-karboksilatbileşiğinin kristal yapısı.....	14
Şekil 2.3. Lantan kompleksleri için yapı formülü.....	15
Şekil.2.4. Çalışmada Ligand olarak kullanılan Bis-kumarin türevlerinin yapıları.....	16
Şekil.2.5. Sentezlenen Ce(L)(OH)H ₂ O bileşiğinin yapısı.....	16
Şekil 2.6. Sentezlenen Pr(CCA) ₂ (NO ₃)(H ₂ O) bileşiğinin yapısı.....	17
Şekil 2.7. Sentezlenen [Cu(C ₁₀ H ₅ O ₄) ₂ (H ₂ O) ₂] bileşiğinin yapısı.....	17
Şekil 2.8. Sentezlenen [Cu(C ₁₀ H ₅ O ₄) ₂ (H ₂ O) ₂] kristal yapısı.....	18
Şekil.2.9. Sentezlenen Ln ⁺³ komplekslerinin yapısı.....	18
Şekil 2.10. ErCl ₃ .6H ₂ O metal tuzunun,HCCA ligandının ve Er-HCCA kompleksinin UV spektrumları.....	19
Şekil 2.11 . EuCl ₃ .6H ₂ O metal tuzunun ve Eu-HCCA kompleksinin UV spektrumları.....	19
Şekil.2.12. Sentezlenen Ir(L) ₂ (TTA).CHCl ₃ bileşiğinin yapısı.....	20
Şekil.2.13 Sentezlenen Ir(L) ₂ TTA ve Ir(L) ₂ acac bileşiklerinin emisyon spektrumları.....	20
Şekil.2.14. Sentezlenen Ir(L) ₂ TTA ve Ir(L) ₂ acac bileşiklerinin absorpsiyon spektrumları.....	20
Şekil.2.15. Ru(III) Kompleksinin 200-600 nm'deki UV Absorpsiyonu.....	21
Şekil.2.16. Fe(C ₇ H ₃ NO ₄) ₂ (H ₂ O) bileşiğinin UV ile etkileşim spektrumu.....	22
Şekil.2.17.Co(C ₆ H ₄ NO ₂) ₃ .H ₂ O bileşiğinin UV ile etkileşim spektrumu.....	22
Şekil 3.1. Kumarin-3-karboksi etil ester (L1) sentezi.....	24
Şekil.3.2. Kumarin-3-karboksi-propil ester (L2) sentezi.....	25
Şekil 3.3. Kumarin-3-karboksi-bütül ester sentezi (L3).....	26
Şekil.3.4. diaqua-bis(kumarin-3-karboksilato) kobalt (II) (1) kompleksinin sentezi.....	27

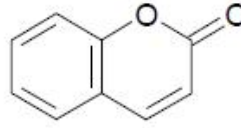
Şekil.3.5. diaqua-bis (kumarin-3-karboksilato)nikel(II) (2) kompleksinin sentezi.....	27
Şekil 3.6. diaqua-tetra(kumarin-3-karboksilato) bakır (II) (3) kompleksinin sentezi.....	28

SİMGELER VE KISALTMALAR

DMSO	: Dimetil sülfoksit
TGA	: Termal Gravimetrik Analiz
DTA	: Difetansiyel Termal Analiz
HCCA	: Kumarin-3-karboksilik asit
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans

1. GİRİŞ

Piron halkasının benzen halkası ile kondenzasyonu sonucu benzopiranlar olarak bilinen bir heterosiklik bileşik sınıfı oluşur, bu heterosiklik yapıya kumarin adı verilir.



Kumarin
(2H-1-benzopiran-2-on)

Şekil 1.1. Kumarin bileşiğinin yapısı

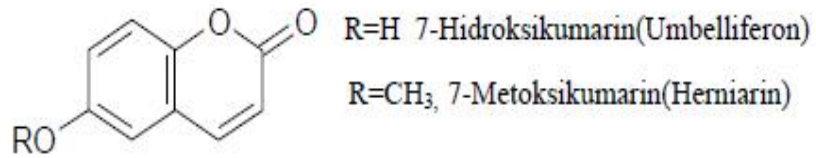
Benzo- α -piron grubunun ana bileşiği olan kumarin ilk defa 1820’de VOGEL tarafından tonka baklası (semen tonka) adı verilen ve Fabaceae familyasından *Dipteryx odorata* (Coumarouna odorata) isimli ağacın hoş kokulu tohumlarından izole edilmiştir. Elde edilen bileşiğe ilk defa bu bitkiden izole edildiğinden *kumarin* adı verilmiştir. En çok vanilyaya benzeyen kokusuyla tanınır ve yeni biçilmiş çimlerin hoş kokmasının sebebi yapısında yer alan kumarin bileşiğidir. Tonka fasülyesi, akasya, lavanta, lovage, sarıyonca, geyikdili, woodruff, kayısı, çilek, kiraz ve tarçını kapsayan pek çok bitkinin meyve, kabuk, gövde, yaprak ve dallarında, yeşil çayda bulunan doğal bir üründür. Kumarin ve kumarin türevleri, bitkilerde serbest veya glikozitleri halinde yaygın olarak bulunan ve çeşitli biyolojik aktiviteleri nedeni ile son yıllarda önem kazanmış doğal bileşiklerdir. Bugün; doğal olarak bulunan 900 kadar kumarin türevi bileşik, 100 familyaya ait yaklaşık 650 cins bitkiden elde edilmiştir. Kimyasal yapısı Strecker (1867) ve Fitting (1870) tarafından aydınlatılmıştır. Kumarin’in ilk kimyasal sentezi 1868 yılında Perkin Reaksiyonu ile gerçekleştirilmiştir (Sethna, 1945).

Molekül ağırlığı 146.15 g/mol olan kumarin, parlak, beyaz kristal yapılı bir maddedir. Erime noktası 68-70 °C ve kaynama noktası 297-299 °C dir. Kumarin kloroformda çözüldüğünde UV'de 272 nm'de maksimum absorpsiyon gösterir. Etanol, kloroform, dietiler ve yağlarda kolay çözünür, kaynar suda az, 20 °C 'deki suda çok az çözünmektedir.

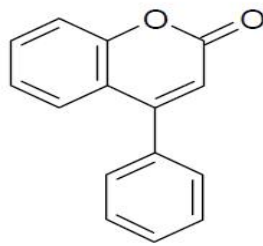
1.1 .Kumarin türevleri

Kumarin türevleri başlıca 6 sınıfta incelenebilir:

1. Benzen halkası üzerinde süstitüent taşıyan kumarinler



2. Piron halkası üzerinde süstitüent taşıyan kumarinler

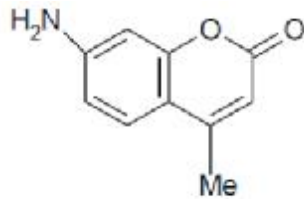


4-Fenilkumarin

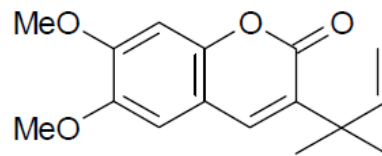


4-Metilkumarin

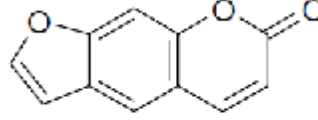
3. Hem benzen hem de piron halkası üzerinde süstitüent taşıyan kumarinler



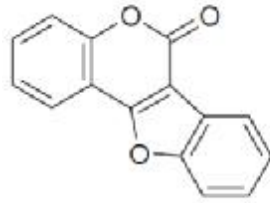
7-Amino-4-metilkumarin



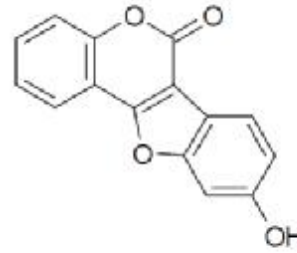
Ratakultin

4. Benzen halkasına halkalı yapıların kondanzasyonu ile meydana gelen kumarinler

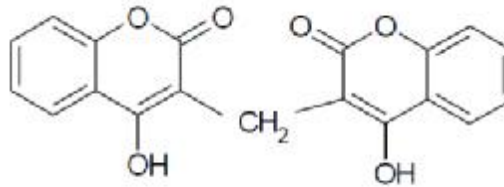
Pisoralen

5. Piron halkasına halkalı yapıların kondanzasyonu ile meydana gelen kumarinler

Kumestan



Kumestrol

6. Dimer kumarinler

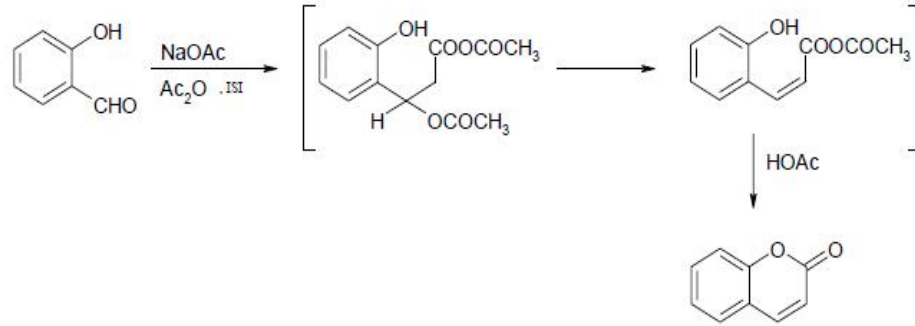
Bishidroksikumarin(Dikumarol)

1.2. Kumarin ve türevlerinin sentezi

Doğal yollarla eldesi büyük oranda tonka fasülyesinden sağlanırken, sentetik olarak laboratuvar koşullarında farklı yollarla sentezlenebilmektedir.

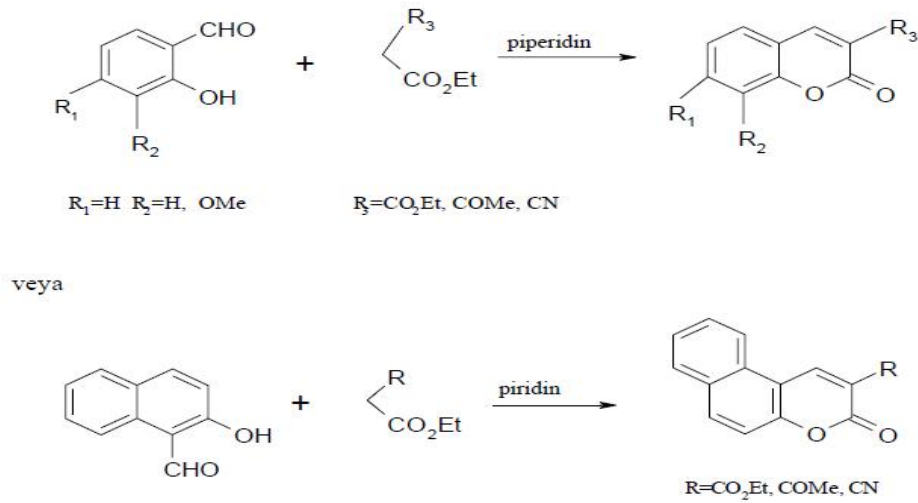
1.2.1. Perkin reaksiyonu ile kumarin sentezi

W.H.Perkin, salisilaldehiti asetik anhidrit ve kuru sodyum asetat ile ısıtarak kumarini(2H-1-benzo-piran-2-on) ilk kez sentezlemiştir.



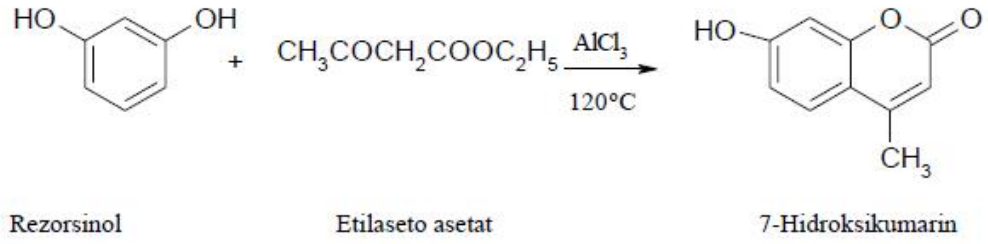
1.2.2. Knoevenagel Kondenzasyonu ile Kumarin Sentezi

2-Hidroksibenzaldehit ve türevlerinin etilasetoasetat gibi, reaktif metilen grubu bulunduran bileşiklerle piridin veya piperidin gibi organik bazların varlığında alkol çözeltisinde ısıtılması ile kumarin bileşikleri sentezlenmektedir



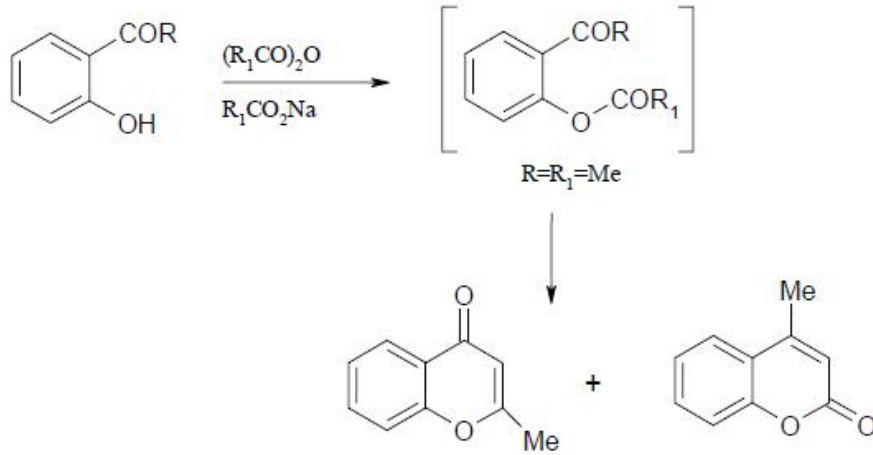
1.2.3. Pechmann-Duisberg Reaksiyonu ile Kumarin Sentezi

Bu reaksiyonda kumarin türevleri, fenollerin asetoasetik ester gibi 3-ketonik esterlerle sülfürik asit varlığında 100-120 °C de ısıtılmalarıyla sentezlenmektedir. Bu reaksiyon hem aromatik halkada hem de piron halkasında sübstitüent bulunan kumarinlerin sentezinde kullanılmaktadır.



1.2.4. o-Hidroksiarilketondan Kumarin Sentezi

Bu yöntem Allan-Robinson ya da Kostanecki-Robinson reaksiyonu olarak da bilinir. o-Hidroksiarilketon sıcakta asitanhidrit ve bu asidin sodyum tuzu ile reaksiyona girmektedir.



1.3. Kumarin ve türevlerinin kullanım alanları

Biyoloji,tıp,endüstri,botanik ve kimya alanlarında önemli rollerinden dolayı geniş bir kullanım alanına sahiptirler.

1.3.1. Tıp ve Biyoloji Alanında

Çok yönlülüklerinden dolayı ilaç endüstrisinde antibiyotik, antiviral, antimikrobiyot ve antikoagulant ajan olarak ve biyolojik sistemlerde pH indikatörü olarak ve bunun yanı sıra tıp biliminde kullanılmaktadır. Farmasötik alanda yapılan çalışmalar ana ilaca bir metalin bağlanması sonucunda metal kompleksin ana ilaca göre daha yüksek bir aktiviteye sahip olduğunu yani iyileştirici etkisinin daha fazla olduğunu kanıtlamıştır. Bu çalışmalar metal bağlanmış kumarin bileşiklerinin elde edilmesinde teşvik edici olmuştur (Karaliota, 2000, Georgieva, 2010).

Kumarinin önemli bir türevi olan 4-Hidroksikumarin ise K vitamininin antagonisti olan warfarin ve dikumarolun öncül maddesidir (A.Bye 1970). Aminometilkumarin-asetik asit (AMCA) floresan özelliğindedir, antikorların belirlenmesinde ve lektinlerin boyanmasında kullanılmaktadır. Tıpta kanın pıhtılaşmasını önlemesi sebebiyle kullanılırken, kumarin türevleri asetilkolinesterlerini inhibe ederek ve beyindeki asetilkolin miktarını artırarak öğrenme ve anlama hafıza fonksiyonları ile bağlantılı hastalıkların (Alzheimer ve Parkinson gibi hastalıklar) tedavilerinde kullanılabilmektedirler (Zhou, 2010). 7-Hidroksikumarinden türeyen bileşikler florogenik enzimler için substrat olarak kullanılır.

1.3.2 Endüstri Alanında

Duyarlaştırıcı olarak fototerapi için, kimya endüstrisinde optik beyazlaştırıcı ve lazer boyası olarak kullanılır (Karaliota, 2000, Georgieva, 2010). Çeşitli uygulamalarda gösterdiği yararlarından dolayı organik floresans boyalarda önemli bir sınıf oluşturmaktadırlar. Işığa karşı gösterdikleri kararlılıkları floresans boyalar içerisinde az rastlanan bir özelliktir ve optik parlaklık özellikleri ile polyester, poliamid ve polivinil klorür sektörlerinde kullanılabilmektedirler.

İlk ilgi duyulan tarafları fotokimyasal ve fotofiziksel özellikleridir ve en çok bilinen örneği görünür bölgede ayarlanabilen dalga boyu emisyonu gösteren 7-amino

kumarin bileşiğidir. 7-amino kumarinlerin emisyon göstermesi rezonans yapısından kaynaklanan düşük singlet uyarılmasından meydana geldiği düşünülmektedir.

Kumarinler hoş kokulu olmaları nedeniyle parfüm sanayinde koku verici olarak kullanılmaktadırlar. Aynı zamanda hoş kokularından dolayı hoş gitmeyen kokuları maskeleyen amacıyla da haricen kullanılmaktadır (Guenther, 1975). 3,4-Dihidroksi kumarin başlıca parfümeri endüstrisinde kullanılır. Gıda sanayiinde yine hoş kokusu nedeniyle bir dönem kullanılmış olsa da, hayvanlar üzerinde yapılan araştırmalarda toksik özelliği bulunduğundan dolayı, bu alanda kullanılmasından vazgeçilmiştir (İ. Başaran, 2007).

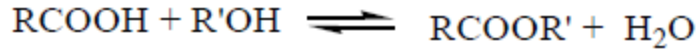
7-Hidroksi kumarin güneş koruyucusu, tekstil sektöründe optik ağartıcı olarak kullanılır. Bakır ve kalsiyum gibi metal iyonları için floresans gösterge olarak kullanılır ve aynı zamanda pH 6,5-8,9 aralığında pH indikatörü olarak hareket eder (H.R.Barton, 1999).

Fotoğrafik tasarımlarda veya parlak püskürtmeli lazer boyaları olarak kullanım alanı bulurlarken, asidikromik renklendirici özellik gösteren kumarin türevleri de bulunmaktadır.

Kumarinler; bilim ve teknolojinin farklı alanlarında kullanılan, dye bileşikleri ailesindedir. Optik uyarılma sonucu aminodan karbonil gruplarına elektron transfer ettikleri bilinir. 7-amino kumarin türevlerinin mavi-yeşil bölgede spektral emisyon özelliği vardır. Dye lazerlerin dalga boyunu ayarlama, sentetik ipliklerin boyanmasında, Kumarin türevleri non-lineer optiklerde, kumarinli polimerlerde, sürekli dalga modülasyonu için elektrooptik materyallerde, diyot lazerlerin frekanslarını artırmada ve fotorefraktif materyallerde, kromotografi de belirteç olarak, protein çalışmalarında biyolojik alanda kullanılır. Kumarinlerin türevlerinin bu kadar fazla alanda kullanılmasının sebebi, antrasen ve pyren aromatik halka sistemlerinden farklı halka yapılarına sahip oldukları için farklı absorpsiyon ve emisyon özelliklerine sahip olmalarıdır (Kozyra, 2002; Christie and Lui, 1999; Nenkowich et.al.1997.)

1.4. Esterleşme

Karboksilik asitler alkollerle tepkimeye girerek, esterleşme olarak bilinen bir kondensasyon tepkimesi üzerinden esterleri verirler.



Esterleşme tepkimeleri asit katalizlidir. Bu süreç kuvvetli asitlerin yokluğunda oldukça yavaş gerçekleşir, fakat bir asit ve bir alkol az miktarda derişik sülfürik asit veya hidrojen klorür varlığında geri soğutucu altında kaynatıldığında birkaç saat içinde dengeye ulaşır. Karboksilik asitlerden esterlerin elde edilmesi bir denge reaksiyonu olduğundan, verimliliği çok düşüktür. Oluşan ester miktarı dengenin yönüne bağlıdır. Bu bakımdan karboksilik asit veya alkolün daha fazlasını kullanmak ürünün verimini artırır.

Yüksek verim sağlamak için reaksiyon ürünleri içerisindeki suyun uzaklaştırılması gerekmektedir, bunun içinde dört farklı yöntem uygulanmaktadır.

- 1) Reaktantlardan birinin aşırısının eklenmesi,
- 2) Ester ya da suyun destilasyonla ayrıştırılması,
- 3) Suyun azeotropik destilasyonla ayrıştırılması,
- 4) Kurutucu madde kullanılarak suyun uzaklaştırılması gerekir.

1.4.1 Asit Katalizli Esterleşme Reaksiyonu

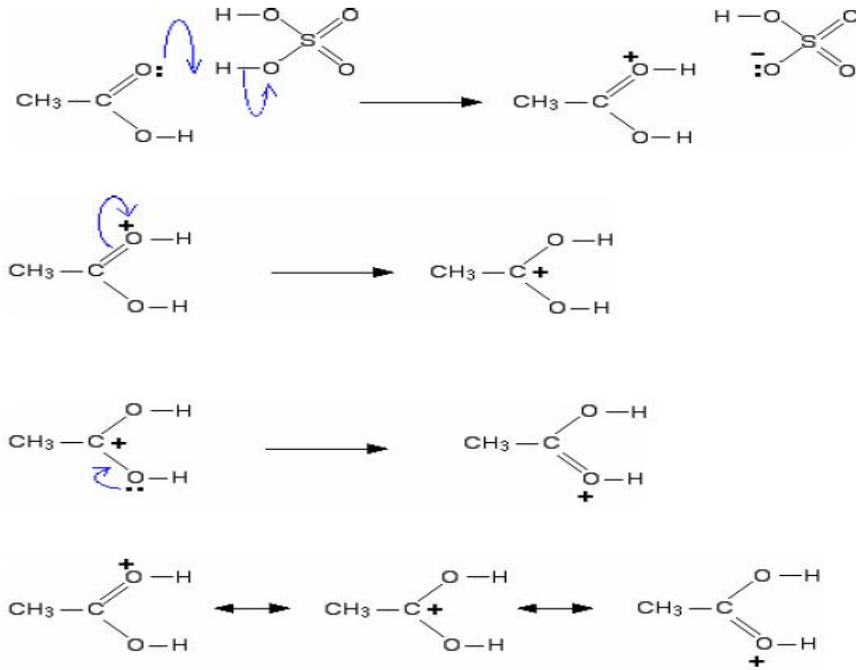
Esterleşme için en popüler metotlardan biri asit katalizör olduğundan bu konuda çok sayıda makale mevcuttur. Bu maddeler asite dayanıklı olduğunda, bu reaksiyon genellikle HCl, HBr, H₂SO₄, NaHSO₄, ClSO₃H, NH₂SO₃H, HPO₄, HBF₄, AcOH, kafursulfonik asit vb. Bronsted asitleri varlığında gerçekleştirilir. İstenilen reaksiyonu tetiklemek için asitlik yeterince yüksek olmadığında asit bir aktifleştirici ile kombine edilir. Normal şartlar altında, fenollerin alifatik ve aromatik karboksilik asitlerle zor şekilde gerçekleşen esterleşmesi H₂SO₄ ve H₃BO₃'ün kombinasyonu ile katalizlenebilir.

Bazı reaktif asitler katalizör gerektirmemesine rağmen; sülfürik asit en genel kullanılan katalizörlerdir.

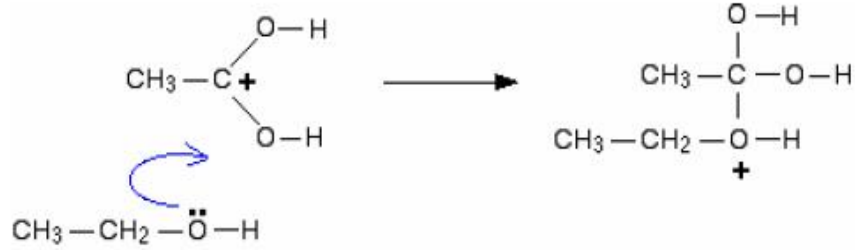
Lewis asitleri asit katalizörün bir diğer önemli sınıfıdır. Genellikle Lewis asitleri Bronsted Asitlerden daha ılımlıdır, daha önemlidir. $\text{BF}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ kompleksinin GLC analizlerinden önce basit karboksilik asitlerin metil esterlerine dönüşümlerinde kullanıldığı bilindiğinden beri $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ esterleşme katalizörü olarak kullanılan en eski Lewis asitidir.

Asit Katalizli Esterleşme Tepkimesi için Mekanizma:

1.Basamak: Karboksilik asitin protonlanması



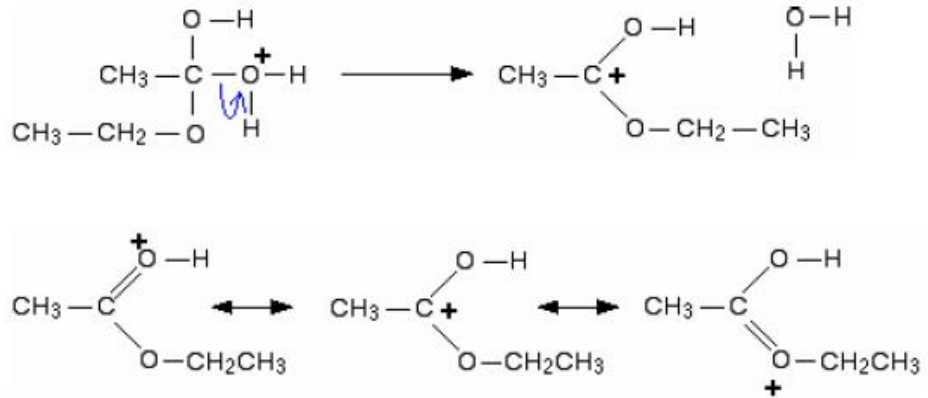
2. Basamak: Protonlanmış aside alkolün nükleofilik atığı; tetrahedral ara ürünün oluşması

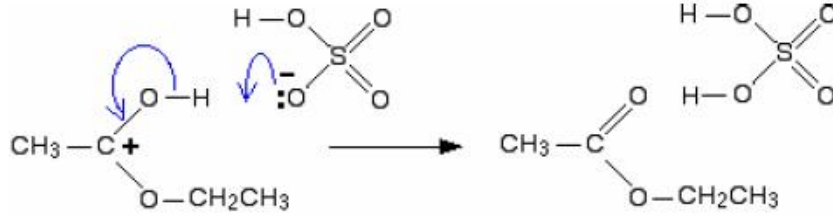


3. Basamak: Tetrahedral ara ürünün protonlanması



4. Basamak: Protonlanmış esterden H₂O uzaklaştırılması



5. Basamak: Deprotonlanma ile ester oluşumu**1.5. UV Etkileşimleri**

Bir molekül tarafından UV ışımının soğurulması, elektronik uyarılmaya yol açar ve bir elektron düşük enerjili bir elektronik düzeyden daha yüksek enerjili bir düzeye geçer. En olası uyarılma, ani temel düzeyden uyarılmış düzeye geçiş, basitçe en düşük enerjili boş bir molekül yörüngesinden, en yüksek enerjili dolu bir molekül yörüngesine geçişe karşılık gelir. Fakat, her bir elektronik düzeye titreşme düzeyleri ve her bir titreşme düzeyine dönme düzeyleri karşılık geldiğinden, elektronik uyarma titreşme ve dönme uyarmasına da yol açar ve sonuçta ince bir mor ötesi soğurma çizgisi yerine, geniş bir mor ötesi soğurma bandı elde edilir. Bu durum özellikle bileşiklerin polar çözeltilerinde gözlenir (Erdik E., 1998).

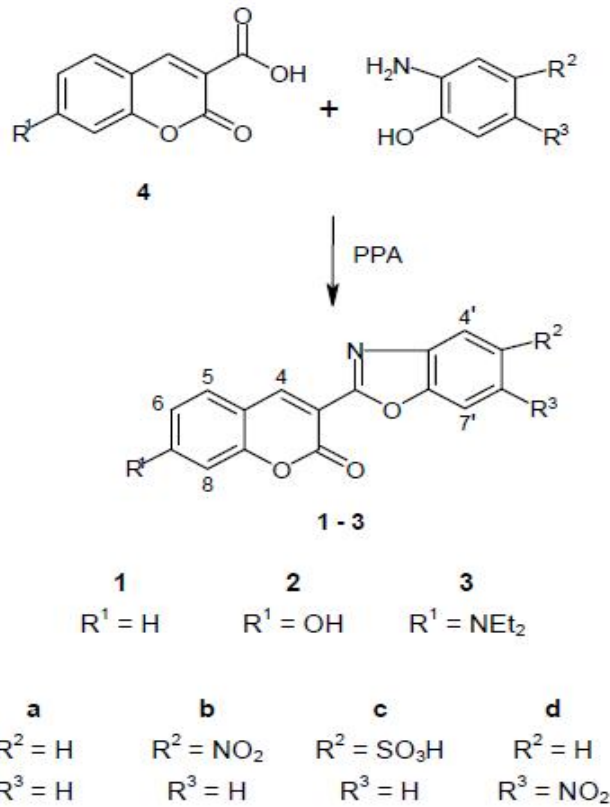
Mor ötesi ışınması, her ne kadar bir elektronun temel düzeyden uyarılmış düzeye çıkmasıyla soğuruluyorsa da, soğurulan ışımının dalga boyu, atomların bağlanma türleri ile ilgilidir. Bağların türü, ani oluşma şekli ve enerjisi, temel ve uyarılmış düzeyler arasındaki enerjiyi belirleyeceğinden, mor ötesi soğurmasına yol açan elektronik uyarmanın enerjisi, elektronlardan çok bu elektronları içeren atom gruplarının özelliğine bağlıdır. Organik maddelerin UV-Görünür bölge ışınlarını absorplamasıyla e^- geçişleri genellikle Π , σ ve n elektronlarında olur. 185 nm'den büyük dalga boyu bölgesinde absorpsiyon yapan fonksiyonel gruplara *kromofor* denir. Görünür bölge ışığının molekül tarafından soğurulmasından ileri gelen absorbans şiddeti molekül yapısına bağlıdır. Oksokrom, kromofor üzerinde soğurmanın dalga boyunu veya şiddetini değiştiren substituent olarak tanımlanır;

oksokrom, gerçekte 200 nm'den daha yüksekte soğurma yapmayan bir fonksiyonlu gruptur. Oksokromlar, alkil grupları ve hidroksi, alkoksi, amino, halojen gibi heteroatomlu substituentlerdir. Aromatik halkaya bağlı bulunan oksokrom gruplardaki ortaklanmamış elektron çiftleri aromatik halkadaki elektron bulutu ile etkileşerek ışık absorpsiyon şiddetinde artışa neden olur (Çetinkol T., 2010). Soğurmanın oksokromun varlığından daha yüksek dalga boyuna kaymasına *kırmızıya kayma (batokromik etki)* ve daha düşük dalga boyuna kaymasına *maviye kayma (hipsokromik etki)* denir. Soğurmanın şiddetinin artması, *hiperkromik etki*; azalması *hipokromik etki* olarak bilinir. Kromizm belirli etkenlerle (sıcaklık, çözücü, pH vb.) renkte oluşan tersinir değişiktir. İnorganik ve organik bileşikler, iletken polimerler ve farklı mekanizmadan kaynaklanan özellikler içeren birçok madde kromiktir (Erdik E., 1998).

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

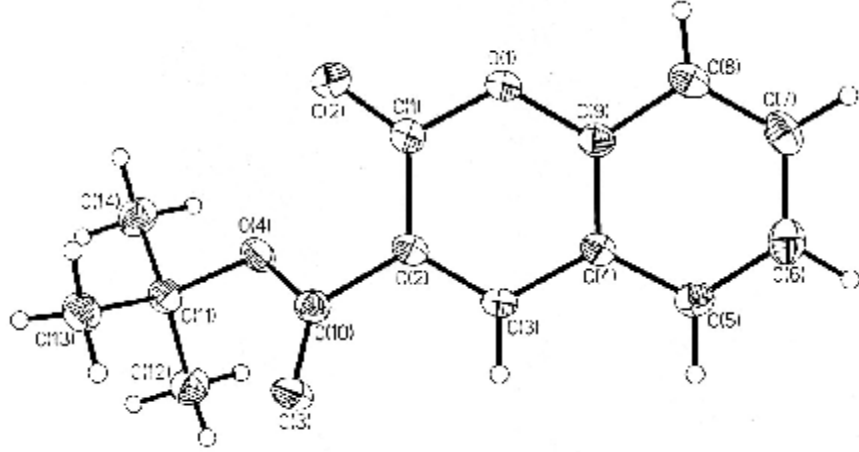
2.1. Kumarin Türevlerinin Sentezi ile İlgili Çalışmalar

P. Coelho ve ark., 2002, çeşitli aminofenol türevleri ile 3 farklı kumarin-3-karboksilik asit türevinden yola çıkarak 12 tane literatürde yer almayan kumarin türevi sentezlenmiş ve spektroskopik metodlar ile yapı aydınlatması yapmışlardır. Elde edilen bu bileşiklerin etanol içerisindeki absorpsiyon ve floresans spektrumları incelenmiş ve bu bileşiklerin pratik uygulamalarda kullanım için umut verici olduklarını sonuç olarak belirtmişlerdir.



Şekil 2.1. Kumarin-3-karboksilik asit türevinden çıkılarak elde edilen farklı aminofenol türevleri için kullanılan sentez tepkimeleri.

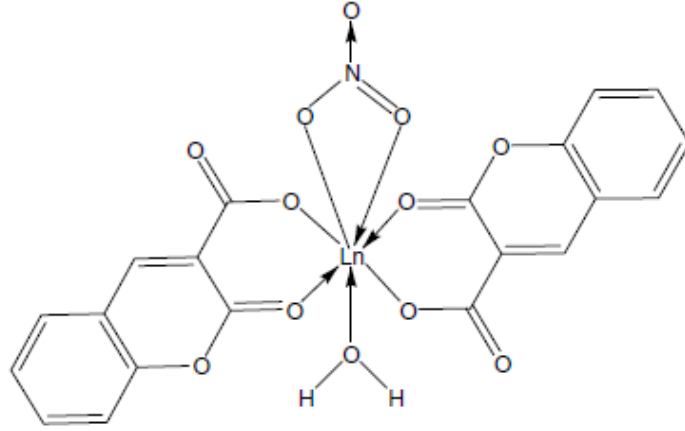
I.Yavari ve ark., 2005, ter-büt-izosiyanad ile di-ter-bütül-asetilendikarboksilat, hidroksi benzaldehitin tepkimesinden ter-bütül-kumarin-3-karboksilat bileşiğini elde etmişler ve yapısını tek kristal X-ray analizi ile aydınlatmışlardır.



Şekil 2.2. Sentezlenen ter-bütül-kumarin-3-karboksilat bileşiğinin kristal yapısı.

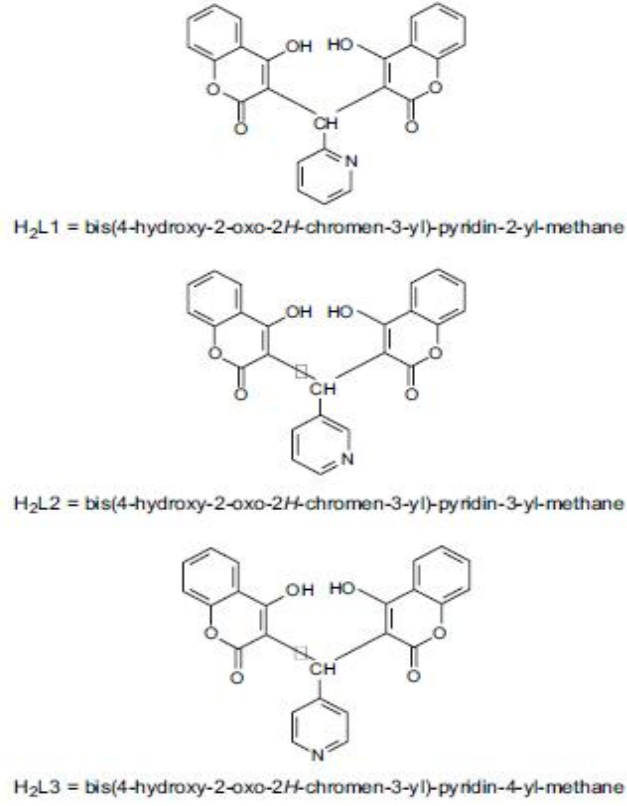
2.2. Kumarin Türevlerinin Metal Kompleksleri İle İlgili Çalışmalar

I.Kostova ve ark., 2006, kumarin-3-karboksilik asit(HCCA) ligandını kullanarak Ce(III), La(III), Nd(III) metallerinin nitrat tuzları ile etanol içerisinde $\text{Ln}(\text{CCA})_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ bileşiklerini sentezlemişler ve elde edilen bileşiğin yapısını Elementel analiz, FT-IR, Raman metodları ile aydınlatmışlardır. Yapı aydınlatmaları sonucunda CCA^- ligandının metal iyonlarına karbonil ve karboksil oksijenleri üzerinden bağlandığını rapor etmişlerdir. Bu çalışmada elde edilen metal komplekslerinin sitotoksik aktivitesi test edilmiştir ve metal komplekslerinin metal tuzlarına göre daha yüksek bir sitotoksik etkiye sahip olduğu belirlenmiştir.

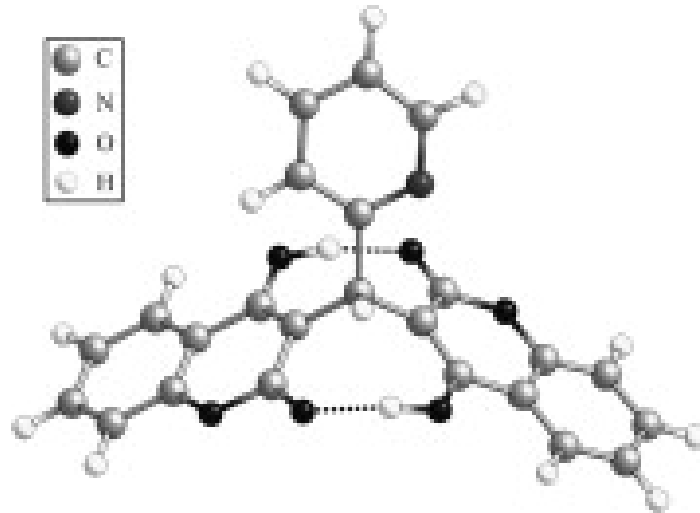


Şekil.2.3. Lantan Kompleksleri için yapı formülü.

I.Kostova ve ark., 2007, bis(4-hidroksi-2-oxo-2H-kromen-2-yl-metan(H_2L1), bis(4-hidroksi-2-oxo-2H-kromen-3-yl-metan(H_2L2), bis(4-hidroksi-2-oxo-2H-kromen-4-yl-metan(H_2L3), bis-kumarin türevleri olan bu üç ligandı kullanarak Ce(III) metalinin komplekslerini sentezlemişler ve elde edilen bileşiklerin yapısını Elementel analiz, FT-IR, Raman, 1H -NMR, ^{13}C -NMR metodlarıyla aydınlatmışlardır. Yapı aydınlatmaları sonucunda metalin ligandlara deprotonlanmış hidroksil grupları üzerinden bağlandığını belirlemişlerdir. Elde edilen bis-kumarin metal komplekslerinin sitotoksik aktiviteye sahip olduğunu, antitümör etkisi gösterdiğini ve kompleksin etkisinin, liganda göre daha yüksek olduğunu rapor etmişlerdir.

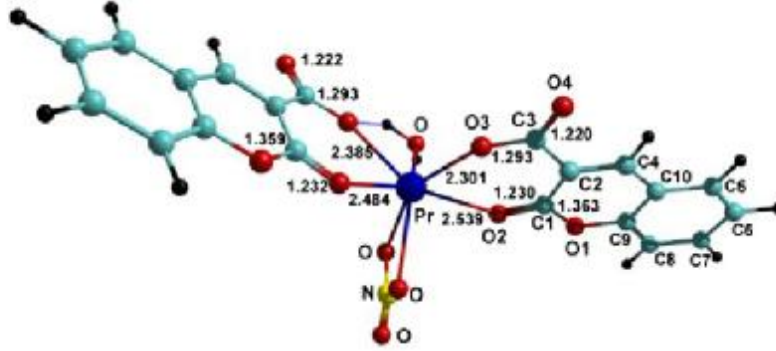


Şekil.2.4. Çalışmada Ligand olarak kullanılan Bis-kumarin türevlerinin yapıları.

Şekil.2.5. Sentezlenen Ce(L)(OH)H₂O bileşiğinin yapısı.

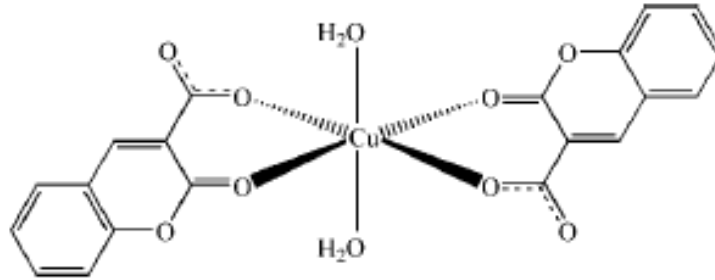
I.Georgieva ve ark., 2010, kumarin-3-karboksilik asit ligandını kullanarak Pr(III) metali ile Pr(CCA)₂(NO₃)(H₂O) bileşiğini sentezlemişler ve elde edilen bileşiğin yapısını elementel analiz, FT-IR, Raman ve NMR metodları ile

aydınlatmışlardır.Yapı aydınlatmaları sonucunda iki dişli ligand olan kumarin-3-karboksilik asitin Pr(III) metaline deprotonlanmış karboksil oksijeni ve karbonil oksijeni üzerinden bağlandığını rapor etmişlerdir.

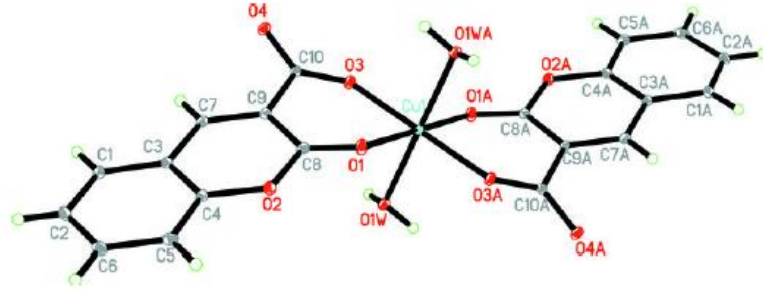


Şekil 2.6. Sentezlenen $\text{Pr}(\text{CCA})_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ bileşiğinin yapısı.

Y. Cui ve ark., 2011, kumarin-3-karboksilik asiti ligand olarak kullanarak Cu(II) metali ile $[\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_5\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksini sentezlemişlerdir. Elde edilen kompleks X-Ray analizine uygun yapıda kristal şeklindedir.



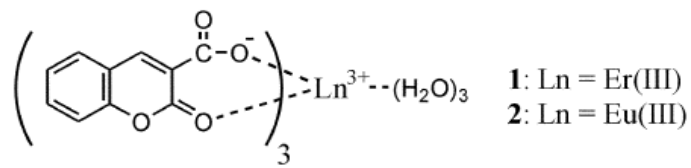
Şekil 2.7. Sentezlenen $[\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_5\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğinin yapısı.



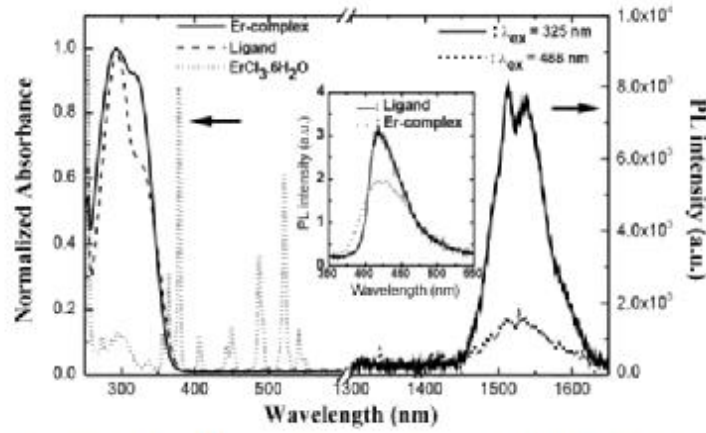
Şekil 2.8. Sentezlenen $[\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_5\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kristal yapısı.

2.3. UV İle Etkileşimleri İle İlgili Çalışmalar

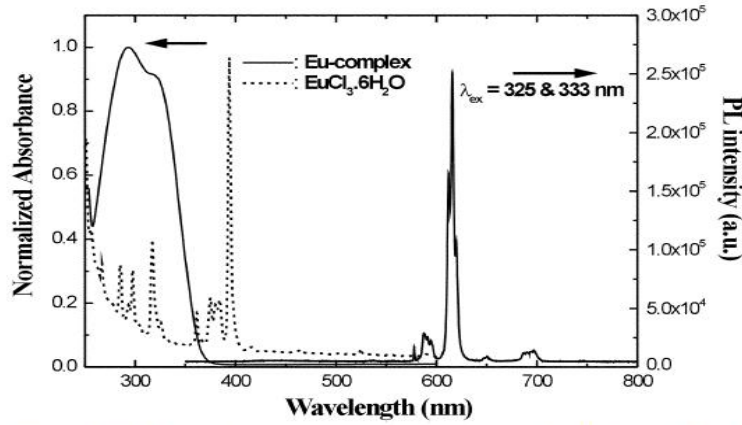
S.G. Roh ve ark., 2004, kumarin-3-karboksilik asiti(HCCA) ligandını kullanarak Er(III) ve Eu(III) metalleri ile $\text{Er}(\text{CCA})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ ile $\text{Eu}(\text{CCA})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ komplekslerini sentezlemişlerdir. Elde edilen bileşiklerin yapıları elementel analiz, FT-IR, NMR, TGA ve UV spektrometre metodları ile aydınlatılmıştır. Metal iyonları ile metal komplekslerinin absorpsiyon ve emisyon bandları karşılaştırılmıştır ve metal iyonlarının kompleks içerisinde ligandan etkilenmediği sonucuna varmışlardır.



Şekil.2.9. Sentezlenen Ln^{+3} komplekslerinin yapısı.

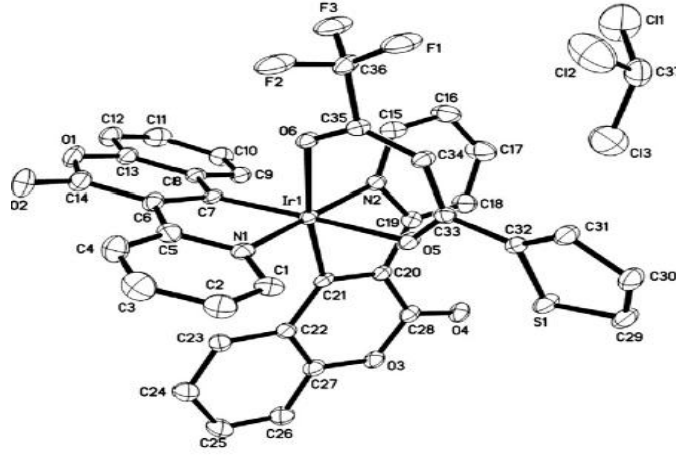


Şekil 2.10. ErCl₃.6H₂O metal tuzunun, HCCA ligandının ve Er-HCCA kompleksinin UV spektrumları.

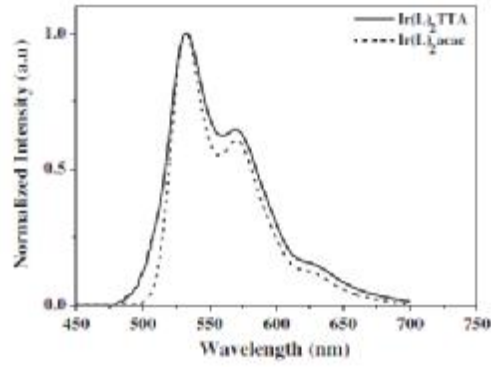


Şekil 2.11. EuCl₃.6H₂O metal tuzunun ve Eu-HCCA kompleksinin UV spektrumları.

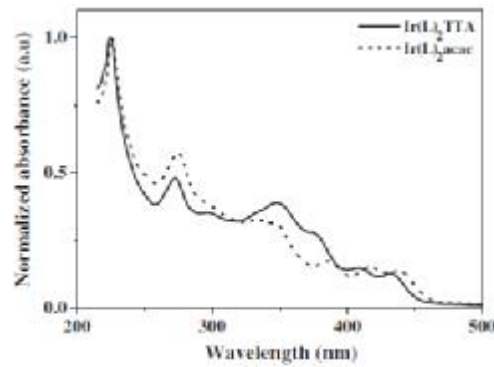
T. Yu ve ark., 2010, 3-(pyridin-2-il)kumarin(L) ligandı ile asetilasetonat(acac) ve tenoltriflorasetonat(TTA) yardımcı ligandlarını kullanarak Ir (III) metalinin [Ir(L)₂(TTA)] ile [Ir(L)₂(acac)] bileşiklerini sentezlemişlerdir. Elementel analiz, ¹H NMR, FT-IR ve UV-Vis absorpsiyon spektroskopisi metodları ile yapı aydınlatmasını yoğun yeşil ışın yaydığı ve ışık yayımlayıcı diyotların yapımında kullanılmasının uygun olduğu belirlenmiştir.



Şekil.2.12. Sentezlenen $\text{Ir}(\text{L})_2(\text{TTA})\cdot\text{CHCl}_3$ bileşiğinin yapısı.



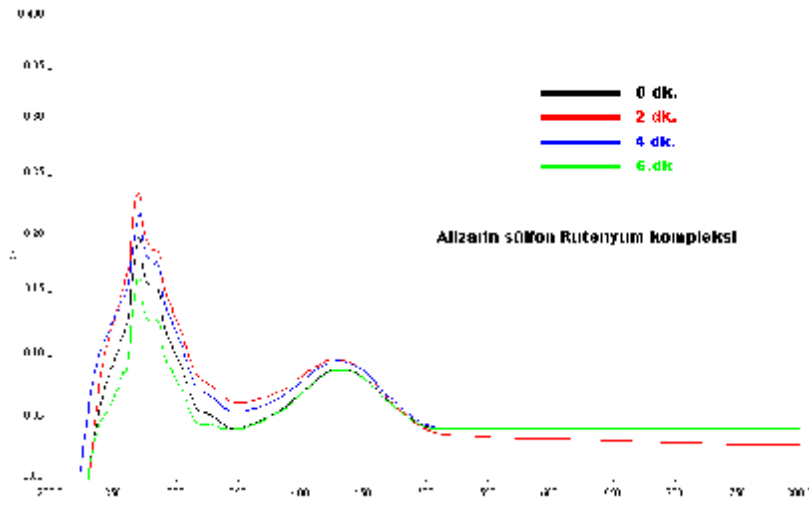
Şekil.2.13. Sentezlenen $\text{Ir}(\text{L})_2\text{TTA}$ ve $\text{Ir}(\text{L})_2\text{acac}$ bileşiklerinin emisyon spektrumları.



Şekil.2.14. Sentezlenen $\text{Ir}(\text{L})_2\text{TTA}$ ve $\text{Ir}(\text{L})_2\text{acac}$ bileşiklerinin absorpsiyon spektrumları.

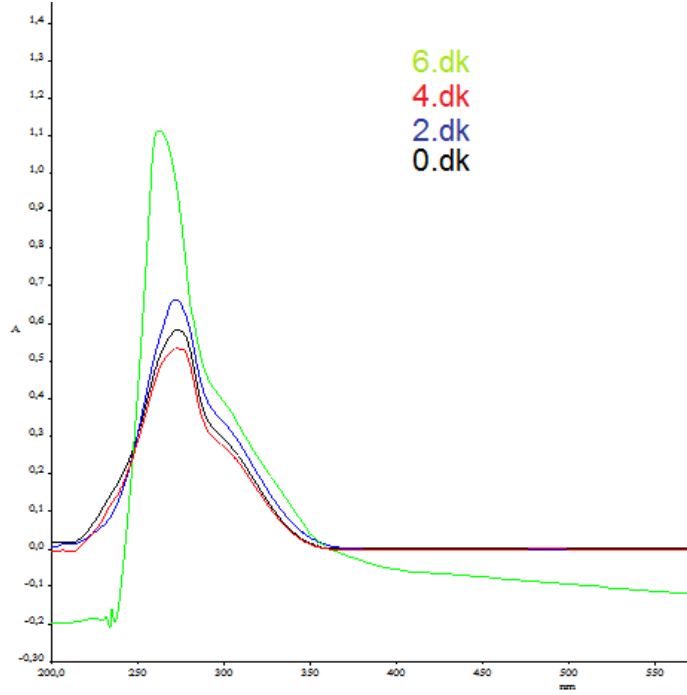
Yıldız E. ve Bozkurt G., 2009, Alizarin ve alizarin sülfonik asit sodyum tuzunun $\text{Ru}(\text{III})$ metal komplekslerini sentezlemişlerdir. Sentezlenen komplekslerin

etil asetat içindeki çözeltilerinin 0,2,4,6 dk. zaman aralıklarında UV ışığı ile etkileşiminden sonra absorbansta ve dalgaboyunda meydana gelen değişimleri incelemiştir. Antrakinon türevlerinin UV ışığına duyarlı olduğunu belirlemiştir. Sentezlenen komplekslerin ligandlardan daha fazla UV ışığı absorbladığını, UV etkileşiminden sonra dalga boyunda bir değişiklik olmaması sonucu bileşiklerin fotokromik özelliğe sahip olmadığını ancak UV-absorplayıcı olarak kullanım alanı bulunabileceğini rapor etmişlerdir.

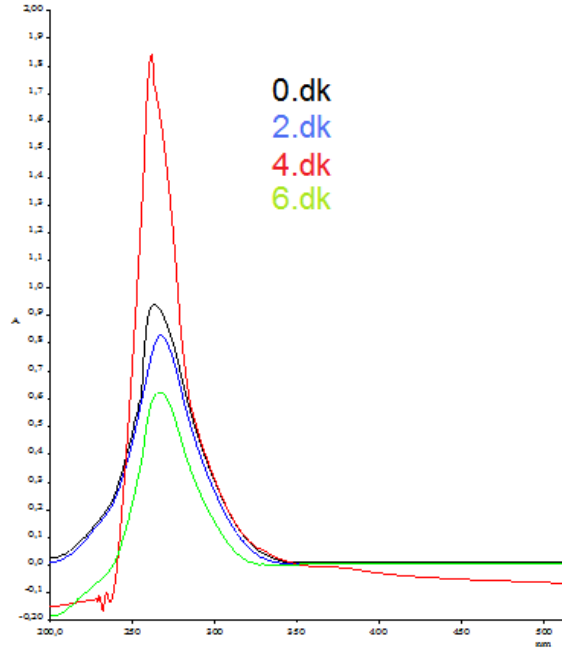


Şekil.2.15. Ru(III) Kompleksinin 200-600 nm'deki UV Absorpsiyonu .

G. Yağ, 2011, ONO tipi (2,6-piridindikarboksilik asit) ve ON tipi (2,3-piridindikarboksilik asit) pincer ligandları kullanılarak hidrotermal yöntem ile Fe (III), Co (III) ve Ni (II) metallerini kullanarak $Fe(C_7H_3NO_4)_2(H_2O)$, $Ni_2(C_7H_3NO_4)_2(H_2O)_5 \cdot 2H_2O$, $Ni(C_7H_4NO_4)_2 \cdot H_2O$, $Co(C_6H_4NO_2)_3 \cdot H_2O$ bileşiklerini sentezlemiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları FT-IR, AAS, UV-vis, TG/DTA, manyetik duyarlılık ve elementel analiz yöntemleri ile aydınlatılmıştır. Sentezlenen metal komplekslerinin DMSO içinde uygun çözeltileri hazırlayıp, çözeltileri 365 nm de 0,2,4,6 dk. zaman aralıklarında UV ışığına maruz bırakmıştır. komplekslerin UV absorplayıcı özelliğe sahip olduğunu çalışmasında rapor etmiştir.



Şekil.2.16. $\text{Fe}(\text{C}_7\text{H}_3\text{NO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})$ bileşiğinin UV ile etkileşim spektrumu.



Şekil.2.17. $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin UV ile etkileşim spektrumu.

3. MATERYAL VE METOD

3. 1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasallar

Bu çalışmanın yürütülmesi boyunca kullanılan bütün kimyasallar, herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanılmıştır. Kullanılan kimyasallar, ticari kaynaklardan temin edilmiştir.

- § Kumarin-3-karboksilik asit (Aldrich), Ligand olarak
- § Etanol (Ligand sentezi için)
- § 1- propanol (Ligand sentezi için)
- § 1-bütanol (Ligand sentezi için)
- § Metanol (Çözücü olarak)
- § NaOH (Carlo Erba)

Metal komplekslerinin sentezinde

- § NiCl₂. 6H₂O (Fluka),
- § CuCl₂.6H₂O (Fluka)
- § CoCl₂. 6H₂O (Fluka) tuzları kullanılmıştır.

3.1.2. Kullanılan Cihazlar

Etüv; Elektromag M 420 P

FT-IR Spektrometre Cihazı; Perkin-Elmer RX-1

Manyetik Duyarlılık; Sherwood Scientific MK-I

Isıtıcı- karıştırıcı; VELP

Atomik Absorpsiyon Cihazı; Perkin Elmer Analist-400

Elemental Analiz; İnönü Üni. Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi

UV Lambası ; UVGL 58, Handheld 365 nm

UV-vis Spektrometre Cihazı; Perkin-Elmer Lambda

Erime Noktası Tayini Cihazı; GALLENKAMP

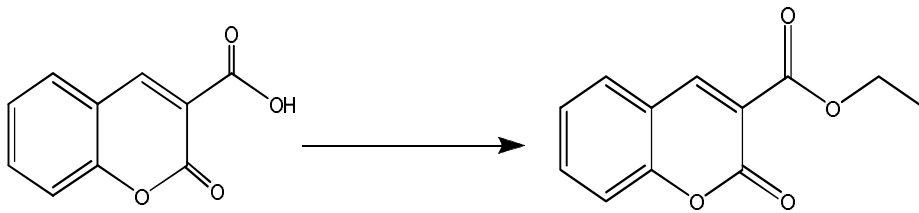
3.2. Metod

3.2.1. Ligand sentezleri

Bu çalışmada asit katalizli esterleşme reaksiyonu ile etil alkol, propil alkol ve bütül alkolün ayrı ayrı kumarin-3-karboksilik asit ile tepkimesi sonucunda üç farklı ester bileşiği elde edilmiştir. Kullanılan yöntemde tepkimenin daha hızlı ve verimin daha iyi olması amacı ile $Fe_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O / H_2SO_4$ bileşimi katalizör olarak kullanılmıştır (Qi-hai Xu, 2001).

3.2.1.1 Kumarin-3-karboksi etil ester sentezi (L1)

Kumarin-3-karboksilik asit (5 mmol, 0,95g) etil alkolde (25 mL) çözüldü ve reaksiyon karışımına katalizör olarak 4 damla H_2SO_4 ile 0,02 g $Fe_2(SO_4)_3$ ilave edildi. 4 saat boyunca geri soğutucu altında karıştırıldı. Tepkime tamamlandıktan sonra etil alkolün fazlası destile edildi. Oda sıcaklığına soğutulan karışım eter ile ekstrakte edilip, buz banyosunda kristallendirildi. Reaksiyon sonucunda 0,482 g beyaz renkli kristaller % 44 verimle elde edildi.



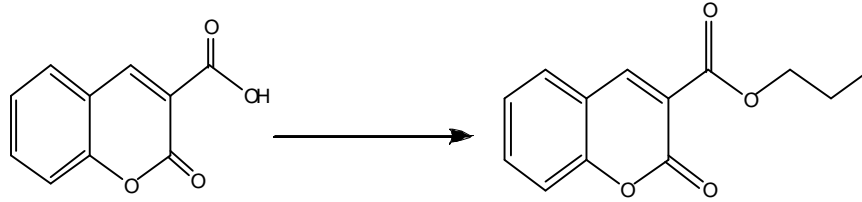
Şekil 3.1. Kumarin-3-karboksi etil ester (L1) sentezi

E.N: 92-93 ° C

IR (KBr pelet, cm^{-1}): 1742,1626 cm^{-1} v (C=O) 1256 cm^{-1} v (C-O)

3.2.1.2 Kumarin-3-karboksi propil ester sentezi (L2)

Kumarin-3-karboksilik asit (5 mmol, 0,95 g) propil alkolde (25 mL) çözüldü ve reaksiyon karışımına katalizör olarak 4 damla H_2SO_4 ile 0,02 g $Fe_2(SO_4)_3$ ilave edildi. 4 saat boyunca geri soğutucu altında karıştırıldı. Tepkime tamamlandıktan sonra etil alkolün fazlası destile edildi. Oda sıcaklığına soğutulan karışım eter ile ekstrakte edilip, buz banyosunda kristallendirildi. Reaksiyon sonucunda 0,65 g sarı kristal % 56 verimle elde edildi.



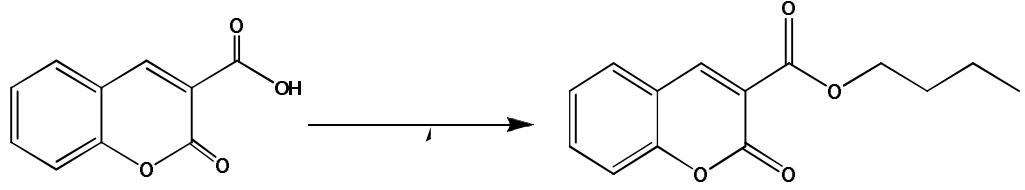
Şekil.3.2. Kumarin-3-karboksi-propil ester (L2) sentezi

E.N: 74-76 °C

IR (KBr pelet, cm^{-1}): 1759,1606 cm^{-1} v (C=O) 1211 cm^{-1} v (C-O)

3.2.1.3 Kumarin-3-karboksi bütül ester sentezi (L3)

Kumarin-3-karboksilik asit (5 mmol, 0,95 g) etil alkolde (25 mL) çözüldü ve reaksiyon karışımına katalizör olarak 4 damla H_2SO_4 ile 0,02 g $Fe_2(SO_4)_3$ ilave edildi. 4 saat boyunca geri soğutucu altında karıştırılır. Tepkime tamamlandıktan sonra etil alkolün fazlası destile edildi. Oda sıcaklığına soğutulan karışım eter ile ekstrakte edilip, buz banyosunda kristallendirildi. Reaksiyon sonucunda 1,07 g açık kahve kristaller % 87 verimle elde edildi.



Şekil 3.3. Kumarin-3-karboksi-bütül ester sentezi (L3)

E.N: 70-73

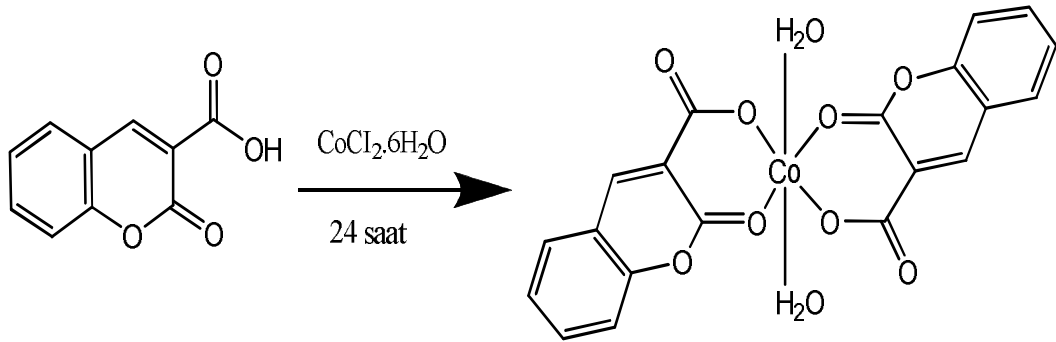
IR (KBr pelet, cm^{-1}): 1764 ,1617 cm^{-1} v (C=O) 1206 cm^{-1} v (C-O)

3.2.2. Metal Kompleks Sentezleri

L1, L2 ve L3 ligandları ile Ru(III) ve Cr(III) metallerinin kompleksleri sentezlenmeye çalışılmıştır ancak beklenen ürün elde edilememiştir. Bu nedenle çalışma M:L ; (1:2) mol oranında olacak şekilde, kumarin-3-karboksilik asit ligandı kullanılarak Co(II) , Ni (II) ve Cu (II) metal komplekslerin elde edilmesi amaçlı düzenlenmiştir.

3.2.2.1. diaqua-bis(kumarin-3-karboksilato) kobalt (II) (1) kompleksinin sentezi

Kumarin-3-karboksilik asit (2 mmol, 380 mg) metanol içerisinde yaklaşık 20-30 dk oda sıcaklığında karıştırılarak çözüldü. $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1 mmol, 238 mg) 10 ml metanolde çözülerek ve NaOH (2 mmol, 80 mg) 5 mL metanolde çözülerek ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı.Elde edilen ürün süzülde ve metanol ile yıkandı. Etüvde kurutuldu.



Şekil 3.4. diaqua-bis(kumarin-3-karboksilato) kobalt (II) (1) kompleksinin sentezi

AAS: % Co; Teorik 12,5; Deneysel 14,5

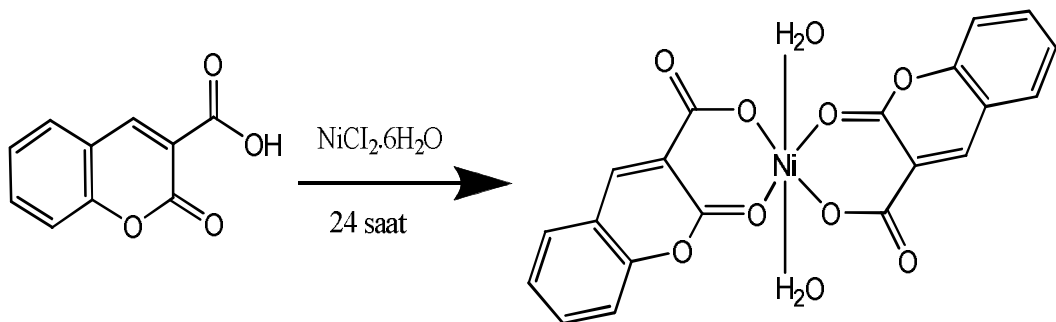
IR (KBr pelet, cm^{-1}): 1664 cm^{-1} v (C=O) ,465 cm^{-1} v (Co-O) , 3206 cm^{-1} v(O-H)-su

E.N: > 230, Manyetik süseptibilite: $\mu_s = 4.72$ B.M, UV-vis (DMSO-nm) :320,82

ϵ_{max} (L.mol $^{-1}\text{cm}^{-1}$): 1.8×10^4

3.2.2.2. diaqua-bis (kumarin-3-karboksilato)nikel(II) (2) kompleksinin sentezi

Kumarin-3-karboksilik asit (2 mmol, 380 mg) metanol içerisinde 20 dk oda sıcaklığında karıştırılarak çözüldü. $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1 mmol, 237 mg) 10 mL metanolde çözülerek ve NaOH (2 mmol,80 mg) 5 ml metanolde çözülerek ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Elde edilen açık yeşil ürün süzüldü ve metanol ile yıkandı. Etüvde kurutuldu.



Şekil 3.5. diaqua-bis (kumarin-3-karboksilato)nikel(II) (2) kompleksinin sentezi

AAS : % Ni Deneysel: 13.8 Teorik: 12.4

IR (KBr pelet, cm^{-1}): 1666 cm^{-1} v (C=O) ,479 cm^{-1} v (Ni-O) , 3206 cm^{-1} v(O-H)-su

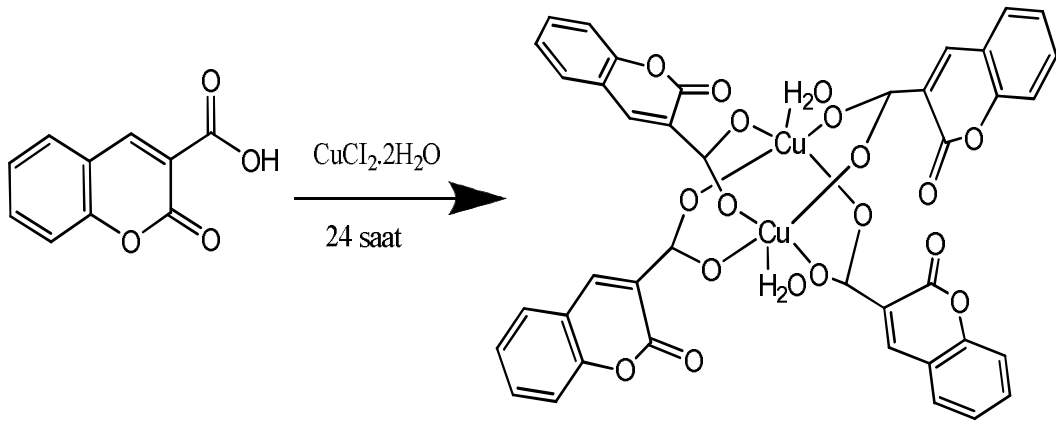
E.N: > 240

Manyetik süsseptibilite: $\mu_s = 2.86$ B.M , paramanyetik

UV-vis (DMSO-nm) : 296,7 ϵ_{max} (L.mol $^{-1}$ cm $^{-1}$): 1.02 $\times 10^4$

3.2.2.3. diaqua-tetra(kumarin-3-karboksilato) bakır (II) (3) kompleksinin sentezi

Kumarin-3-karboksilik asit (2 mmol, 380 mg) metanol içerisinde 20 dk oda sıcaklığında karıştırılarak çözüldü. $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1 mmol, 171 mg) 10 mL metanolde çözümlenerek ve NaOH (2 mmol, 80 mg) 5 ml metanolde çözümlenerek ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Elde edilen turkuaz renkli ürün süzülme ve metanol ile yıkandı. Etüvde kurutuldu.



Şekil 3.6. diaqua-tetra(kumarin-3-karboksilato) bakır (II) (3) kompleksinin sentezi

AAS : % Cu Deneysel: 15,1 Teorik:13,3

IR (KBr pelet, cm^{-1}): 1688 cm^{-1} v (C=O) , 460 cm^{-1} v (Cu-O) ,3182 cm^{-1} v(O-H)-su

E.N: > 250

Manyetik süsseptibilite: $\mu_s= 2,42$ B.M , paramanyetik

UV-vis (DMSO-nm) :296,53 ϵ_{max} (L.mol $^{-1}$ cm $^{-1}$): 2.7×10^5

3.2.3 Metal Komplekslerinin UV Etkileşimlerinin İncelenmesi

Sentezlenen metal komplekslerinin DMSO içinde uygun çözeltileri hazırlandı. Çözeltiler, 365 nm de 0,2,4,6 dk zaman aralıklarında UV ışığına maruz bırakıldı ve UV spektrumları alınarak gözlenen değişiklikler incelendi.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Sentezlenen ligandların ve metal komplekslerin karakterizasyonu FT-IR, UV-Vis, AAS, TG/DTA, ¹H-NMR, ¹³C-NMR , manyetik duyarlılık ve elementel analiz yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

4.1. Fiziksel Bulgular ve Karakterizasyon

Sentezlenen ligandların ve metal komplekslerinin erime noktaları, renkleri ve % verimleri Çizelge 4.1’de verilmiştir. Sentezi gerçekleştirilen tüm metal komplekslerinin erime noktaları 230 °C’nin üzerindedir. Yapılan çözünürlük testinde sentezlenen tüm maddelerin DMSO’da çözüldüğü tespit edilmiştir.

Sentezlenen bileşiklerin önerilen yapılarına ilişkin teorik ve deneysel değerler Çizelge 4.2.’de verilmiştir. Çizelgede, elementel analiz sonucunda bulunan C, H, yüzdelerinin ve AAS sonucunda bulunan metal yüzdelerinin, hesaplanan teorik değerlere uygun olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.1. Ligandların Fiziksel Özellikleri

Ligandlar	Verim (%)	Renk	Erime Noktası (°C)
L1	44	Beyaz	92-93
L2	56	Sarı	74-76
L3	87	Açık kahve	70-73

Çizelge 4.2. Metal Komplekslerinin Fiziksel Özellikleri

Kompleksler	Verim (%)	Renk	Erime Noktası (°C)	L/M
1	71	Açık kahve	>230	2/1
2	54	Açık yeşil	>240	2/1
3	34	Turkuaz	>250	2/1

Çizelge 4.3.Ligandların Önerilen Yapılarına İlişkin Teorik ve Deneysel Değerler

Ligandlar	Elementel Analiz			
	% D (Deneysel)		% T (Teorik)	
	% C		% H	
	% D	% T	% D	% T
L1	64,81	66,05	4,59	4,62
L2	65,78	67,23	5,06	5,21
L3	66,84	68,28	5,45	5,23

Çizelge 4.4. Metal Komplekslerinin Önerilen Yapılarına İlişkin Teorik ve Deneysel Değerler

Kompleksler	Elementel Analiz			
	% D (Deneysel)		% T (Teorik)	
	% C		% H	
	% D	% T	% D	% T
1	49,71	50,74	3,07	2,96
2	50,38	50,80	3,03	2,97
3	49,81	50,26	2,99	2,93

4.1.1 . FT-IR Spektrumlarının Değerlendirilmesi

Sentezlenen ligandların FT-IR spektrumları incelendiğinde başlangıç maddesi olan kumarin-3-karboksilik asitin IR spektrumunda görülen –COOH grubundan kaynaklanan pikin sentezlenen ligandlara ait IR spektrumunda bulunmaması önerilen yapıları doğrular niteliktedir.

1 nolu ligand (L1) için kullanılan kumarin-3-karboksilik asitin spektrumunda 3056-2781 cm^{-1} aralığında görülen pikler COOH grubundan kaynaklanan –OH gerilme pikidir (Ek-4). Esterleşme tepkimesi sonucunda elde edilen bileşikteki C-O bağına ait gerilim L1 bileşiğinde COOH grubundaki protonun ayrılmasıyla O atomu üzerinden yapıya –CH₂CH₃ grubu bağlanmıştır ve hidroksil grubuna ait bu pikler gözlenmemektedir (Ek-1). Esterler için C=O grubuna ait titreşim 1740-1750 cm^{-1} aralığında beklenmektedir fakat L1 spektrumunda 1762 cm^{-1} de gözlenmektedir. Bunun sebebi konjugasyon etkisi ile karbonil grubunun daha düşük ya da daha yüksek frekanslara kaymasıdır. L1 bileşiğinde karbonil grubuna bağlı halkalı yapılar bulunmaktadır bu etki IR frekansını artırmaktadır (E. Erdik, 1998). Bu bilgiler önerilen yapıyı desteklemektedir.

2 nolu ligand (L2) için kullanılan kumarin-3-karboksilik asitin spektrumunda 3056-2781 cm^{-1} aralığında görülen pikler COOH grubundan kaynaklanan –OH gerilme pikidir. Aynı şekilde L1 bileşiğinde olduğu gibi L2 bileşiğinin spektrumunda da karboksil grubundan kaynaklanan titreşimler gözlenmemektedir (Ek-2). L2 bileşiğinde olduğu gibi L1 bileşiğinde de C=O grubuna ait pik konjugasyon etkisi ile 1759 cm^{-1} de gözlenmektedir. Diğer sonuçlarla birlikte bu bilgilerde göz önüne alındığında önerilen yapının desteklendiği düşünülmektedir.

3 nolu ligand (L3) için benzer şekilde kullanılan kumarin-3-karboksilik asitin spektrumunda asitin –OH grubuna ait olan 3056-2781 cm^{-1} aralığında gözlenen pikler L3 spektrumunda gözlenmemektedir (Ek-4). C=O grubuna ait olan titreşimler konjugasyon etkisi ile 1764 cm^{-1} de gözlenmektedir.

Sentezlenen metal komplekslerin FT-IR spektrumları incelediğinde başlangıç maddesi olan kumarin-3-karboksilik asitin IR spektrumundan farklı olarak 460-480 cm^{-1} aralığında görülen M-O pikleri önerilen yapıları doğrular niteliktedir.

1 nolu kompleks için ligand olarak kullanılan kumarin-3-karboksilik asitin spektrumunda 3056-2781 cm^{-1} aralığında görülen pikler COOH grubundan kaynaklanan –OH gerilme pikidir. Ligandın yapısından proton koparak Co^{2+} bağlanmasıyla, -COOH grubuna ait olan titreşimler metal kompleksinin spektrumunda gözlenmemektedir, 3223 cm^{-1} de metal atomuna koordine olduğu düşünülen H_2O dan kaynaklanan geniş bir pik bulunmaktadır (Ek-11). Ligandın spektrumunda görülen 1741 cm^{-1} de –COOH grubundaki C=O bağına ait ve 1683 cm^{-1} ligandın yapısında bulunan diğer C=O bağına ait pikler, metalin bu iki grup üzerinden bağlanması ve C=O bağının zayıflamış olması ile ve daha düşük frekansta 1666 cm^{-1} de bir pik gözlenmiştir (I.Georgieva, 2009) .Burada bir overlap olduğu düşünülmektedir, çünkü her iki grubunda bağları zayıflamıştır ve daha düşük frekanslara kaymıştır bu da olması iki pikin birbiri çakıştığını göstermektedir.1 nolu bileşiğin spektrumunda 475 cm^{-1} de görülen pikin $\nu(\text{Co-O})$ bağına ait olduğu düşünülmektedir. Ligandın spektrumunda bu frekansta pik bulunmamaktadır.

Benzer şekilde 2 nolu kompleks için ligand olarak kullanılan kumarin-3-karboksilik asitin spektrumunda 3056-2781 cm^{-1} aralığında görülen pikler COOH grubundan kaynaklanan –OH gerilme pikidir. Ligandın yapısında bulunan –OH grupları üzerinden protonun kopmasıyla Ni^{2+} in bağlanması sonucunda bu piklerin yerini 3233 cm^{-1} de geniş tek bir pik almıştır ve bu yapıda bağlı bulunan koordine olmuş ve serbest halde bulunan H_2O moleküllerinin varlığını göstermektedir (Ek-12). Yine 1 nolu komplekste olduğu gibi ligandın yapısında bulunan iki adet C=O grubunun metale bağlanması ile bu bağlar zayıflamış, 1741 cm^{-1} ve 1683 cm^{-1} de bulunan pikler daha düşük frekansa kayarak 1666 da tek bir pik olarak gözlenmektedir. Bu durum bize daha düşük frekansa kayan piklerin örtüştüğünü düşündürmektedir. 2 nolu bileşiğin spektrumunda 479 cm^{-1} de görülen pikin $\nu(\text{Ni-O})$ bağına ait olduğu düşünülmektedir.Ligandın spektrumunda bu frekansta pik bulunmamaktadır.

3 nolu kompleksin sentezinde kullanılan kumarin-3-karboksilik asitin spektrumunda 3056-2781 cm^{-1} de görülen COOH grubuna ait –OH gerilmeleri, Cu^{2+} bağlanması ile yerini 3158 cm^{-1} de metale koordine olan H_2O dan kaynaklanan geniş tek bir pike bırakmıştır (Ek-13). Kompleksin C=O bağına ait piki ise 1688 cm^{-1} 'de

gözlenmiştir. Burada aynı şekilde 1 ve 2 nolu bileşiklerde olduğu gibi piklerin çakıştığı düşünülmektedir. 3 nolu bileşiğin spektrumunda 460 cm^{-1} dalga sayısında pikin $\nu(\text{Cu-O})$ bağına ait olduğu literatür bulguları ile desteklenmiştir. Ligandın spektrumunda bu dalga sayılarında pikler bulunmamaktadır.

Çizelge 4.5. Sentezlenen Ligandların FT-IR Spektrum Değerleri

Fonksiyonel Gruplar (cm^{-1})		
Ligand	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{C-O})$
L1	1762	1207
L2	1759	1239-1211
L3	1764	1206

Çizelge 4.6. Sentezlenen Metal Komplekslerinin FT-IR Spektrum Değerleri

Fonksiyonel Gruplar (cm^{-1})			
Kompleks	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{M-O})$
1	3158	1666	475
2	3223	1666	479
3	3233	1688	460

4.1.2. Sentezlenen ligandların NMR sonuçlarının değerlendirilmesi

4.1.2.1. Sentezlenen ligandların $^1\text{H-NMR}$ sonuçlarının değerlendirilmesi

Bileşiklerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları DMSO-d^6 çözücüsü kullanılarak 25°C de alınmıştır. Spektrumlar da verilen proton sayıları hesaplanan integrasyon değerleriyle uyumlu oldukarı belirlenmiştir. 10.5-12 ppm arasında karboksil grubuna ait olan H atomu için bir pik bulunmaması esterleşme tepkimesinin gerçekleştiğinin bir kanıtıdır (Ek-5,Ek-6,Ek-7).

Ligandların H-NMR spektrumunda görülen 7.1- 8.8 ppm arasındaki pikler aromatik halkaya bağlı H' lere aittir. L1 için yapıda bulunan $-\text{CH}_2$ grubuna ait pik 3.8 ppm' de, $-\text{CH}_3$ grubuna ait pik 1.3 ppm'de görülmektedir. L2 için yapıda bulunan $-\text{CH}_2\text{CH}_2$ grubuna ait pikler 1.7-4.2 ppm aralıklarında $-\text{CH}_3$ grubuna ait pik ise 0.9 ppm'de görülmektedir. L3 için yapıda bulunan $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ grubuna ait pikler 1.4-4.2 ppm aralığında $-\text{CH}_3$ grubuna ait pikler 0.9 ppm 'de görülmektedir.

4.1.2.2. Sentezlenen ligandların ^{13}C -NMR sonuçlarının değerlendirilmesi

Bileşiklerin ^{13}C -NMR spektrumları DMSO- d^6 çözücüsü kullanılarak 25°C de alınmıştır. Her üç ligandın yapısında bulunan aromatik halkalara ait C atomlarına ait pikler 116-134 ppm aralıklarında çoklu olarak bulunmaktadır (Ek-8,Ek-9,Ek-10). Ester bileşiklerinde karbonil grubundaki C atomuna ait pik 155-175 ppm aralığında beklenmektedir (Erdik E., 1998). Ligandların spektrumunda 164 ppm de gözlenen pikler beklenen yapının elde edildiğini doğrulamaktadır.Literatürde yer alan bulgularda verileri desteklemektedir (Shaabani A., 2008) .

Çizelge 4.7. Sentezlenen ligandların H-NMR ve C-NMR değerleri

Bileşikler	H-NMR (DMSO,25°C)	C-NMR (DMSO 25°C)
L1	δ 7.1-8.7 (aromatik halka), δ 1.3 (CH_3), δ 3.8 (CH_2)	166 (C=O), 52 (- CH_2),14 (- CH_3) ppm
L2	δ 7.3-8.7 (aromatik halka), δ 0.9 (CH_3) δ 1.7-4.2 (CH_2)	164(C=O)21.9-67 (- CH_2 - CH_2) 10.76(- CH_3) ppm
L3	δ 7.3-8.7 (aromatik halka), δ 0.9 (CH_3) , δ 1.4-4.2 (CH_2)	164 (C=O), 19-63 (- CH_2 - CH_2 - CH_2) 14(- CH_3) ppm

4.1.3. Manyetik Duyarlılık Sonuçlarının İncelenmesi

Yüksek spin oktahedral Co(II) kompleksleri için beklenen etkin manyetik moment değeri 4.3-5.2 B.M. değerleri arasındadır (Gündüz T. 2005). Sentezlenen 1 no'lu metal kompleksi için oda sıcaklığında yapılan manyetik duyarlılık çalışmaları sonucu bulunan değer 4.7 B.M. olarak kaydedilmiştir. Bu sonuç önerdiğimiz yüksek spin oktahedral Co(II) kompleksi için teorikte beklenen d^7 orbital yapısında olduğunu kanıtlar.

Genel olarak oktahedral Ni (II) kompleksleri için beklenen etkin manyetik moment değeri 2.80-3,50 B.M. arasında gözlenmektedir (Gündüz T. 2005). 2 no'lu nikel kompleksi için bulunan etkin manyetik moment değeri 2.86 B.M.'dir. Bulunan

bu değerin teorik sonuçlarla desteklenmesi sentezlenen yapının oktahedral yapıda yüksek spinli olduğunu gösterir.

Oktahedral Cu (II) kompleksleri için beklenen etkin manyetik moment değeri 1.70-2.20 değerleri arasındadır. 3 nolu dimerik yapıdaki Cu(II) kompleksi için bulunan etkin manyetik moment değeri 2.42 BM' dir. Bu değer yapıda bulunan her iki Cu(II) için hesaplanan toplam etkin manyetik moment değeridir. Bir Cu (II) atomu için beklenen değerden daha düşüktür (A. Karaliota, 2000). Bu durum dimerik komplekslerde sıkça rastlanan bir durumdur. Dimerik yapıda iki tek elektrona sahip iki Cu(II) iyonu birbirine metakrilato köprüleriyle bağlıdır ve dolayısıyla metal iyonları birbirine belli bir mesafeye kadar yaklaşmaktadır. Böyle bir durumda antiferromanyetik etki sebebiyle iki metalin elektronları kısmen eşleşmekte ve sonuçta kompleksin manyetik moment değeri hesaplanan değerden küçük çıkmaktadır (Z. Apaydın , 2005).

4.1.4. Termal Kararlılıkların (TG/DTA) Değerlendirilmesi

Elde edilen metal komplekslerinin termal kararlılıkları 30-800 °C sıcaklık aralığında termogravimetrik analiz ile belirlenmiştir. 1 nolu kompleksin termal analiz verileri incelendiğinde üç basamaklı kütle kaybı gözlenmiştir (Ek-17). İlk kütle kaybı % 9.25 değeri ile koordine olmuş iki su molekülüne karşılık gelmektedir (hesaplanan: % 7.61) ve bu kütle kaybı 200 °C civarında gerçekleşmektedir, kumarin-3-karboksilik asit metal komplekslerinde yapıdaki suyu yaklaşık 210 °C de kaybetmektedir (I. Kostova, 2006). % 34.67 'lük kütle kaybı yapıda bulunan organik ligandlardan birinin termal bozunmasına karşılık gelir (hesaplanan: %39.90) . % 41.89'a karşılık gelen son kütle kaybı, 300-400 °C aralığında ikinci organik ligandın termal bozunmasına karşılık gelmektedir. (hesaplanan % 39.90)

2 nolu kompleksin termal bozunma eğrisi incelendiğinde iki basamaklı kütle kaybı gözlenmiştir (Ek-18). İlk kütle kaybı 100-200 °C sıcaklık aralığında koordinasyon küresindeki iki su molekülüne karşılık gelir ve % 8.65'lik kütle kaybı, teorik değer olan % 7.61 değerine yakındır. 300-400 °C aralığında % 76.50 'lik kütle

kaybı yapıda bulunan iki organik ligandın bozunmasına karşılık gelmektedir (hesaplanan % 79.91).

3 nolu kompleksin bozunma eğrisi incelendiğinde iki basamaklı kütle kaybı gözlenmiştir (Ek-19). % 40,04'lük ilk kütle kaybı yapıda bulunan iki organik ligand molekülüne karşılık gelmektedir (hesaplanan: % 39.58). 300-400 °C aralığında gözlenen % 38.76'lık kütle kaybı yapıda bulunan diğer iki organik ligandların termal bozunmasına karşılık gelir ve teorik değer olan % 39.58 oranına oldukça yakındır.

4. 2. UV Etkileşimlerinin İncelenmesi

Sentezlenen komplekslere ait UV-vis spektrumu incelendiğinde 250-350 nm'de arasında gözlenen absorpsiyon bandı aromatik yapıya ait $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ ve yük aktarım geçişlerini göstermektedir, bu geçişlere ait bantlar spektral bölgede 200-700 nm arasında bulunmaktadır. Bu elektron geçişleri için molar absorpsiyon katsayıları 1.6×10^4 - 9.3×10^4 aralığındadır. Yük aktarımından kaynaklanan soğurma bandları çözücüden etkilenir . DMSO kullanılarak alınan spektrumlarda görülen 320 nm'de ki bandın, çözücü asetonyitril olarak değiştirildiğinde 274 nm'de daha şiddetli olarak kaydedilmesi bu elektron geçişlerinin yük aktarım bandı olduğunu ispatlamıştır. 200-400 nm dalgaboyu aralığında yüksek enerjili geçişler gözlenirken, görünür bölgede beklenen absorpsiyon bandlarının gözlenememesi çözeltilerin seyreltik olması nedeniyledir.

1 bileşiği 200-800 nm arasında 2 dakika UV ışığına maruz bırakıldığında 320 nm de gözlenen bandın dalga boyunda ve absorbans şiddetinde bir değişim gözlenmez iken 202 nm de gözlenen band dalga boyunda 18 nm artış ile 220 nm'de gözlenmiştir (batokromik etki), absorbans şiddeti ise 0.53'ten 0.41'e (hipokromik etki) düşmüştür. 4 dakika UV ışığına maruz bırakıldığında ise 320' nm de gözlenen bandın dalga boyunda bir değişim gözlenmezken absorbans değeri 0.81'e çıkmıştır (hiperkromik etki), 220'nm de gözlenen bandın dalga boyu 200 nm'in altına düşmüştür (hipsokromik etki). 6 dakika UV ışığına maruz bırakıldığında ise 320 nm de gözlenen bandın dalga boyu değişmez iken absorbans şiddeti 0.81'den 0.72'e

(hipokromik etki) düşmüştür, 200 nm'nin altındaki dalga boylarına kayan band 203 nm'de gözlenmiştir ve absorbens şiddeti 0.35 olarak belirlenmiştir. (Ek-14).

2 bileşiği 200-800 nm arasında 2 dakika UV ışığına maruz bırakıldığında 297 nm'de gözlenen bandın dalga boyunda ve absorbens şiddetinde bir değişim gözlenmezken, 205 nm'de gözlenen bandın dalga boyu 43 nm'lik artış ile 248 nm'de gözlenmiştir (batokromik etki) ve absorbens şiddetinde belirgin bir değişim gözlenmemiştir. 4 dakika UV ışığına maruz bırakıldığında 297 nm'de gözlenen bandın dalga boyunda bir değişim gözlenmezken absorbens şiddetinde 0.43'den 0.52'e (hiperkromik etki) bir artış gözlenmiştir, 248 nm'de gözlenen bandın dalga boyu ise 6 nm'lik azalma ile (hipsokromik etki) 242 nm'de bulunmaktadır. 6 dakika UV ışığına maruz bırakıldığında 297 nm'deki bandın dalga boyunda bir değişiklik gözlenmez iken absorbens şiddeti 0.52'den 0.47'e (hipokromik etki) düşmüştür, 242 nm'de bulunan bandın dalga boyu ise 8 nm'lik artış ile (batokromik etki) 250 nm'de gözlenirken, absorbens şiddetinde belirgin değişimler gözlenmemiştir (Ek- 15).

3 bileşiği 200-800 nm arasında 2 dakika UV ışığına maruz bırakıldığında 296 nm'de gözlenen bandın dalgaboyunda ve absorbansta önemli bir değişim gözlenmezken, 227 nm'de gözlenen bandın dalga boyu 18 nm'lik azalma ile (hipsokromik etki) 209 nm'de gözlenmiş ve absorbens şiddeti 0.20'den 0.38'e çıkmıştır (hiperkromik etki). 4 dakika UV ışığına maruz bırakıldığında, 296 nm'de gözlenen bandın absorbens şiddetinde 0.73'den 0.77'e (hiperkromik etki) bir artış gözlenmiştir, 209 nm'de bulunan band 10 nm'lik artış ile 219 nm'de (batokromik etki) gözlenmiştir ve absorbens şiddetinde bir değişim gözlenmemiştir. 6 dakika UV ışığına maruz bırakıldığında ise 296 nm'de gözlenen bandın dalga boyu yine değişmezken, absorbens şiddeti 0.84'e yükselmiştir, 219 nm'de gözlenen band ise 13 nm'lik artış ile 232 nm'de (batokromik etki) gözlenmiştir , absorbens şiddeti ise 0.21 e düşmüştür. (Ek-16). Oksokrom grupların varlığı induktif etkiye neden olur ve absorbens şiddetinde değişimler gözlenir.

Komplekslerin 365 nm dalga boyunda 0, 2, 4 ve 6 dakika UV ışığına maruz bırakılıp, UV spektrumları alındığında dalga boylarında önemli değişimler olduğu, dolayısıyla renklerinde de bir değişim olduğu gözlenmiştir. Sonuç olarak, sentezlenen bileşiklerin absorbens şiddetlerindeki değişimlerden dolayı UV

absorplayıcı, dalga boylarındaki değişimlerden dolayı ise fotokromik madde oldukları söylenebilir.

Çizelge 4.8. Sentezlenen Bileşiklerin UV Spektrum Değerleri

Bileşikler	λ (nm)	ϵ_{max} (L.mol ⁻¹ cm ⁻¹)
1	202, 290,320	1.8×10^4
2	205,297,330	1.02×10^4
3	227,296,330	2.7×10^4

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Kumarin-3-karboksilik asit bileşiğinden çıkılarak Fischer esterleşmesi yöntemi ile etil, propil ve bütül esterleri sentezlenmiştir. Esterleşme reaksiyonu bir denge reaksiyonu olduğundan dolayı reaktant olarak kullanılan alkol bileşikleri ortama fazlasıyla eklenmiştir ve bu şekilde dengenin sağa kaydırılması ve ürün veriminin yüksek olması hedeflenmiştir. Elde edilen kumarin türevi ester bileşiklerinin renkleri ve erime noktaları çıkış maddesinden farklıdır. Sentezlenen kumarin türevleri farklı kumarin türevlerinin eldesi için uygun özelliktedirler.

Kumarin-3-karboksilik asit ligandı ile suda ve çoğu organik çözücüde çözünmeyen Co(II), Ni(II) ve Cu(II) metal kompleksleri sentezlenmiştir. Elde edilen kompleksler DMSO içerisinde yavaş yavaş çözünebilmektedirler. Amorf katı olarak elde edilen metal kompleksleri FT-IR, AAS, UV-vis, TG/DTA, manyetik duyarlılık ve elementel analiz yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Sonuçlar literatürler ile desteklenmiş olup tüm spektroskopik verilerin birbiriyle uyum içinde olduğu gözlenmiştir. Elde edilen amorf katı şeklindeki metal kompleksler için yeniden kristallendirme çalışmaları yapılmış fakat bu işlem için uygun bir çözücü bulunamamıştır. Sentezlenen metal komplekslerinin renkleri ligandın renginden farklı ve hepsinin erime noktası 230 °C nin üzerindedir. Ni(II) ve Co(II) kompleksleri ilk kez sentezlenmiştir ve literatürde yer almamaktadır. Elde edilen metal komplekslerinde bağlanma deprotonlanmış oksijen atomu ve karbonil grubuna ait olan oksijen atomu üzerinden gerçekleşmiştir ve kumarin-3-karboksilik asit ligandı iki dişli bir ligant olarak davranmaktadır. Elde edilen kompleksler içerisinde termal kararlılık sıralaması Co(II) > Ni(II) > Cu(II) şeklinde olduğu TG-DTA sonuçlarından yola çıkılarak söylenebilir.

Sentezlenen bileşiklerin 365 nm dalga boyunda 0, 2, 4 ve 6 dakika aralıklarla UV ışığına maruz bırakılıp, UV spektrumları alındığında komplekslerin dalga boyunda maviye kayma (negatif fotokromizm) ve kırmızıya kayma (pozitif fotokromizm) gözlenmiştir, absorbans şiddetinde 4. ve 6. dakikalarda artma (hiperkromik etki) ve azalmalar (hipsokromik etki) olduğu gözlenmiştir. Bu durumda komplekslerin fotokromik ve UV absorplayıcı oldukları söylenebilir. Fotokromik

maddeler aynı zamanda UV absorplayıcı özelliğe sahiptirler ve kozmetik ve tekstil endüstrisi için son derece önemli maddelerdir. Bu maddeler zararlı UV enerjisini moleküler içi transfer (ESIPT) işlemi ile engeller. Bu özellikleri ile güneş gözlüğü yapımında da önemli bir kullanım alanı bulurlar. Kumarin türevleri ve onların metal kompleksleri UV absorplayıcı özelliklerinden dolayı bu sektörlerde kullanım alanına sahiptir. Elde edilen metal kompleksleri bu özelliğe sahip olduklarından dolayı tekstil ve kozmetik endüstrisinde kullanılabilecekleri düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- APAYDIN, Z.,2005. " Metakrilik Asit -Cu(II),Metakrilik Asit -Piridin-Cu(II) ve Metakrilik Asit-Vinilpiridin Cu(II) Komplekslerinin Sentezi Ve Karakterizasyonu" Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,Yüksek Lisans Tezi,67 Sayfa.
- BAŞARAN, İ., 2007, "Yeni Kumarin Crown Eterlerin Sentezi ve Kompleksleşme Sabitlerinin Saptanması ", Doktora Tezi , Balıkesir Üniversitesi,Fen Bilimleri Enstitüsü,119 sayfa
- BARTON H.R. , 1999, Comprehensive Natural Products Chemistry, Volume 2, p 677, Elsevier, Oxford, UK.
- BELEY, M., RABOİN, J.C., KİRSCH, G., 2000." Pyradine-fused coumarins", Tetrahedron Letters, 41 (2000) 1175-1177.
- B.S. CREAVER . 2006. " Synthesis, characterization and antimicrobial activity of a series of substituted coumarin-3-carboxylatosilver(I) complexes". Inorganica Chimica Acta 359 (2006) 3976–3984
- BYE, A., KING, H. K., 1970. " The biosynthesis of 4-hydroxycoumarin and dicoumarol by *Aspergillus fumigatus* Fresenius". Biochemical Journal 117, 237-245.
- CHRİSTİE, R. M. And LUI, C. H., 1999. Studies of flourescent dyes: part 1. Aninvestigation of the electronic spectral properties of substituted coumarins. Dyes and Pigments, 42, 85-93.
- COELHO P. ,2002 Synthesis of Photochromic Dyes Based on Annulated Coumarin Systems,Helvetica chimica acta,vol 85
- ÇETİNKOL T., 2010. Naftilamin Ve Antrakinin Bileşiklerinin Kondensasyonu ,Fe(III), Cr(III), Co(II) Komplekslerinin Sentezi Ve Fotokromik Özelliklerinin İncelenmesi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 87 sayfa.
- DÖNMEZ. M. 2009, Lithokolik Asitlerin Esterleşme Reaksiyonları,Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,Yüksek Lisans Tezi, 67 Sayfa.

- DOĞAN, A. 2009, Sub- ve Süperkritik Alkollerle Endüstriyel Öneme Sahip Bazı Esterlerin Sentezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi. 90 Sayfa.
- DUNİTZ, J.D. 1964. "The Interpretation of Pseudo-Orthorhombic Diffraction Patterns", Acta. Cryst. Vol. 17: 1299-1304
- ERDIK, E., 1993. Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler, Gazi Kitabevi, 2.Baskı, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi, pp:82-385.
- GEORGIËVA I., KOSTOVA I., TRENDAFILOVA N. , RASTOGIC V. AND KIEFER W.,2010, DFT, IR, Raman and NMR study of the coordination ability of coumarin-3-carboxylic acid to Pr(III) , Volume 979 .
- GEORGIËVA I.,TRENDAFILOVA N.,CREAVEN B., WALSH M.,NOBLE A.,McCANN M.,2009, ' Is the C=O frequency shift a reliable indicator of coumarin binding to metal ions through the carbonyl oxygen?', Chemical Physics 365, 69-79.
- GÜNDÜZ , T. , 2005. Koordinasyon Kimyası, Gazi Kitabevi, 3. Baskı, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi, pp:176-203
- GUENTHER , E., 1975, The Essential Oils, Vol.II, D.Von Nostrand Ltd., New York.
- KARALIOTA,A., . 2001. " Synthesis and characterization of a binuclear coumarin-3-carboxylate copper(II) complex" Journal of Inorganic Biochemistry,84,33-37.
- KOSTOVA I. , GEORGI MOMEKOV. 2007. 'New cerium(III) complexes of coumarins e Synthesis, characterization and cytotoxicity evaluation' European Journal of Medicinal Chemistry 43 , 178-188
- KOSTOVA I. , 2001,New metal complexes of 4-methyl-7-hydroxycoumarin sodium salt and their pharmacological activity ELSEVIER FARMaco 707-713
- KOSTOVA I. , MOMEKOV G. , and P. STANCHEVA , 2007 New Samarium(III), Gadolinium(III), and Dysprosium(III) Complexes of Coumarin-3-Carboxylic Acid as Antiproliferative AgentsHindawi Publishing Corporation Metal-Based Drugs Volume 2007, Article ID 15925

- KOSTOVA I. , MOMEKOV G., 2006, Synthesis, characterization and cytotoxicity evaluation of new cerium (III), lanthanum(III) and neodymium(III) Complexes. *Bioorganometallic chemistry*, 21:226-233
- KOZYRA K. A., HELDT J. R., DIEHL H. A., 2002. Electronic energy transfer efficiency of Mixed solutions of the donor-acceptor pairs: Coumarin derivatives- acridinorange. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 152,199-205.
- NEMKOWICH, N. A., REIS, H. AND BAUMANN, W., 1997. Ground and excited state dipole Moments of coumarin laser dye: Investigation by electro-optical absorption and emission methods. *J. Lumin.*, 71,255-263.
- O'KENNEDY, R.; THORNES, R.D. 1997. "Coumarins Biology, Applications and Made of Action", John Wiley & Sons Ltd., England, 1-336
- ROH SOO-GYUN , BAEK SOEB NAM, HONG KYONG-SOO and KIM KYU HWAN, 2004, ' Synthesis and Photophysical Properties of Luminescent Lanthanide Complexes Based on Coumarin-3-carboxylic Acid for Advanced Photonic Applications', *Bull. Korean Chem. Soc.* Vol.25, No:3
- PENG ZHANG, 2007, "Crystal Structure , UV-vis Absorption and Fluorescent Properties of a Novel Coumarin Derivative" . 4244-1591 -8/07/S25.00
- SETHNA, S.M.; SHAH, N.M. 1945. "The Chemistry of Coumarins", *Chemical Reviews*, 36, 1-62.
- SHAABANI, A., 2009. "Coumarin Synthesis via Knoevenagel Condensation Reaction" *J. Iran. Chem. Soc.*, Vol. 6
- SHILLING , W., LONGLAND , R., CRAMPTON , C., 1969 , *Nature*, 221
- LISS., STANINSKI K., GRZYB T., 2008, 'Electrochemiluminescence Study of Europium (III) Complex with Coumarin-3-carboxylic acid', Hindawi publishing, *International journal of photoenergy* , article ID 131702.
- XIANG ZHOU 1, MIAO LI 2, XIAO-BING WANG 1, TAO WANG 2 AND LING-YI KONG. 2010. 'Synthesis of Benzofuran Derivatives via Rearrangement and Their Inhibitory Activity on Acetylcholinesterase' , ISSN 1420-3049.
- XU Q., LIU W., CHEN B., 2001, An Improved Method For The Esterification of Aromatic Acids with Ethanol And Methanol. *Synthetic communications*, 31(14), 2113-2117.

- YAVARI, I., DJAHANIANI, H., NASIRI, F., 2006. 'The Crystal Structure of tert-Butyl Coumarin-3-carboxylate' Journal of the Iranian Chemical Society, Vol. 3, No. 1 : 46-50.
- YAĞ G. 2011, ON ve ONO Tipi Pincer Komplekslerinin Hidrotermal Sentezi ve UV Etkileşimlerinin İncelenmesi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 78 sayfa
- YILDIZ E., BOZKURT G., 2009. Synthesis of Ru(III) and Al(III) Complexes Containing Anthraquinone Moiety and Interactions of the UV Radiations, Asian Journal of Chemistry Vol. 21, No.5, 4047-4053.
- Y. CUI, Q. GAO, H. WANG, L. WANG and Y. XIE, 2011. Diaquabis(2-oxo-2H-chromene-3-carboxylato) copper(II), College of Environmental and Energy Engineering, Beijing University of Technology ISSN 1600-5368
- YU T., YANG S., MENG J., ZHAO Y., ZHANG H., FAN D., HAN X., LIU Z., 2010, "Synthesis, crystal structure and photoluminescence of iridium(III) coumarin complexes", Inorg. Chem., Elsevier, 03882
- V. LEYLA, 2006, Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) Geçiş Metallerinin Bazı N-Baz Karışık Ligantlı Vanilik Asit Komplekslerinin Sentezi, Spektroskopik ve Termik Özellikleri, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 64 sayfa.

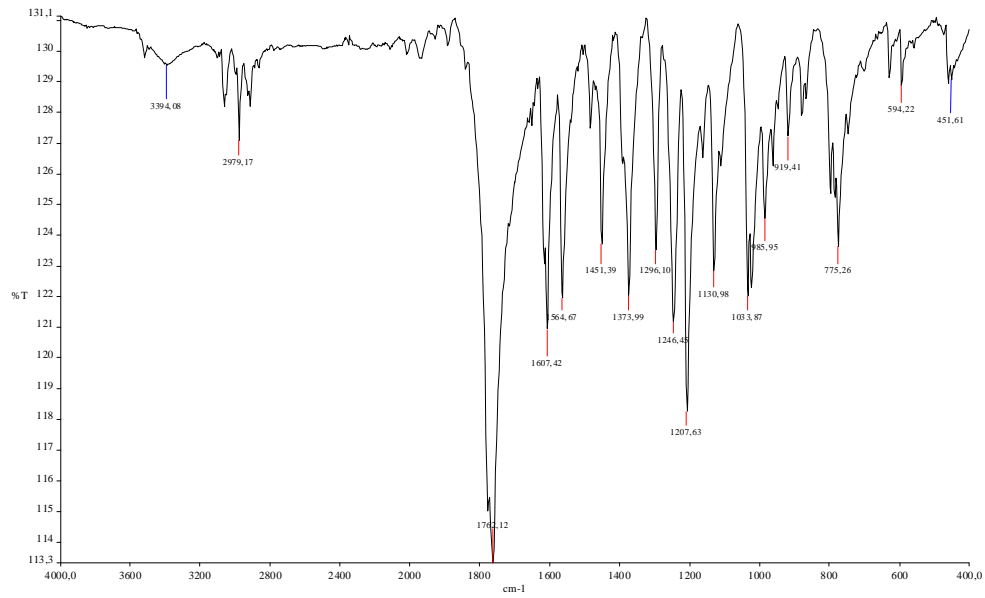
ÖZGEÇMİŞ

15/01/1980 yılında Adana'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Adana'da tamamladı. 1998 İsmail Sefa Özler Anadolu Lisesinden mezun oldu.1998 yılında başladığı Çukurova Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü'nden 2002 yılının Haziran ayında mezun oldu ve aynı yıl Eğitim Fakültesinde Kimya Öğretmenliği Tezsiz Yüksek Lisansa başladı ve 2003 yılında bitirdi. Özel kurumda Kimya Öğretmeni olarak çalışmaktadır.2009 yılında Anorganik Anabilimdalında yüksek lisansa başladı ve 2011 yılında tamamladı. Yüksek lisans sırasında ise Erasmus Staj Hareketliliği Programı ile Almanya'nın Oldenburg şehrinde Carl von Ossietzky Üniversitesinde çalışmalar yaptı.Yabancı dili Almanca ve İngilizcedir.

EKLER

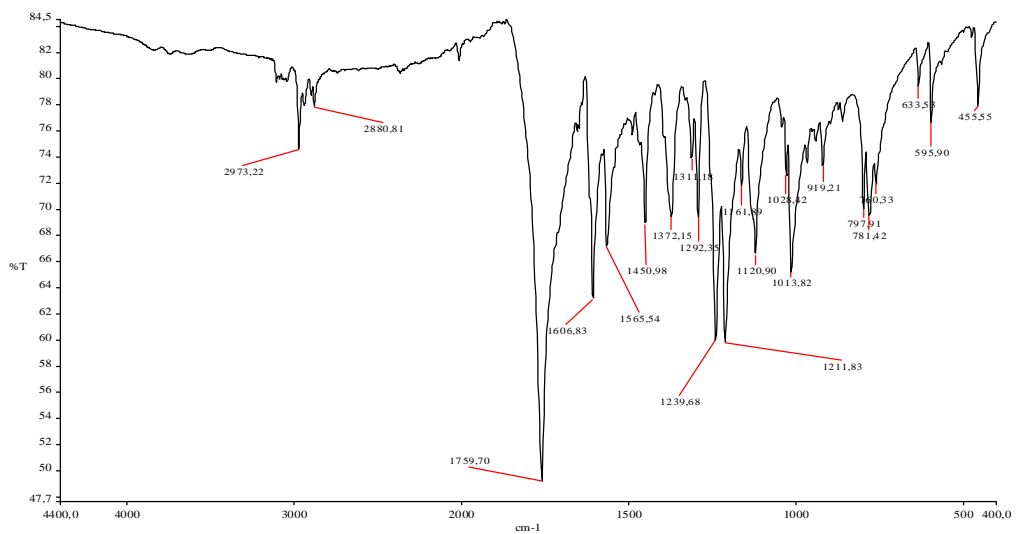
EK 1

L1 Ligandının FT-IR Spektrumu



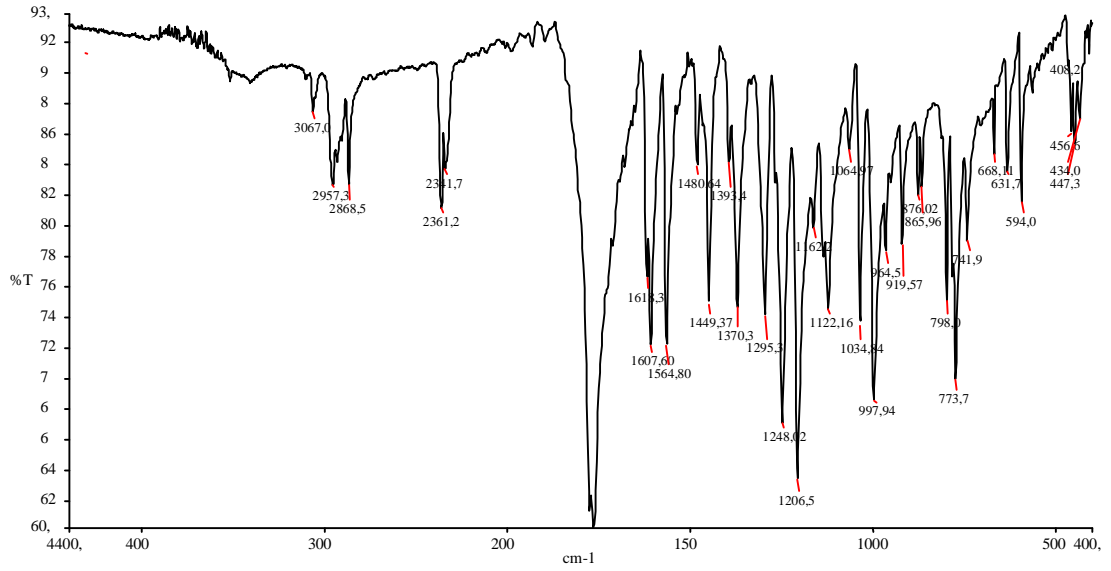
EK 2

L2 Ligandının FT-IR Spektrumu



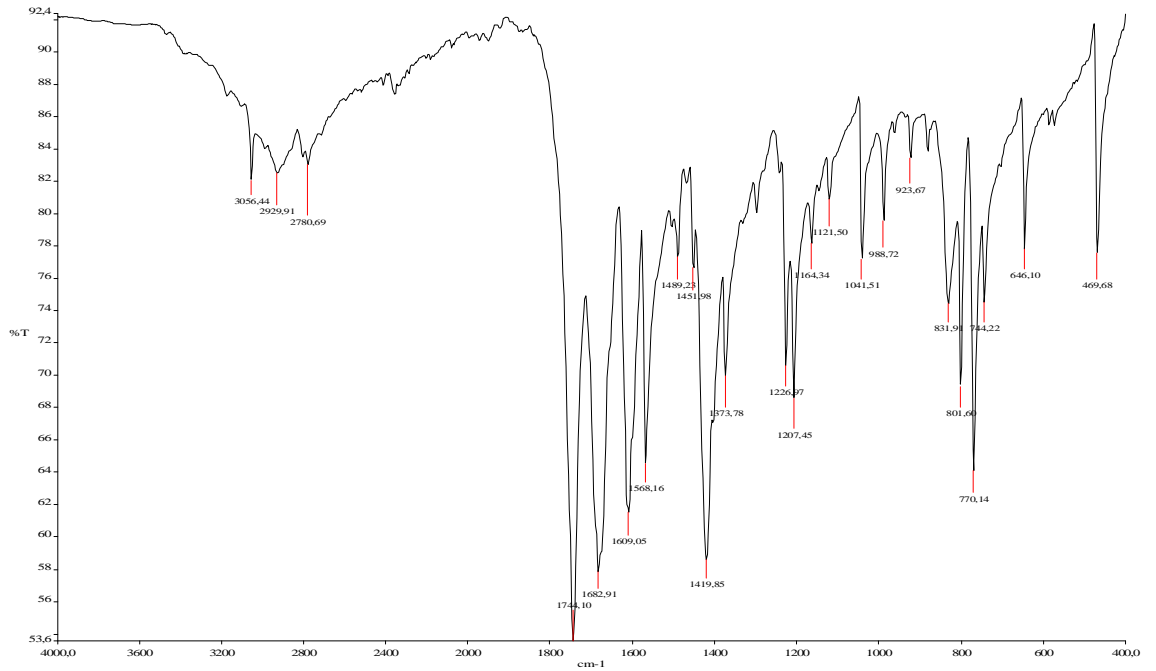
EK 3

L3 Ligandının FT-IR Spektrumu



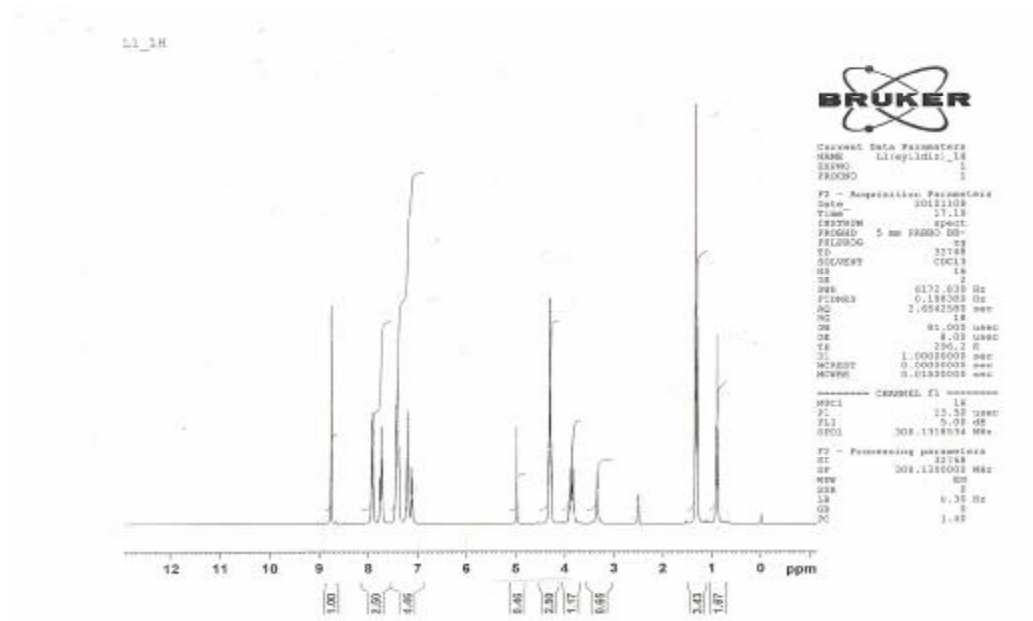
EK 4

Kumarin-3-karboksilik asit ligandının FT-IR Spektrumu



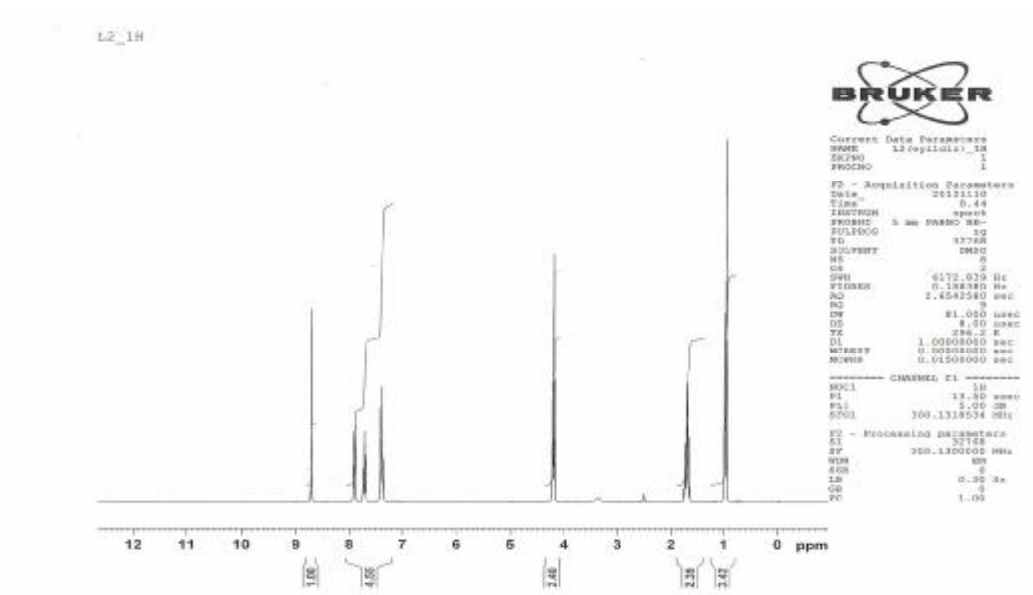
EK 5

L1 Ligandının $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



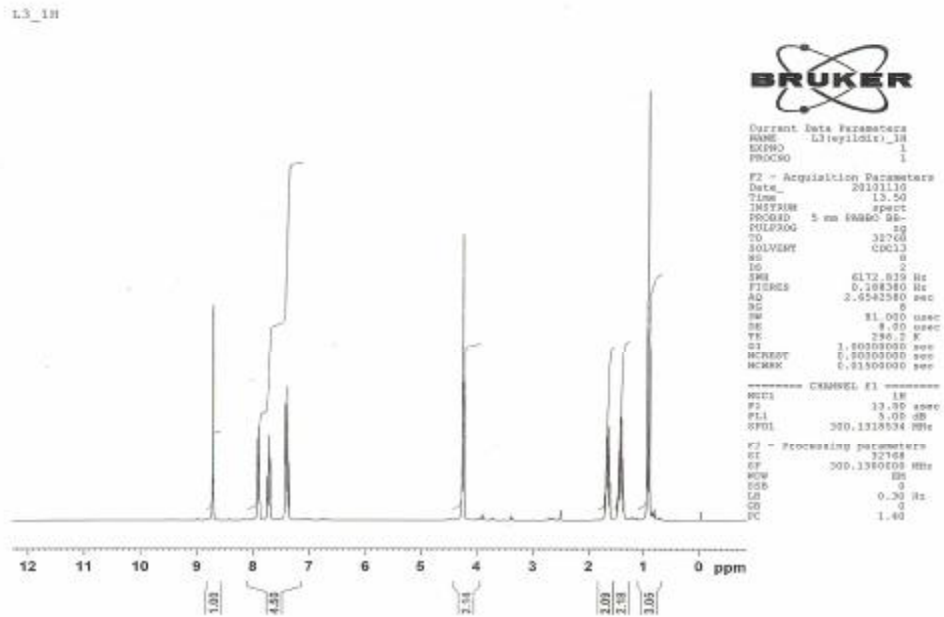
EK 6

L2 Ligandının $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



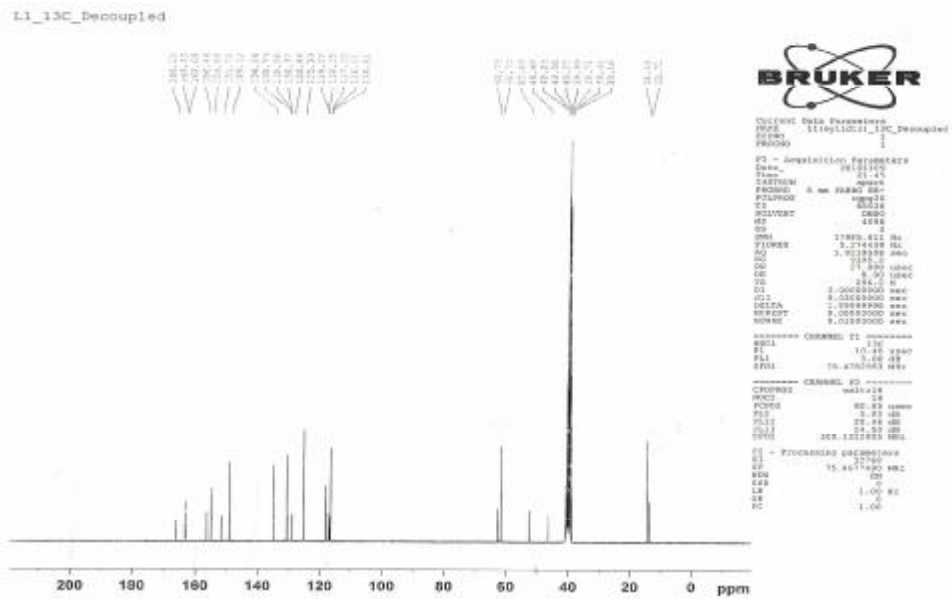
EK7

L3 Ligandının ¹H-NMR Spektrumu



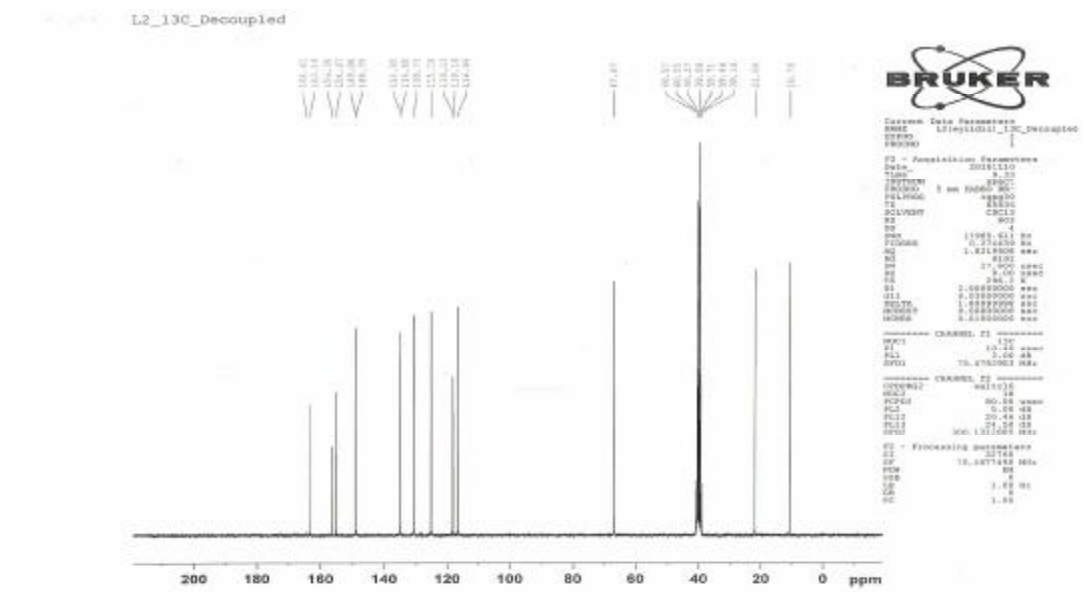
EK 8

L1 Ligandının ¹³C-NMR Spektrumu



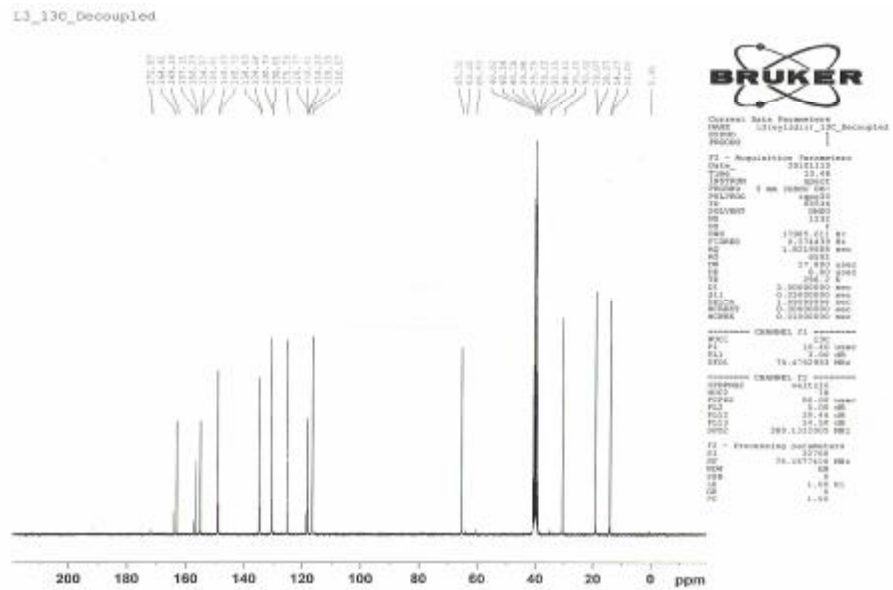
EK 9

L2 Ligandının ¹³C-NMR Spektrumu



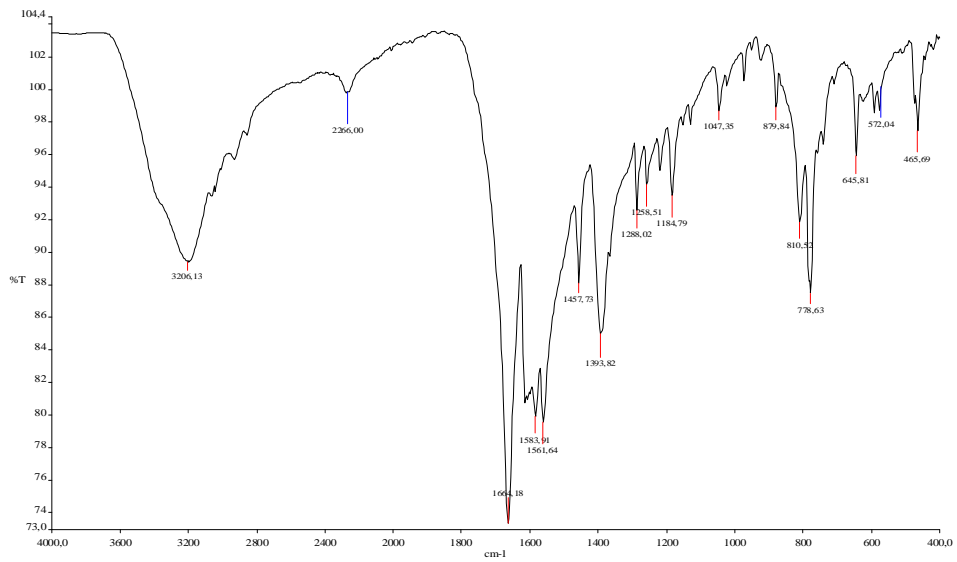
EK 10

L3 Ligandının ¹³C-NMR Spektrumu



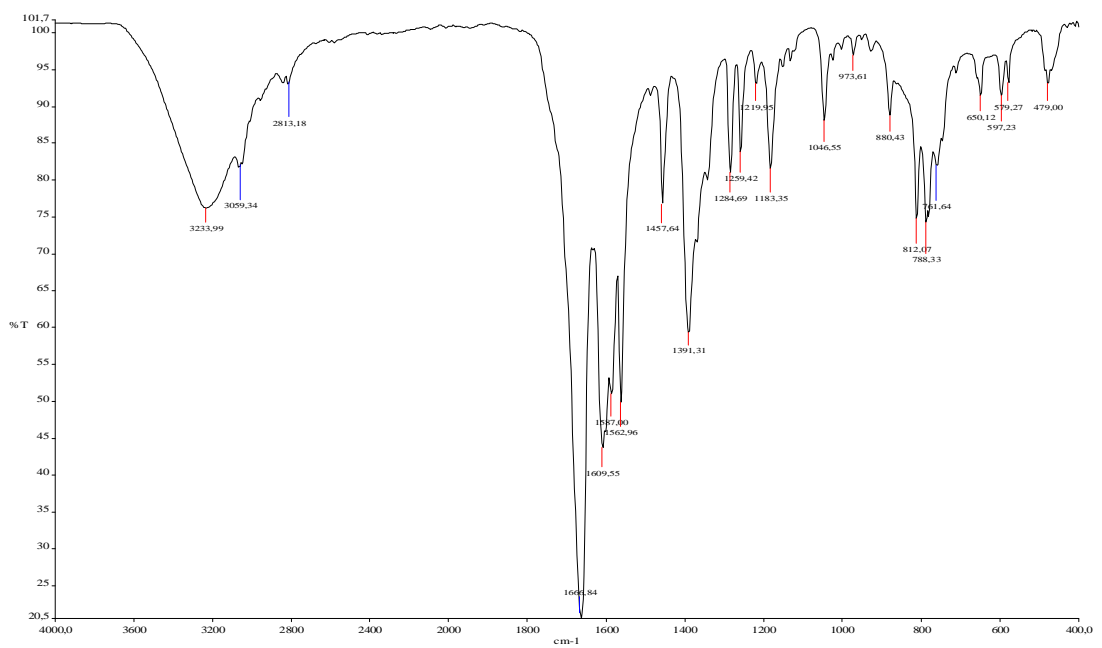
EK 11

1 Kompleksinin FT-IR Spektrumu



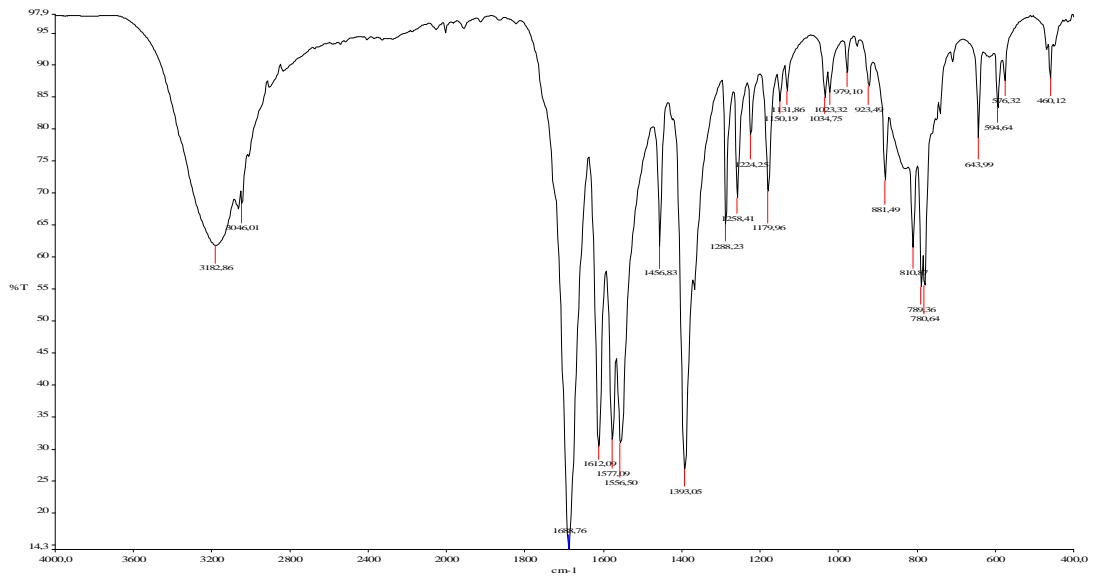
EK 12

2 Kompleksinin FT-IR Spektrumu



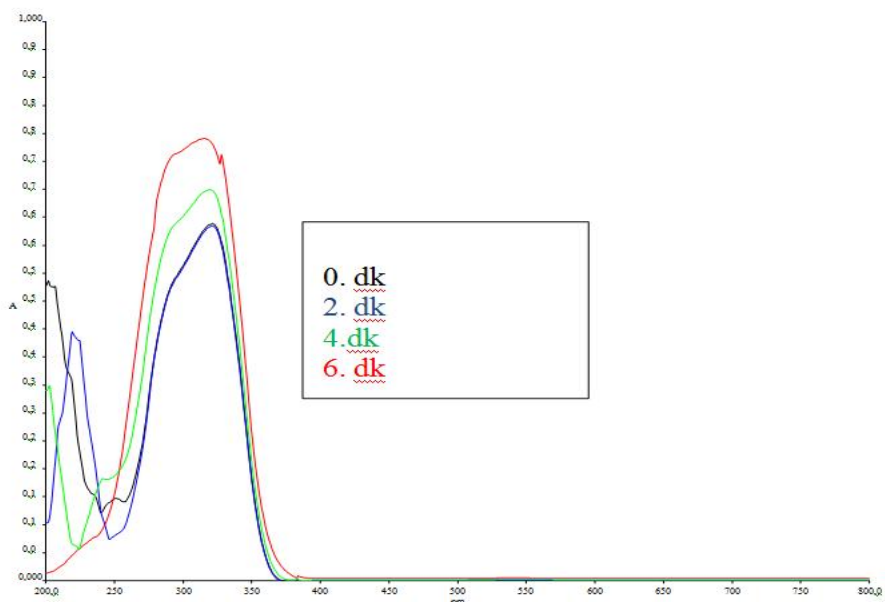
EK 13

3 Kompleksinin FT-IR Spektrumu



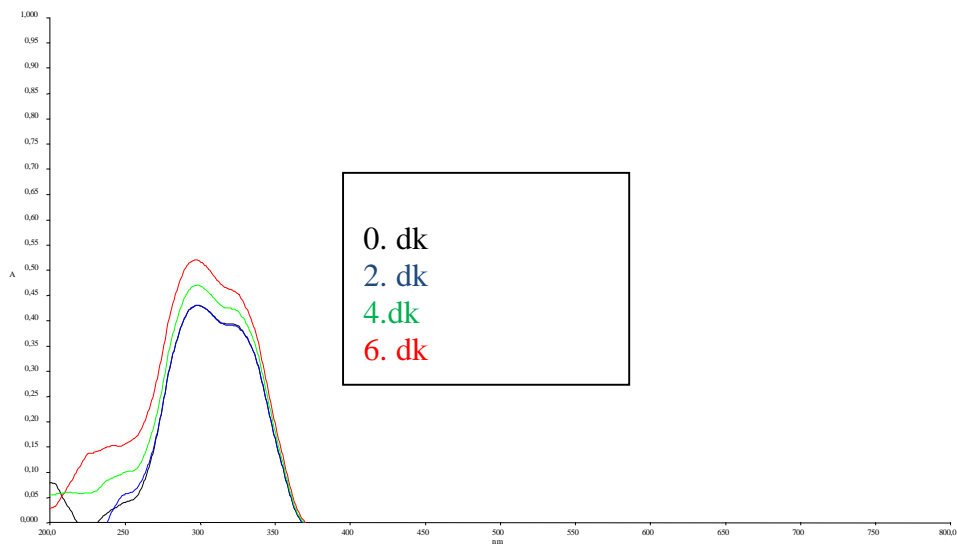
EK 14

1 Kompleksinin UV Spektrumu



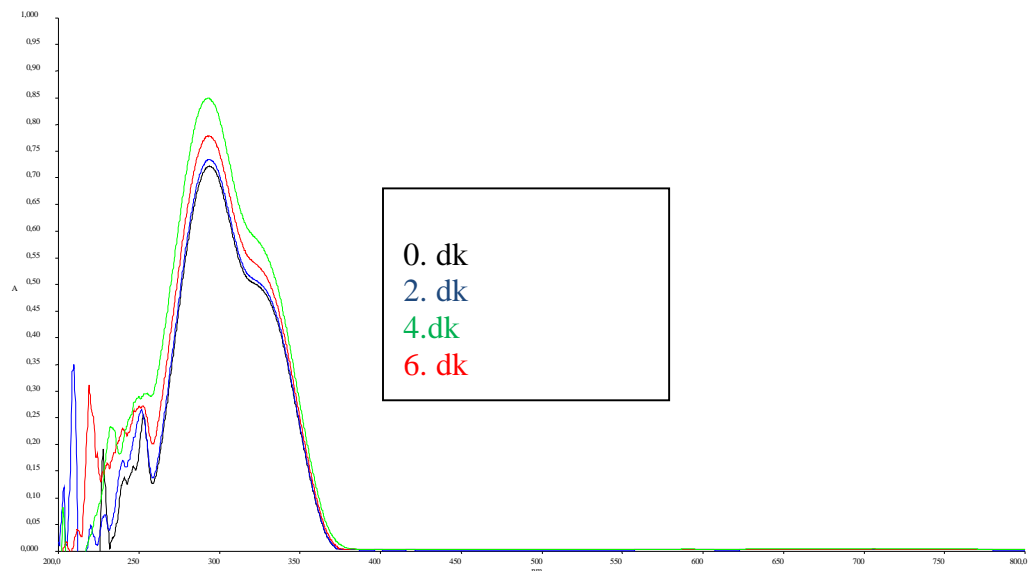
EK 15

2 Kompleksinin UV Spektrumu



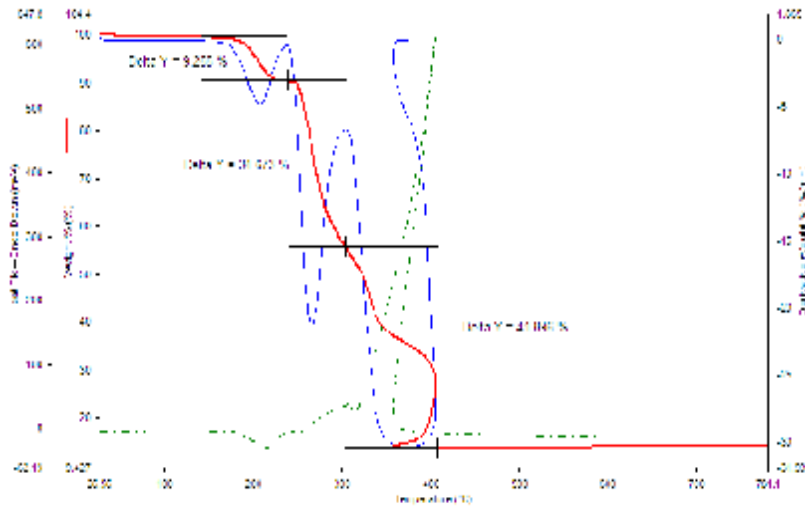
EK 16

3 Kompleksinin UV Spektrumu



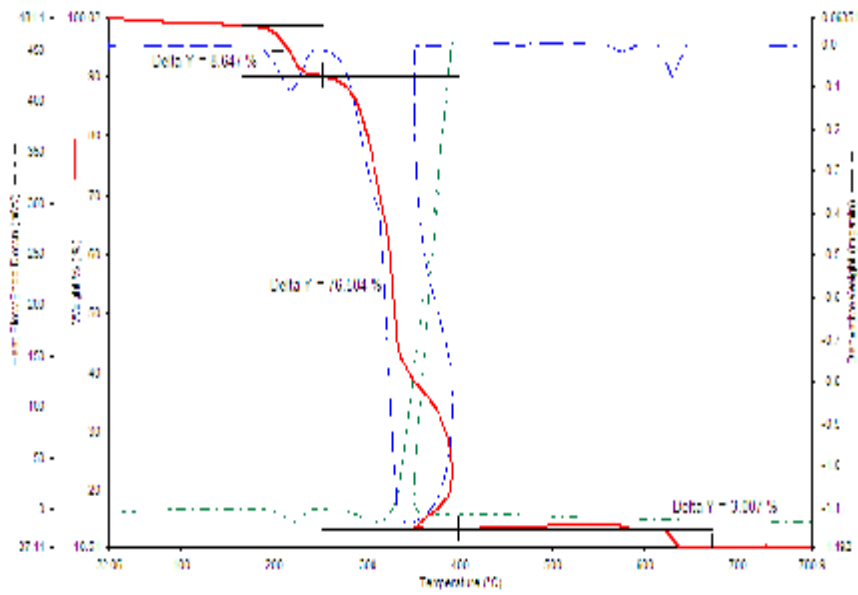
EK 17

1 Kompleksinin TG/ DTA Eğrisi



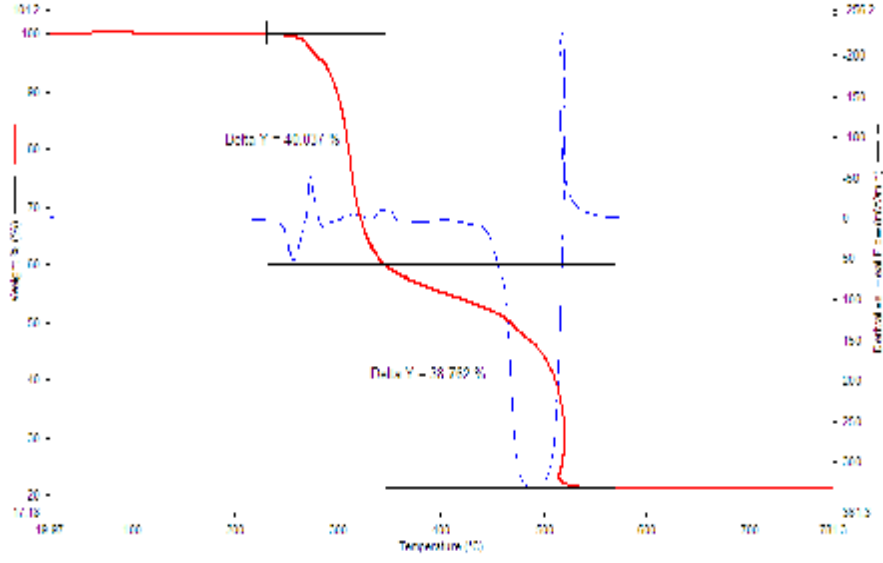
EK 18

2 Kompleksinin TG/ DTA Eğrisi



EK 19

3 Kompleksinin TG/ DTA Eğrisi



EK 20

1 Kompleksinin Asetonitril İçerisindeki UV Spekturumu

